

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán

Esta cópia corresponde a versão
corrigida da Tese depositada
pelo Sr. Edgardo A. Gómez P. no
dia 27/4/87.

Nelson Durán

ANEX
12/12
PROTEGIDO

CONTRIBUIÇÃO A FOTOQUÍMICA DE
CELULOSE: APLICAÇÃO A HIDRÓLI-
SE ENZIMÁTICA E CRESCIMENTO FUN-
GICA

Edgardo A. Gómez P.
Tese de Doutorado

Campinas
1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

...e ainda que tivesse o dom de profecia
e conhecesse todos os mistérios e todos os
segredos da ciência, e não tivesse amor, na-
da seria...

Apóstolo Paulo

A Anita, minha ajuda idónea na alegria e na tristeza, na saúde e na doença, e ao Gustavo, a nossa alegria, com o meu amor.

Aos meus pais, Alfonso e Noelia, por sempre terem acreditado em mim.

AGRADECIMENTOS

- Ao prof. Dr. Nelson Durán pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.
- Ao prof. Dr. Fernando Galembeck pelas facilidades prestadas na determinação de viscosidades e espectroscopia infravermelho.
- Ao prof. Dr. Paulo Moran por permitir o uso dos seus programas de computação, e pelas valiosas discussões dos dados de termogravimetria.
- Ao prof. Dr. Jaime Baeza pela análise de aminoácidos.
- Ao prof. Dr. Victoriano Campos pelo ensino das técnicas de cultura de fungos.
- A Cássia pelos TC
- Ao Everaldo pelos desenhos
- Ao CNPq, CAPES, FAPESP e a UNICAMP, pelas bolsas concedidas
- A Alexandra, André e Clarinha, pelas correções do português
- Aos meus colegas do laboratório pelas valiosas discussões e comentários.

INDICE

Resumo

Abstract.

Capítulo I - Introdução

1.1	Considerações Gerais	1
1.2	Utilização da Biomassa no Passado	1
1.3	Utilização Atual da Biomassa	3
1.4	Utilização da Biomassa no Futuro	4
1.5	Produção da Biomassa	5
2	Composição da Biomassa	6
2.1	Considerações Gerais	6
3	Estrutura da Biomassa	8
3.1	Estrutura da Celulose	8
3.1.1	Estrutura Química e Molecular da Celulose	8
3.1.2	Estrutura e Morfologia das Fibras de Celulose	12
3.1.3	Estrutura das Fibras da Parede Celular	15
3.1.4	Morfologia das Fibras de Celulose	16
3.1.5	Teor de Água da Fibra	19
3.1.6	Estrutura Molecular e Cristalina da Celulose	19
4.1	Estrutura da Lignina	21
4.2	Composição e estrutura da hemicelulose	23
5	Fotoquímica de Celulose	25
5.1	Grupos cromóforos Intrínsecos e Extrínsecos	25
5.2	Efeito do Comprimento de Onda	26
5.3	Efeito da Umidade	28
5.4	Efeito de Impurezas (sensibilizadores)	29
5.5	Efeito da Morfologia	32
5.6	Efeito do Oxigênio	34
5.7	Efeito da Lignina	35
5.8	Mecanismos de Degradação Fotoquímica	35
6	Espectroscopia Infravermelho de Celulose	40
7	Termogravimetria de Celulose	44
	Objetivos	47

Capítulo II - Resultados e Discussão

1	Viscosidade de Metilcelulose	49
2	Viscosidade de Celulose	50
3	Espectroscopia Infravermelho de Celulose	55
3.1	Cristalinidade de Celulose	57
4	Termogravimetria de celulose	63
4.1	Cinética de Degradação Térmica	69

Capítulo III - Aplicações

1	Hidrólise Enzimática de Celulose	81
2	Rendimento Quântico de Hidrólise	81
3	Análise Termogravimétrica de Papel Whatman Nº 1	85
4	Produção de Proteínas Unicelulares	96
	Conclusões	101

Capítulo IV - Parte Experimental

1	Materiais	104
2	Equipamentos	105

Capítulo V - Apêndice I

109

1 Fotoquímica	110
2 Natureza da Luz	110
3 Leis Básicas da Fotoquímica	113
4 Rendimento Quântico Primário	113
5 Processos Fotoquímicos	114
6 Estados Eletronicamente Excitados	114
7 Emissão	116
8 Processos não Radiativos	116
Capítulo VI - Apêndice II	118
1 Cinética de Termogravimetria Dinâmica	119
2 Aproximação de Droido e Williams	121
3 Método de Aplainamento	123
Capítulo VII Referências	125
Capítulo VIII Participação em congressos e publicações	132

RESUMO

Estudou-se a influência da irradiação uv-visível a baixas fluências de irradiação (menores que 200 kJ/m^2), com luz de $\lambda > 254 \text{ nm}$ e $\lambda > 300 \text{ nm}$, na celulose. Encontrou-se que esta irradiação provoca modificações na estrutura cristalina da celulose, especialmente quando a irradiação se realiza a $\lambda > 300 \text{ nm}$ na presença do sensibilizador DG-1. Estas transformações são no sentido de diminuir a cristalinidade da amostra original (celulose tipo I) e/ou geração de celulose tipo II.

Realizou-se o estudo da pirólise das amostras pré-tratadas fotoquimicamente. Os resultados mostram que o melhor método de análise foi a aproximação de Broido e Williams. Os valores da energia de ativação aparente no processo de pirólise para celulose são menores quando as amostras são irradiadas na presença do sensibilizador DG-1. Para papel filtro Whatman Nº 1, os menores valores da energia de ativação aparente ocorreram com a amostra irradiada a $\lambda > 300 \text{ nm}$ na presença do sensibilizador DG-1.

O papel filtro Whatman Nº1 pré-tratado fotoquimicamente utilizou-se também no estudo da hidrólise enzimática. Observou-se que o maior teor de glicose se obtém quando as amostras são irradiadas a $\lambda > 300 \text{ nm}$ em presença do sensibilizador DG-1. Quando foi feito o crescimento fungal nestas amostras, observou-se que a maior massa miscelar se obtém para as amostras irradiadas a $\lambda > 254 \text{ nm}$.

ABSTRACT

We have studied the influence of the uv-visible irradiation at low fluences (lower than 200 kJ/m^2), with light of $\lambda \geq 254 \text{ nm}$ and $\lambda \geq 300 \text{ nm}$. We found that this irradiation causes modifications in the cellulose structure, especially when the irradiation takes place at $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ in the presence of DG-I sensitizer. This transformation is a reduction of the original cristallinity of the sample (cellulose type I) and/or cellulose type II generation.

We studied the pyrolysis of the photochemically pretreated samples. The results show that the better method of analysis was the Broido and Williams approximation. The values of the apparent activation energy for α -cellulose are lower for the samples irradiated with the DG-I sensitizer. For the filter paper Whatman N°1, the lower values of the apparent activation energy occurred for the sample irradiated with $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ in the presence of the DG-I sensitizer.

The filter paper Whatman N°1 photochemically pretreated was used for the enzymatic hydrolysis study. It was observed that the higher content of glucose is obtained for the samples irradiated with light of $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ in the presence of DG-I sensitizer. When a fungal growth was produced in microcristalline cellulose, it was observed that the higher micelar weight is obtained for the samples irradiated at $\lambda \geq 254 \text{ nm}$.

INTRODUÇÃO

1.1 -- CONSIDERAÇÕES GERAIS:--

Chama-se biomassa ao material produzido por plantas tanto marinhas como terrestres.

1.2 -- UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA NO PASSADO:--

A biomassa tem sido utilizada desde a antiguidade para a obtenção de produtos químicos através de extração, fermentação e pirólise [1]. Sua utilização diminuiu com o advento da era do petróleo.

A partir de 1973 com o aumento de preço do petróleo no mercado internacional e a tomada de consciência da limitação das reservas naturais deste, aumentou o interesse na utilização da biomassa como fonte de insumos principalmente para a indústria química [2,3].

Tem-se dito que até o fim do século XX o petróleo continuará sendo o líder como fonte de matéria prima para a indústria química, depois o carvão e posteriormente os hidrocarbonetos de óleo de xisto e areias betuminosas terão importância crescente. Estes recursos fósseis são mais caros de processar que o petróleo e também são finitos, assim, produtos químicos a partir da biomassa, a precursora dos combustíveis fósseis, e nossa única fonte renovável de carbono também terão grande importância [3].

Os exudados resinosos de algumas árvores proporcionaram a matéria prima na indústria naval. Primeiro utilizados para alcatroamento de cordas e calafetamento de juntas em embarcações de

madeira. Posteriormente estes exudados crus foram destilados para a obtenção de terebintina e rosina, os quais tem uma grande variedade de aplicações industriais [4]. Extrato do centro da madeira de algumas madeiras duras e casca de várias espécies de árvores proporcionam taninos, produtos importantes no curtimento do couro [5].

A fermentação é tão antiga como o homem e a produção de etanol para bebidas por este método é ainda hoje a principal industria [6]. No entanto a produção industrial de etanol por fermentação tem sido deslocada pela hidratação de etileno [1]. Plantas comerciais de hidrólise de madeira que produziam glicose para fermentação operaram nos Estados Unidos durante a I Guerra Mundial e na Alemanha durante a II Guerra Mundial. É de destacar a produção de etanol a partir de hidrólise ácida de cana de açúcar no Brasil. Outros produtos produzidos por fermentação tem sido glicerol, butanol, acetona, isopropanol, ácido láctico, ácido acético, ácido oxálico, ácido cítrico, etc. [1].

Não se deve esquecer a combustão direta nem a pirólise para produção de carvão, talvez o primeiro processo químico utilizado pelo homem. Sabe-se que a destilação destrutiva foi praticada pelos antigos chineses. Os egípcios, gregos e romanos faziam carvão vegetal por carbonização de madeira [7].

A meados do século XIX o carvão vegetal era utilizado para guardar carnes, fabricação de tintas para impressão, tinta preta e medicina [7].

O gás produzido na carbonização da madeira pode ser usado como combustível de baixo teor calorífico, e foi ocasionalmente utilizado durante a II Guerra Mundial em motores de combustão interna quando a gasolina era de difícil acesso [1].

1.3 - UTILIZAÇÃO ATUAL DA BIOMASSA,-

Atualmente se produzem aproximadamente 140 mil toneladas de ácidos orgânicos e aminoácidos por fermentação de açúcares ou grãos [1]. Os açúcares encontrados no licor sulfito podem ser fermentados para produzir etanol. Por oxidação alcalina em condições médias, do sulfonato de lignina pode-se obter vanilina, para aplicações como saborizante e aromatizante. Também pode-se obter dimetilsulfeto, dimetilsulfóxido e dimetilsulfona a partir do licor negro do processo kraft. O licor do polpamento alcalino converte os ácidos graxos e ácidos resinosos em sabões que podem ser extraídos do licor negro concentrado e acidificado para produzir óleos pesados crus. A partir da extração ou destilação a vapor de tocos de pinheiro se obtém resina e terebintina [1]

A hidrólise de madeira na produção de glicose ainda é utilizada na União Soviética, onde existiam ao redor de 40 plantas em operação na década do 70 [8]. O tratamento com ácidos em condições fortes libera pentoses produzidas a partir de resíduos agrícolas como sabugo de milho, casca de aveia ou bagaço de cana de açúcar, que por sua vez podem gerar furfural [1].

Ácidos fenólicos extraídos da casca de vários tipos de coníferas se usam como dilatadores para resinas adesivas sintéticas, e ceras extraídas da casca do pinheiro se podem utilizar para as aplicações comuns de ceras. A partir de látices secretados pela casca de algumas espécies de árvores se podem obter borrachas, e da semente de algumas plantas se extraem óleos vegetais [1].

A tabela 1 apresenta algumas aplicações comerciais da madeira [9].

1.4 - UTILIZAÇÃO DA BIONASSA NO FUTURO:-

A utilização em grande escala da biomassa como fonte alternativa de energia ou insumos químicos vai depender principalmente de uma melhora sensível dos processos pesquisados até agora. Na indústria da fermentação, produção de proteínas unicelulares, etc.

Tabela I. Produtos químicos derivados da madeira.

<u>Produto</u>	<u>Exemplos de uso</u>
Celulose (polpa)	Produção de papel
ésteres de celulose e	Rayon, celofane, fibras, folhas
Celulose regenerada	Filmes
ésteres de celulose	Aditivos para alimentos, colas para papéis de parede
Lignina Alcalina	Aditivo em resinas sintéticas
Lignina Sulfonato	Agentes coletizantes, dispersantes, aglutinantes
óleos pesados	Solventes, matéria prima para lacas e resinas sintéticas
óleo de Terebintina	Solvente, matéria prima para síntese
óleo resina de pinheiro	Matéria prima para lacas e tintas
Etanol	Solvente, matéria prima para síntese, aditivo para combustíveis líquidos
Furfural	Solventes, matéria prima química
Proteínas da forragem	Alimentação animal
Leveduras	Alimentos
Sorbitol	Aditivo para medicamentos
Xilitol	Adoçante para diabéticos
Vanilina	Saborizante, aromatizante, protetor

continuação da tabela I

	solar
Dimetilsulfeto	Solvente
Dimetilsulfóxido	Solvente
Extratos de cascas	Agentes de cortume, colas
Carvão vegetal	Carvão ativado

vai depender principalmente na descoberta de microorganismos mais eficientes na degradação da biomassa e/ou barateamento dos custos dos pré-tratamentos pesquisados até hoje. Sem dúvida que as flutuações do preço do petróleo e o esgotamento das reservas deste e do carvão, além do aumento do consumo mundial da energia, vão destacar cada vez mais a importância da utilização desta biomassa com fins de obtenção de combustíveis e de matéria prima para a indústria química.

1.5 - PRODUÇÃO DA BIOMASSA:-

Uma estimativa de produção mundial de biomassa foi de 155×10^9 ton/ano, das quais 65% ou 100×10^9 ton/ano são produzidas na terra e o resto no oceano [10].

Outra estimativa sugere que a produção total de biomassa é 233×10^9 ton/ano das quais 155×10^9 se produzem na terra [11].

Um estudo mais completo, considerando fotossíntese por plantas e algas marinhas, ação de bactérias, etc., mostra que a massa de material orgânico é da ordem de 200×10^9 ton/ano [12].

Por último uma estimativa mais recente, sugere que o peso da matéria orgânica produzido por fotossíntese é de 164×10^9 ton/ano, dos quais dois terços são produzidos na terra [13].

Destas estimativas pode-se ver que teoricamente existem $1-2 \times 10^6$ ton/ano de biomassa susceptíveis de serem utilizadas em uma grande variedade de processos químicos ou como fonte de energia.

2 - COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA:~

2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS:~

As plantas estão constituídas de células individuais, cada uma das quais formam a parede celular que juntas servem para definir a morfologia da planta, proporcionando seu suporte estrutural, e controlando a passagem de água e nutrientes. A formação, organização e propriedades destas paredes celulares são bastante complexas [14]. Elas consistem principalmente de polisacarídeos, dos quais a celulose é a mais abundante, e no caso de plantas lenhosas contém um outro componente importante, a lignina. Esta parede celular pode chegar a constituir 95% da planta.

A celulose, o principal componente da biomassa, alcança aproximadamente 50% da biomassa. Esta é uma longa cadeia polimérica de β -D-glucosa na forma piranosídica, unida por ligações β -1,4. (fig. 1).

Também existem hidratos de carbono não estruturais como o amido e a sacarose.

Um outro polisacarídeo importante com função estrutural é a hemicelulose, formada principalmente por açúcares de 5 e 6 átomos de carbono, alcançando aproximadamente 25% da biomassa.

O terceiro componente importante da biomassa é a lignina (fig. 2). A lignina alcança o 25% restante. Esta serve como cimento entre as fibras de madeira, como agente reforçante entre as

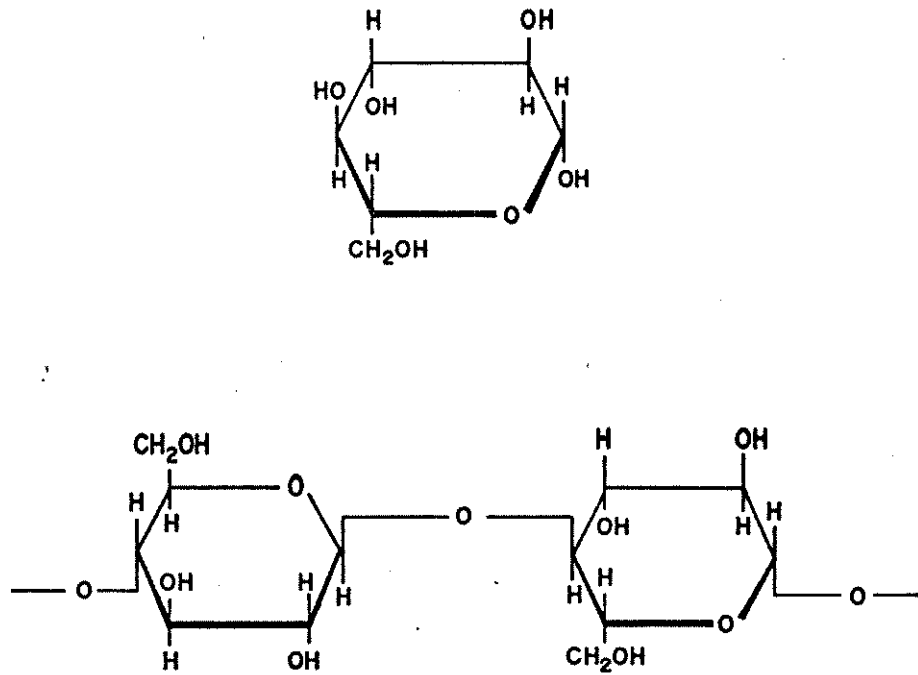


Figura 1: Estrutura de α -D-glicose e celulose [1].

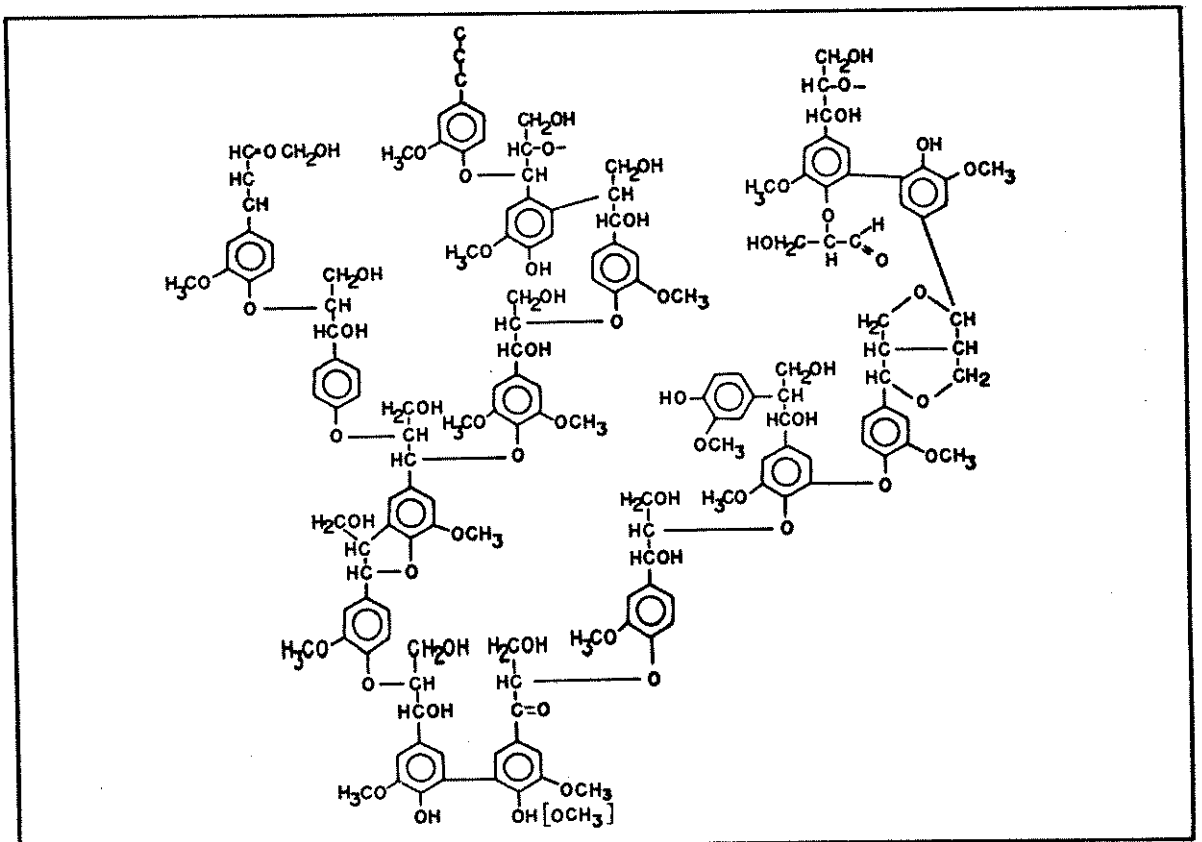


Figura 2. Modelo de estrutura da lignina [1].

fibras e como uma barreira natural à degradação enzimática da parede celular provocada por microorganismos. A tabela II apresenta a composição de vários tipos de biomassa.

Neste ponto é necessário esclarecer os conceitos de madeiras duras e madeiras moles.

Madeiras moles são as madeiras de árvores com agulhas (p. ex. pinheiros) ou folhas escamiformes (p. ex. cedros), que com algumas exceções não perdem as folhas anualmente. A lignina destas madeiras se caracteriza pelo baixo teor de grupos metoxila, indicando que seu componente principal é o grupo gualacila (veja pag.21).

As madeiras duras são árvores com sementes largas e que caem ao final de cada estação de crescimento. Em geral a maior parte das madeiras duras são mais densas que as madeiras moles [15]. A lignina destas madeiras possuem alto teor de grupos metoxila devido ao seus constituintes principais serem os grupos síringila e gualacila.

3 - ESTRUTURA DA BIOMASSA:-

3.1 - ESTRUTURA DA CELULOSE:-

3.1.1 - ESTRUTURA QUÍMICA E MOLECULAR DA CELULOSE:-

Como foi citado anteriormente (pag. 7), a celulose é um homopolímero linear de D-glicose, de alto peso molecular [16]. A tabela III apresenta alguns materiais celulósicos e seus graus de polimerização.

Tabela II. Composição de varios tipos de biomassa (% peso seco) [15].

Material	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
Algas	20-40	20-50	-	-
Algodão	80-95	5-20	-	-
Rambú	25-40	25-50	10-30	-
Madeiras				
Amazônicas	48	22	26	6,4
Teka (India)	34	17	30	15
Duras	45 ± 2	30 ± 5	20 ± 4	5 ± 3
Moles	42 ± 2	27 ± 2	28 ± 3	3 ± 2
Resíduos				
Esterco animal	18	-	-	-
Espiga de milho	41	36	6	14
Talo de milho	29	28	3,1	-
Palha de trigo	40	29	14	-
Papel jornal	40-55	25-40	18-30	-
Polpa química	60-80	20-30	2-10	-

Da tabela III podemos dizer que a celulose nativa tem um peso molecular ao redor de 1.5 milhão g/mol. Nestas moléculas de celulose se unem até 10.000 unidades de β -anidroglicose. Como o comprimento da unidade de anidroglicose é 0.515 nm, o comprimento total da molécula de celulose é aproximadamente 5 μ m.

Tabela III. Peso molecular e grau de polimerização de algumas celulosas [17].

Fonte de celulose	Peso molecular	Grau de polimerização
Celulose nativa	600.000-1.500.000	3.500-10.000
Algodão purificado	80.000-500.000	500-3.000
Polpa de madeira	80.000-340.000	500-2.100
Fios de rayon	57.000-73.000	

Na molécula da celulose, as unidades anidroglicose (ou celobiosse) adotam a configuração cadeira com os grupos hidroxila na posição equatorial e os átomos de hidrogênio na posição axial, conforme figura 3. Cada unidade cadeira girada 180° em torno do eixo principal, produz uma configuração linear não tensionada e com um mínimo de impedimento estérico [18]. A união glicosídica atua como grupo funcional, e assim junto com os grupos hidroxila determinam as propriedades químicas da celulose. Todas as reações químicas importantes ocorrem nestas posições.

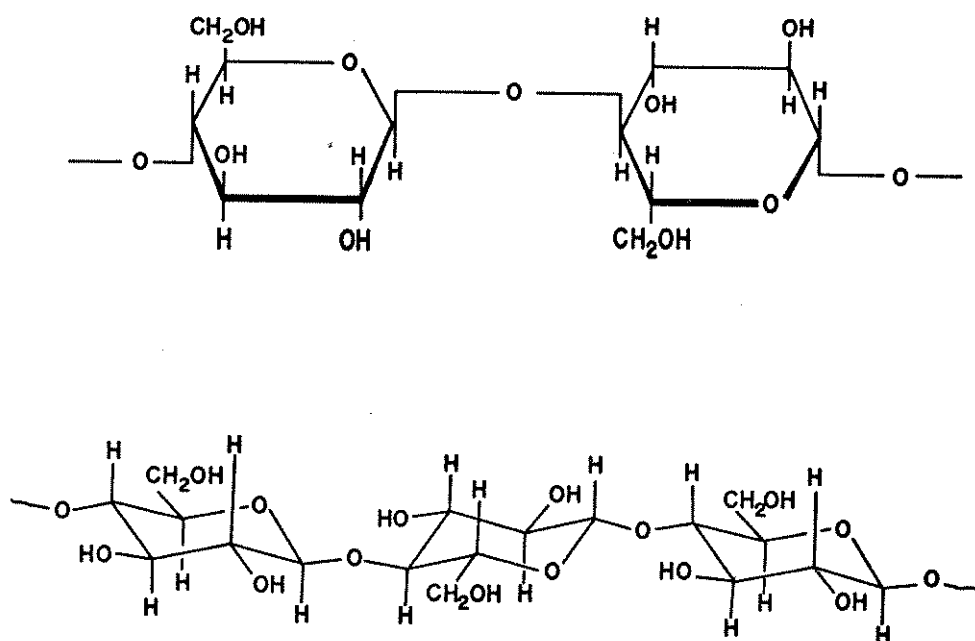


Figura 3. Conformação das unidades celobiose na celulose.

As moléculas de celulose formam uma fibra, produzindo um feixe comprido de moléculas, as quais se estabilizam lateralmente por ligações ponte de hidrogênio entre grupos hidroxila de moléculas adjacentes. O arranjo molecular destes feixes fibrilares é suficientemente regular para a celulose apresentar difração de raios X. A figura 4 mostra a representação espacial da célula unitária ou cristal da celulose desenvolvida por Liang e Marchessault. [19]. Neste modelo cada célula unitária contém quatro resíduos de glicose. Este inclui dois no centro da figura e um quarto de cada um dos oito que estão colocados nos vértices da célula monoclinica. Os resíduos dos vértices estão ocupados por

cada uma das quatro células unitárias que se encontram nos vértices. A cadeia de celulose no centro da célula unitária corre na direção oposta à de seus lados [16]. As dimensões da célula unitária e força das diferentes ligações se apresentam na tabela IV.

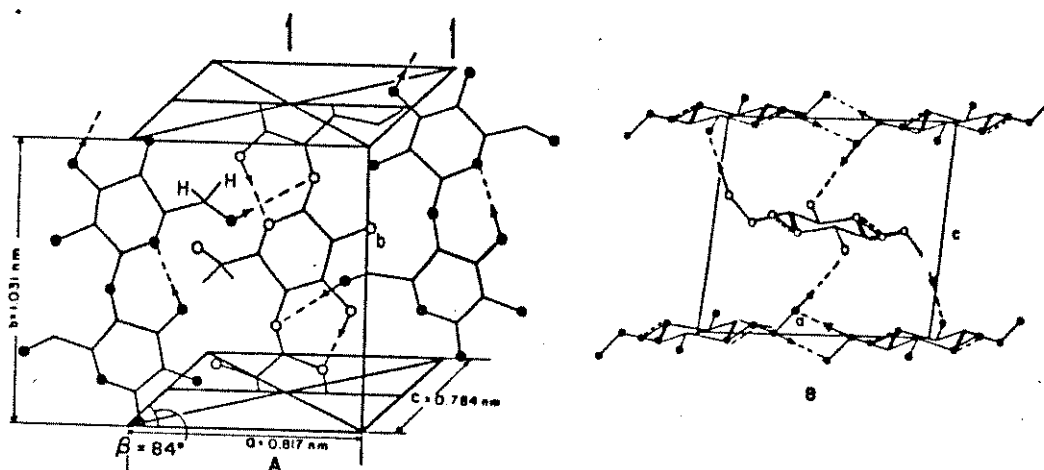


Figura 4. Ordenamento das moléculas de celulose e ligações ponte de hidrogênio na célula unitária de celulose I.

3.1.2 - ESTRUTURA E MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE CELULOSE:-

Para poder estudar a morfologia e estrutura das fibras de celulose, primeiro veremos brevemente a anatomia e a fisiologia de uma árvore qualquer, como a apresentada na figura 5 [20].

O crescimento da madeira ocorre numa finíssima camada de células ao redor da árvore chamada de **cambium**, a qual produz células de casca na parte externa e células de madeira na parte interna. A casca interna está composta de células vivas responsáveis pelo transporte de alimentos e hormônios desde o topo da árvore (folhas, agulhas, brotos) até as outras partes vivas da árvore; tronco, ramos e raízes. A casca externa, é constituída principalmente de células mortas que têm sido levadas para fora

pela expansão do tronco da árvore.

Tabela IV. Estabilidade das ligações na celulose nativa [16].

Dimensões	Comprimento (Å)	Estabilidade (kcal/mol)	Natureza da ligação
a	8.17	15	Ponte Hidr.
b	10.31	50	Covalente
c	7.84	8	V. der Waals

Vizinho da cambium, localizado na direção do centro da árvore, está a região ligeiramente corada chamada albarno. Esta região contém muitas células vivas e serve para mover seiva (água e minerais) desde a raiz até o topo através do tronco.

A parte restante da árvore é chamada de coração da madeira. Esta região, a qual proporciona suporte e rigidez à árvore, é geralmente escura e contém todas as células fisiologicamente mortas. Esta é formada pela conversão gradual do albarno. A parte central da árvore se conhece como medula da madeira. É ao redor deste pequeno núcleo de armazenamento de tecidos que se formam as primeiras células da madeira.

As células individuais que compõem estas regiões da madeira estão orientadas verticalmente ao longo do tronco da árvore. Os raios da madeira são fitas finas, curtas, semelhantes a tijolos ("bricklike") e principalmente células orientadas que se estendem através do tronco da árvore ao longo do seu raio. As células radiais proporcionam caminhos para o deslocamento de alimentos desde a casca interna até o cambium e as células vivas do albarno. Elas também proporcionam reservas de alimentos durante a letargia da árvore [20].

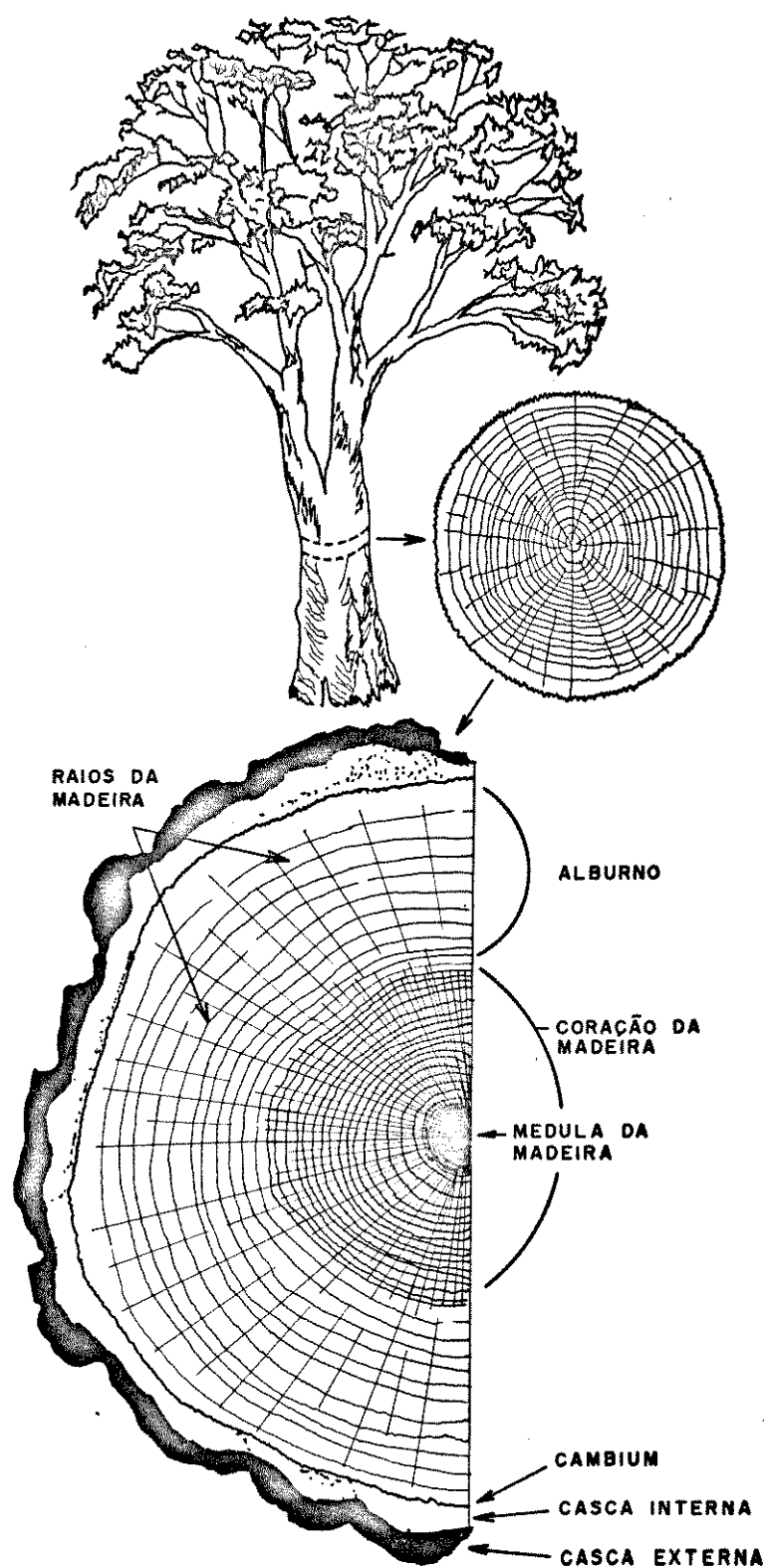


Figura 5. Seção transversal de um carvalho [20].

3.1.3 - ESTRUTURA DAS FIBRAS DA PAREDE CELULAR:-

Uma representação esquemática das fibras na madeira se apresenta na figura 6.

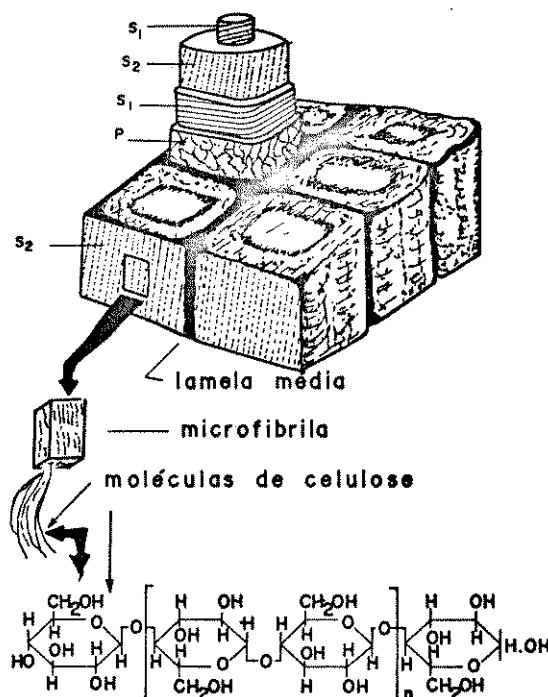


Figura 6. Estrutura esquemática da parede celular da madeira e molécula de celulose. Parede primária (P), camadas de parede secundária (S1, S2, S3) n = unidade que se repete [20].

A parede primária (P) é a parte externa da parede fibral feita pela célula viva no cambium. Esta consiste em microfibrilas de celulose interligadas, orientadas mais ou menos ao acaso e irregularmente, embebidas numa matriz de hemicelulose, pectinas e lignina quando a fibra está madura.

A parede secundária inclui três camadas, tendo cada uma orientações diferentes das microfibrilas. A camada S1 tem ao redor de 0.1-0.2µm de espessura com uma orientação média de 50-70° a partir do eixo vertical. A camada S2 é mais larga (2-5 µm) e

constitui ao redor do 70-75% do volume total da parede. A orientação das microfibrilas na camada S2 é ao redor de 5-20° a partir do eixo vertical da fibra. Quanto menor o ângulo da microfibrila com o eixo longitudinal da fibra, mais forte será a fibra. É por isto, tamanho e orientação, que a camada S2 é dominante na rigidez da fibra da madeira e comportamento.

A camada interna S3, é semelhante a S1, sendo um pouco mais fina e com uma orientação média de 60-90° a partir do eixo da fibra.

A substância interfibrilar que serve para colar as células no tecido de madeira madura é composta principalmente de lignina (ao redor de 80%); e se conhece pelo nome de lamela média [20].

3.1.4 - MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE CELULOSE:-

A figura 7 mostra a estrutura microfibrilar da celulose, onde podemos fazer três observações:

1) A microfibrila tem ao redor de 50x100 Å na seção transversal e consiste de um núcleo cristalino e altamente ordenado de celulose rodeado por uma "bainha" paracristalina. No algodão esta bainha contém principalmente moléculas de celulose, mas na madeira, estas também contém hemicelulose e lignina.

2) As moléculas de celulose são menos ordenadas em algumas regiões ao longo do comprimento da microfibrila.

3) As moléculas de celulose podem existir numa fita dobrada arranjada em forma de espiral enrolada numa hélice apertada.

A estrutura fina das fibras elementares (protofibrilas) tem sido objeto de pesquisa durante muitos anos. A figura 8 apresenta os modelos dos vários arranjos moleculares da celulose re-

sumidos por Chang [21].

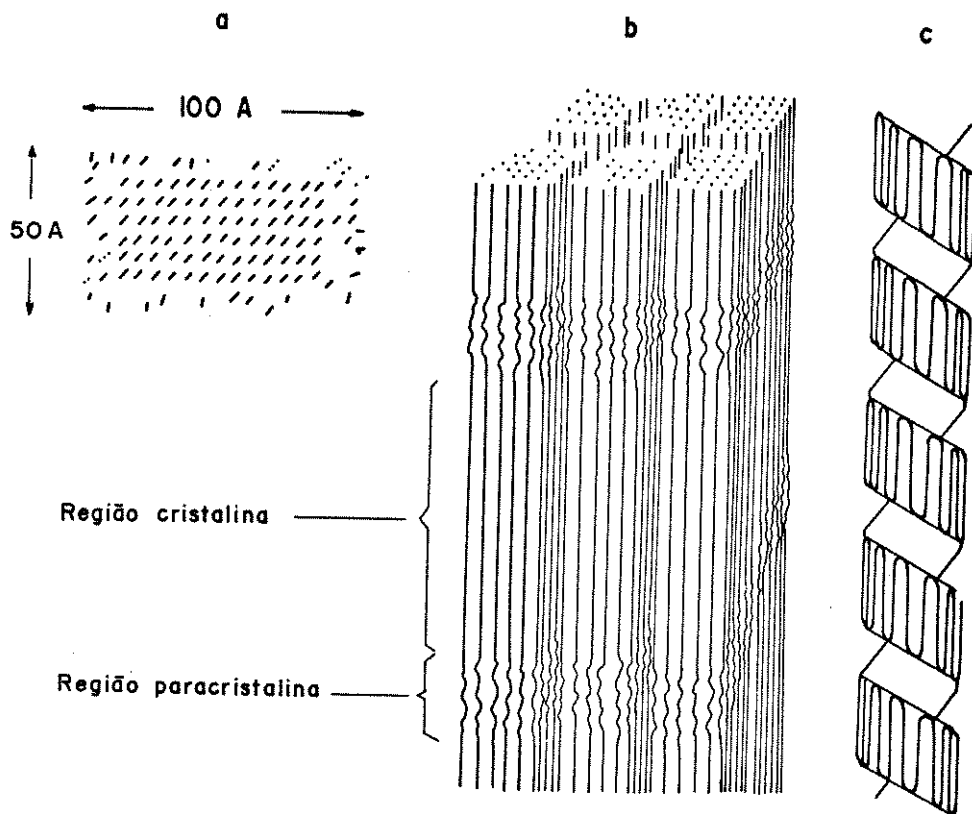


Figura 7. Modelos de celulose segundo (a) Preston and Cronshaw [22], (b) Hess e col. [23] e (c) Manley [24].

Há dois tipos diferentes de modelos de arranjo molecular das fibrilas elementares. Baseados nas observações de cadeias dobradas num polímero sintético linear, tem-se sugerido repetidamente modelos de celulose que envolvem cadeia dobradas (Fig.8, modelos c, d, e). Por outro lado tem-se reportado na literatura modelos baseados em moléculas de celulose extendidas sem dobras (modelos a e b da figura 8). Chang [21] tem concluído que tudo o que se conhece da celulose sugere que esta é melhor representada pelo modelo c da figura 8.

A estrutura molecular da celulose e a estrutura de uma fibrila elementar de uma fibra são fatores importantes desde o ponto de vista da degradação enzimática. Como foi mencionado anteriormente, a fibrila da celulose possui regiões cristalinas e amorfas. A proporção do material cristalino tem-se estimado na faixa de 50-90%. Em termos gerais podemos dizer que a celulose nativa possui ao redor de 70% de cristalinidade [20].

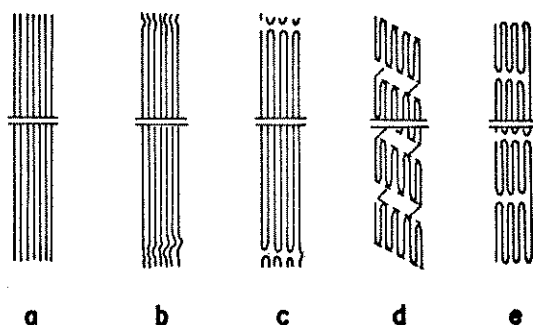


Figura 8. Modelos de arranjo molecular na protofibrila: (a) Extensão total e modelo completamente cristalino (b) Modelo miscelar "fringe" fibrilizado (c) Modelo fibrilizado de Ellefsus (d) Modelo "zig-zag" planar de Manley (e) Modelo de cadeias dobradas.

3.1.5 - TEOR DE ÁGUA DA FIBRA:-

As propriedades da celulose e da madeira são profundamente afetadas pela água. Na celulose parcialmente seca, mudanças no teor de água ligada, induzidas por variação na humidade relativa do meio, governam muitas propriedades físicas e químicas, assim como também o grau de inchamento e contração. Em solventes pouco polares como benzeno, quase não ocorre inchamento, a diferença do que acontece em líquidos polares, como água [25].

O inchamento da madeira em água varia de 9 a 21% do seu volume original, dependendo do tipo de madeira. A expansão da estrutura capilar das fibras inchadas podem provocar um aumento significativo na área superficial da fibra de celulose, e a área total do material inchado pode ser até 100 vezes maior que a área resultante depois de seca [26].

O teor de umidade é importante também para a proteção dos materiais lignocelulósicos ao ataque por microorganismos. Isto acontece quando o teor de umidade se mantém abaixo de um valor crítico. Este valor crítico é de 10% para o algodão [27].

3.1.6 - ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINIDADE DA CELULOSE.

A celulose existe em quatro estruturas cristalinas, denominadas celulosas I, II, III e IV [28]. A figura 9 apresenta a forma de obtenção destes cristais.

Um fator muito importante para caracterizar a celulose, é o grau de cristalinidade. Na tabela V se apresentam diferentes tipos de celulose e suas cristalinidades [29].

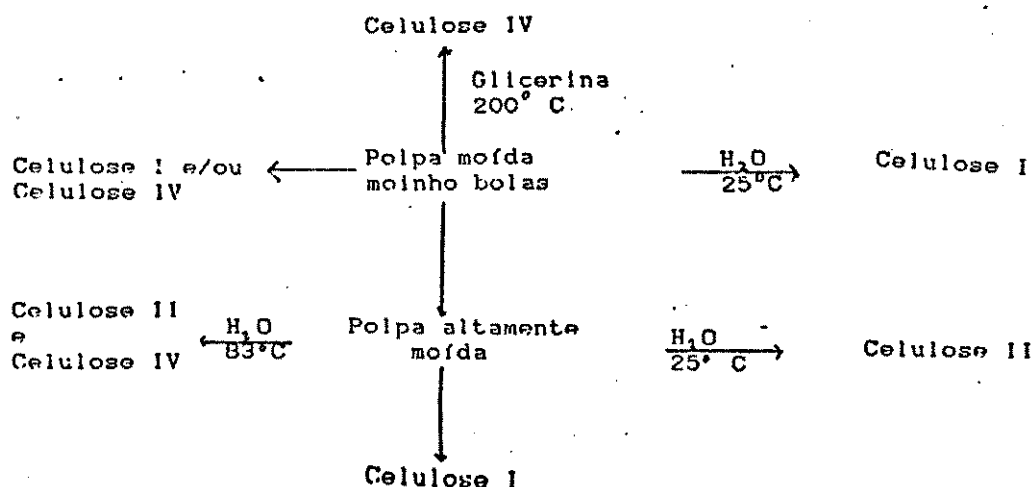


Figura 9. Obtenção das quatro formas cristalinas da celulose [28]

Tabela V. Cristalinidade de diferentes tipos de celulose.

Amostra	Cristalinidade	
	[%]	(a)
Fiapos de algodão	72	
Celulose I	62	
Celulose II	45	
Celulose III	40	
Celulose IV	43	
Algodão absorvente	65	
Rayon	35	
Celulose amorfa	0	

(a) Método de difração de Raios-X, celulose amorfa como material padrão.

4.1 - ESTRUTURA DA LIGNINA:-

A estrutura e composição química da lignina é ainda hoje um problema não resolvido totalmente [30].

É necessário destacar que as ligninas diferem de uma espécie de árvore para outra e também dependem do método de extração. Não obstante isto, sabe-se que a lignina é um polímero composto de unidades fenilpropânicas. Estas unidades fenilpropânicas contêm também grupos hidroxila e funções aldeídos e cetona em menor proporção. A figura 10 mostra algumas unidades monoméricas da lignina.

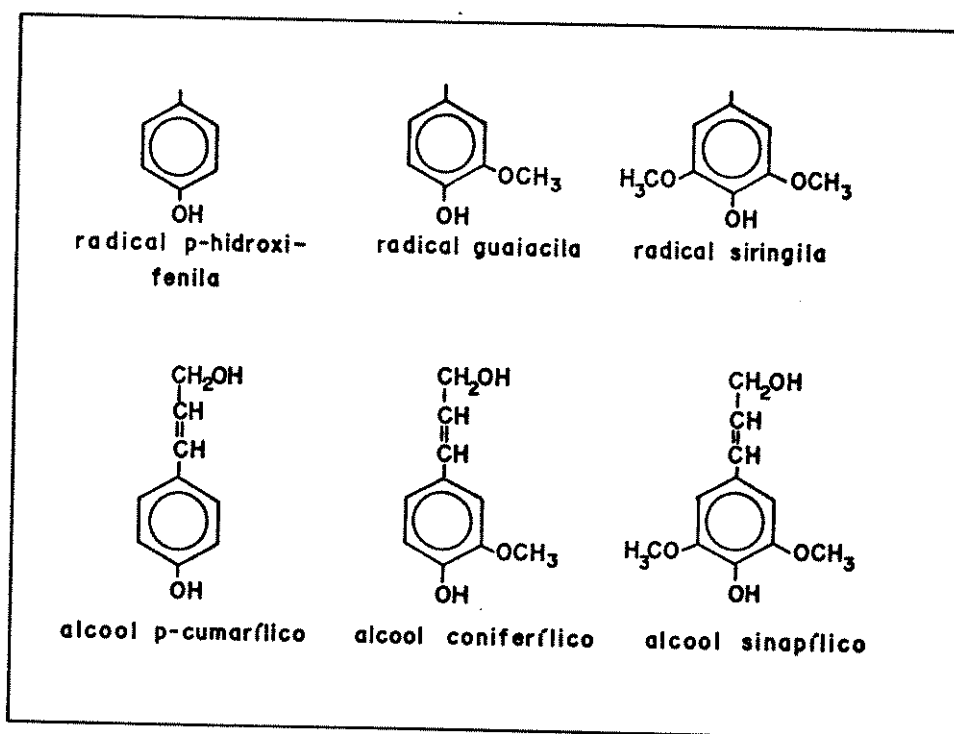


Figura 10. Unidades monoméricas de lignina [30].

A ligação entre as unidades básicas da lignina se realiza principalmente através de ligações éteres alquil-arílicas e em menor proporção por ligações carbono-carbono alquil-arila ou

artificial.

Em relação à estrutura da lignina, a maior parte dos pesquisadores têm apoiado a idéia de ordenamento ao acaso, como o apresentado na figura 2. No entanto Forss e col [31,32] estudando o abeto vermelho tem concluído que se trata de um polímero ordenado, constituído por unidades estruturais que se repetem. Esta estrutura se apresenta na figura 11.

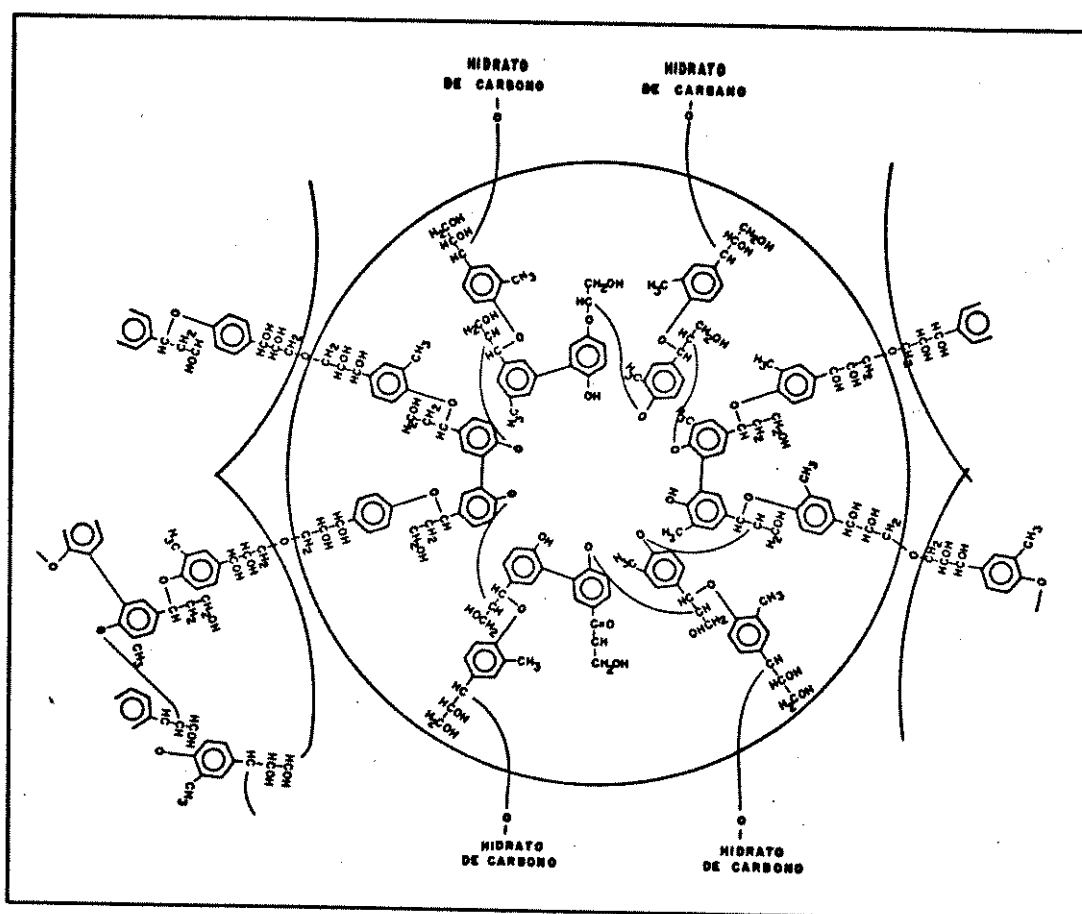


Figura 11. Estrutura de Forss e col. para a lignina do abeto vermelho [32].

O grau de polimerização da lignina é difícil de ser estabelecido corretamente, devido a ruptura hidrolítica que ocorre na sua extração [30]. Para a lignina Bjorkman, se tem determinado um peso molecular médio de 11.000. Se tomarmos como peso molecu-

lar médio do monômero o valor de 180, resulta um grau de polimerização aproximado de 60. Para a lignina de Brauns, os pesos moleculares variam de 1.000 a 12.000. Para lignosulfonatos varia de 300 a 140.000.

A maior parte dos autores admitem a existência de dois tipos de constituintes ligneos na madeira, com composição similar, mas diferente em relação ao seu tamanho molecular [30]. O componente de baixo grau de polimerização se denomina protolignina e sua proporção pode alcançar valores de até 25% do total da lignina [30].

Por último é necessário destacar que a lignina de madeiras duras apresenta um maior conteúdo de grupos metoxila na sua composição (siringila) do que a lignina de madeiras brandas (guaia-cila).

4.2 - COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA HEMICELULOSE:-

A hemicelulose constitui aproximadamente 25% da biomassa e está constituída principalmente por heteropolímeros de açúcares de 5 e 6 átomos de carbono.

Entre os carboidratos não estruturais (que servem como reservas de energia) estão o amido e a sacarose.

O amido semelhantemente a celulose é um polímero constituído de D-glucopiranososa, mais unida por ligações α -1,4. Ao contrário da celulose, o amido pode dissolver ou dispersar devido a pouca interação por ligações ponte de hidrogênio entre as cadeias.

O amido é composto de dois polímeros de glicose: amilose e amilopectina.

A amilose é um polímero linear, solúvel em água e constitui aproximadamente 20% do amido. Seu grau de polimerização varia

geralmente entre 400 e 900 e em alguns casos pode chegar a 6000 [1].

A amilopectina é insolúvel em água. Ao contrario da amilose, a amilopectina é um polímero ramificado, cuja fração linear tem estrutura semelhante a da amilose. Já as ramificações são formadas por ligações α -1,6.

Devido às propriedades estruturais do amido, este é facilmente susceptível à hidrólise ácida ou enzimática, e tem sido tradicionalmente o principal substrato para processos de fermentação.

A sacarose é um dímero da glicose e fructose encontrado em altas concentrações em algumas plantas como cana de açúcar (aproximadamente 14% da calda) e beterraba (aproximadamente 16-20% em peso).

5. FOTOQUÍMICA DE CELULOSE (para aspectos básicos de fotoquímica vide apêndice I).

Se conhece a sensibilidade da celulose à luz desde 1883, quando Witz mostrou que a fotodegradação do polímero é de caráter químico [33]. Posteriormente Harrison em 1914 mostrou que a fotodegradação de celulose produz celulose oxidada e substâncias orgânicas reduzidas [34]. Desde então, a diminuição na resistência, grau de polimerização e aumento na solubilidade em álcalis e número de cobre tem sido observadas por muitos pesquisadores. Os estudos iniciais na fotoquímica de celulose trataram principalmente das mudanças físicas e químicas da celulose depois da irradiação. Muito pouca informação é disponível em relação ao verdadeiro mecanismo da degradação envolvendo radicais livres como intermediários. Os primeiros estudos sistemáticos, considerando comprimento de onda de irradiação e análise de produtos voláteis formados na fotodegradação da celulose foram feitos por Desai e colaboradores na década de 70 [35,36].

Existem vários fatores envolvidos na fotodegradação e fotooxidação da celulose, sendo os mais significativos os grupos cromóforos, energia da radiação incidente (comprimento de onda de irradiação), presença de oxigênio, umidade, sensibilizadores e morfologia da celulose.

5.1 GRUPOS CROMÓFOROS INTRÍNSICOS E EXTRÍNSICOS.

Apesar da celulose pura não ser uma boa substância absorvedora da luz, os grupos cromóforos intrínsecos e extrínsecos presentes na celulose são capazes de absorver a energia luminosa e iniciar reações oxidativas na cadeia polimérica. Amostras de celofane comercial apresentam forte absorção abaixo de 200 nm,

com indicação de absorção entre 200 e 300 nm e um pico débil de absorção a 260 nm. A cauda desta absorção se estende até 400 nm como se pode ver na figura 12 [37]. Tem sido proposto que o pico de absorção à 260 nm é devido ao cromóforo intrínseco da ligação acetal (ou glicosídica) na posição C1. Além destes, grupos cromóforos extrínsecos, principalmente grupos carbonila, carboxila e hidroperóxidos, se acumulam na celulose devido a oxidação química e mecânica que ocorre durante a sua preparação a partir da madeira [29]. A absorção da celulose no ultravioleta pode-se dever a presença de traços de metais de transição provenientes de contaminações das águas industriais e equipamento. A presença de metais de transição tem sido verificada por estudos de emissão de fluorescência [38].

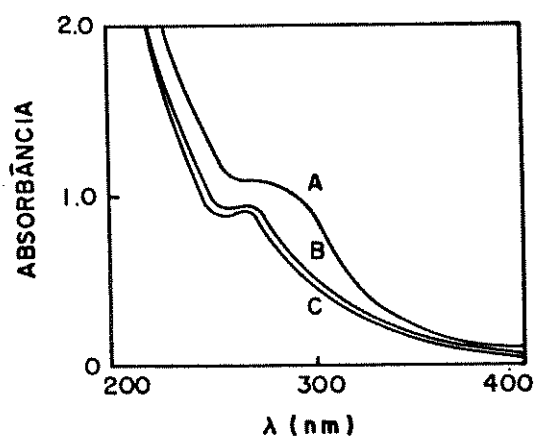


Figura 12. Espectro de absorção de celofane (A) irradiada a $\lambda = 254$ nm, (B) irradiada em presença de oxigênio e (C) sem irradiação [37].

5.2 EFEITO DO COMPRIMENTO DE ONDA.

Junto com os grupos cromóforos necessários para a absorção da luz é preciso que esta luz tenha energia suficiente para

quebra de ligações. Assim, teóricamente, para quebrar uma ligação carbono-carbono ou carbono-oxigênio são necessários 80-90 kcal/mol. A remoção de um átomo de hidrogênio requer aproximadamente 100 kcal/mol. Conseqüentemente, a energia requerida para fotólise direta da molécula de celulose encontra-se na região da luz ultravioleta com comprimentos de onda menores de 340 nm. O envolvimento de comprimentos de onda maiores pode ser possível se estão presentes sensibilizadores efetivos, por exemplo degradação foto-sensibilizada.

Uma técnica muito útil na identificação de radicais livres é a Ressonância do Spin Eletrônico (ESR). A aplicação desta técnica à celulose irradiada tem permitido estabelecer os seguintes fatos:

1. Reações fotoquímicas de celulose não ocorrem no vácuo a comprimentos de onda maiores de 340 nm [37]. Na presença de oxigênio, a degradação pode ocorrer a velocidades lentas.

2. Há formação de radicais livres de celulose a comprimentos de onda menores de 340 nm [37].

3. Celulose purificada irradiada com luz solar no vácuo ou na presença de oxigênio à temperatura ambiente, não apresenta formação de radicais livres (360 min. de irradiação). Se a irradiação ocorre a 77 K, a celulose apresenta radicais livres.

4. Quando a amostra de celulose é irradiada a $\lambda > 280$ nm, ou a $\lambda \geq 254$ nm a celulose apresenta formação de radicais livres [37].

É necessário destacar que a medida que o comprimento de onda de irradiação diminui, o espectro ESR da celulose irradiada se complica.

Análise por espectroscopia de massa tem estabelecido que quando a celulose é irradiada com luz ultravioleta formam-se hi-

drogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água [37]. Encontra-se na literatura uma perda de peso de 9% da massa original quando a celulose é irradiada com luz de $\lambda \geq 254$ nm e de 7% quando a luz é de $\lambda \geq 280$ nm, para um tempo de irradiação de 6 horas. Estudos de viscosidade das amostras irradiadas apresentam diminuição do grau de polimerização quando irradiadas a $\lambda \geq 254$ e $\lambda \geq 280$ nm. Não foram observadas mudanças significativas para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 340$ nm [37].

5.3 EFEITO DA UMIDADE.

Como foi citado anteriormente (pag. 20), a água desempenha um papel importante na estrutura da celulose, por tanto também é responsável pela formação de radicais livres, os quais levam a reações de degradação da celulose.

Os estudos por ESR revelaram que a presença de umidade na faixa de 5-7% na celulose fotoirradiada leva a uma significativa diminuição na intensidade do sinal, e quando este teor de umidade aumenta acima desta faixa crítica, as intensidades do sinal de ESR também aumentam, como pode se ver na figura 13 [39].

Acredita-se que os radicais livres fotoinduzidos na celulose localizam-se quase exclusivamente nas regiões amorfas ou desordenadas do polímero, sendo as regiões cristalinas ou ordenadas impermeáveis à luz ultravioleta [40]. O conteúdo de umidade na faixa de 5-7% representa a quantidade de água ligada quimicamente na fibra de celulose. Conseqüentemente, a água ligada reflete a natureza semicristalina desta região. A teores de umidade maiores que 5-7%, as moléculas de água na celulose podem servir como veículo para "abrir" a região semicristalina com aumento simultâneo de superfície. Esta ação torna possível a penetração de luz em novas superfícies geradas, para produzir mais radicais li-

vres. A conteúdos menores de 5-7%, a água ligada quimicamente diminui e conseqüentemente a região semicristalina ligada à água no polímero diminui. Como resultado, os radicais livres são mais fáceis de produzir.

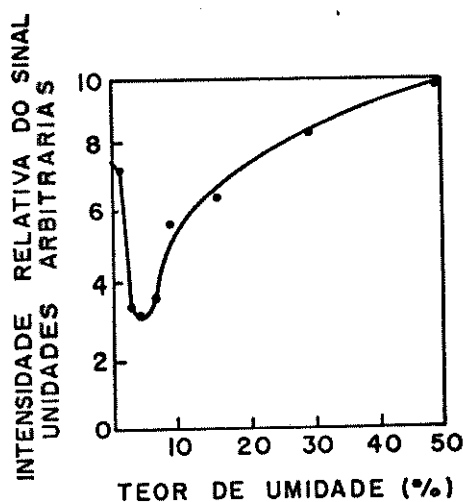


Figura 13. Relação entre a intensidade do sinal de ESR e o teor de umidade da celulose irradiada com luz de $\lambda > 254$ nm durante 60 min [39].

5.4 EFEITO DE IMPUREZAS (sensibilizadores).

é quase impossível isolar celulose em forma pura. Esta pode ser oxidada durante o processamento mecânico e químico, ou pode ser contaminada inadvertidamente durante o manuseio ou armazenamento. Estes produtos de oxidação e impurezas podem ter influência significativa na estabilidade do polímero à luz.

Como foi citado anteriormente (pag. 28), não se observa formação de radicais livres quando a celulose é irradiada com luz de $\lambda > 340$ nm. No entanto, quando a celulose é tratada com sensibilizadores e irradiada com luz deste comprimento de onda, são detectados sinais de ESR [41]. Ao irradiar com luz de $\lambda > 254$ nm, o efeito é ainda maior como se pode apreciar nas tabelas VI e VII.

Dependendo do tipo de sensibilizador utilizado, a formação de radicais livres na celulose irradiada com luz de $\lambda \geq 340$ nm pode ser dividida em dois tipos gerais:

1. Quando a celulose é tratada com compostos orgânicos tais como azobisisobutironitrila (AIBN), benzofenona, peróxido de benzoina (BPO), etc., os radicais livres são idênticos aos gerados em amostras não sensibilizadas com luz de $\lambda \geq 254$ nm.

Tabela VI. Comparação dos espectros de ESR de celulose tratada com diferentes fotossensibilizadores, irradiada a $\lambda \geq 340$ nm a 77 °K durante 90 min [41].

Fotossensibilizador	Espectro ESR	
	Nº de linhas	Intensidade Relativa
Não tratada	---	-----
Azobisisobutironitrila	1	1.0
Peróxido de benzoina	1	1.1
Benzofenona	1	1.4
H ₂ O ₂	1	1.6
Riboflavina	1	1.8
Cr(II)	1	2.0
Ni(II)	1	2.0
Pb(II)	3	2.5
Ce(IV)	5	3.2
Fe(III)	5	3.8

§ Cálculos baseados no valor do azobisisobutironitrila em unidades arbitrárias.

Tabela VII. Comparação do espectro ESR de celulose irradiada a $\lambda > 254\text{nm}$ a 77°K durante 60 min., tratada com diferentes fotossensibilizadores [41].

Fotossensibilizador	Espectro ESR	
	Nº de linhas	Intensidade relativas
Não tratada	7	1.0 (0.1)
Peróxido de benzoina	3	8.6 (0.9)
H_2O_2	3	8.7 (0.9)
Benzofenona	3	10.8 (1.1)
Azobisisobutironitrila	3	9.9 (1.0)
Riboflavina	3	12.4 (1.3)
Zn(II)	3	3.0 (0.3)
Cr(III)	7	6.0 (0.6)
Co(II)	5	6.0 (0.6)
Ni(II)	5	8.0 (0.8)
Ce(IV)	5	10.0 (1.0)
Cu(II)	5	11.0 (1.1)
Ag(II)	5	16.0 (1.6)
Pb(II)	5	23.0 (2.3)
Fe(III)	5	31.0 (3.1)

Cálculos baseados no valor da amostra não tratada em unidades arbitrárias. Os valores entre parêntesis são os relativos ao AIBN.

2. Quando a celulose é tratada com íons metálicos tais como íons férricos, íons cérico, etc., geram-se novos radicais em adição aos gerados em amostras não sensibilizadas.

As diferenças entre os efeitos de sensibilizadores orgânicos e inorgânicos podem atribuir-se em parte a formação de complexos entre íons metálicos e celulose [42]. O complexo pode absorver luz de comprimentos de onda maiores. Isto se evidencia nos estudos de compostos modelos de celulose, onde se vê que glicose, lactose e celobiose, as quais são praticamente transparentes a $\lambda > 300\text{nm}$, interagem com íons férricos para criar um novo centro de absorção a 365-370 nm (fig.14) [42].

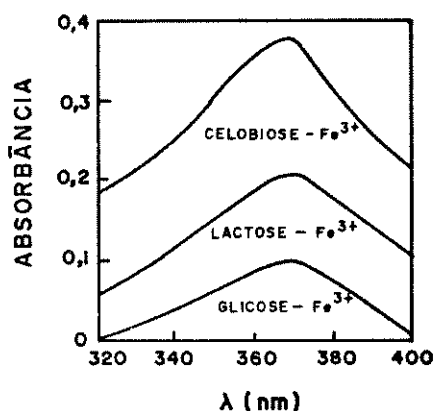


Figura 14. Espectro de absorção de complexos de modelos de celulose com íons (100 mmol/l de modelo a 1mmol/l de Fe(III) [42].

5.5 EFEITO DA MORFOLOGIA.

A estereoquímica de polímeros tem uma influência decisiva na susceptibilidade à degradação. Essencialmente, a luz ultravioleta pode interagir somente com moléculas nas regiões amorfas (desordenadas), a região cristalina é impermeável à luz. A celulose de madeira é 60-70% cristalina. A tabela VIII mostra a influência da cristalinidade da celulose nos sinais de ESR [40].

Tabela VIII. Correlação do grau de cristalinidade (a) e sinais de ESR de vários tipos de celulose [40].

Amostra	Grau cristalinidade % ^a	Nº de linhas	Intensidade relativa ^b
Celulose I	62	7	1.0
Celulose II	45	7	4.5
Celulose III	40	7	3.5
Celulose IV	43	7	2.7
Rayón	35	7	4.0
Algodão	72	7	0.6
Algodão Absorvente	65	7	1.1
Celulose amorfa	0	7	5.0

(a) Método de difração de raios X, celulose amorfa como material padrão.

(b) Cálculos baseados no valor da celulose I em unidades arbitrárias.

É claro que a diminuição do sinal de ESR está em concordância com o aumento de cristalinidade das amostras. Consequentemente, os radicais livres são gerados exclusivamente na região amorfa e são provavelmente limitados à camadas superficiais do polímero [40]. Deve-se destacar, que ainda que a região cristalina seja impermeável à luz ultravioleta, a superfície dos cristais se satura com grupos hidroperóxidos [43] os quais podem ser capazes de interagir com luz.

5.6. EFEITO DO OXIGÊNIO

O oxigênio é um dos elementos mais importantes que influenciam a fotodegradação de polímeros. O espectro de absorção da celulose no ultravioleta demonstra que a absorção na região entre 240 e 360 nm aumenta significativamente quando a celulose é irradiada com luz de $\lambda \gg 254$ nm na presença de oxigênio [44]. A análise dos grupos funcionais antes e depois da fotoirradiação na presença de oxigênio a temperatura ambiente, mostrou claramente que se formam grupos carbonila, carboxila e hidroperóxidos, como pode-se ver na tabela IX. Parece razoável sugerir que os radicais livres produzidos na celulose são interceptados imediatamente e estabilizados por oxigênio antes de sua combinação ou desproporcionamento como acontece ao vácuo [44].

Tabela IX. Formação de grupos cromóforos na celulose irradiada a $\lambda \gg 254$ nm [44].

Tempo de irradiação (h)	Grupos carbonila (mmol/100g)	Grupos carboxila (mmol/100g)	Grupos hidroperóxidos (mmol/100g)
0	0.2	0.0	0.0
3	5.6	1.1	0.0
5	10.1	1.9	0.1
10	15.9	4.2	0.3
15	18.5	6.5	0.5
20	22.1	9.7	0.6

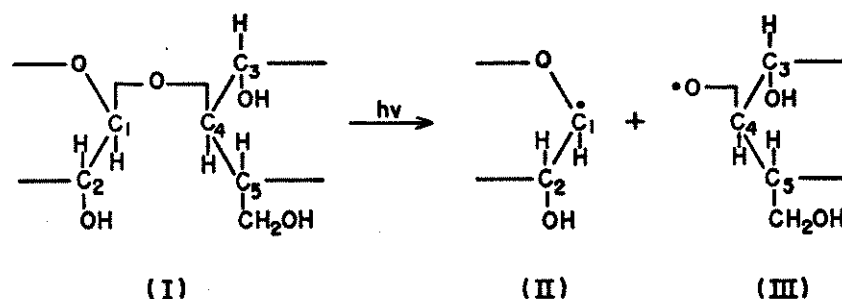
5.7 EFEITO DA LIGNINA.

A celulose disponível comercialmente isolada de madeira normalmente possui pequenas quantidades de resíduo de lignina, apesar de severas deslignificações e do processo de branqueamento. A propriedade mais indesejável da lignina é a facilidade de amarelamento do polímero por luz devido a formação de estruturas quinoidais. Como foi destacado anteriormente, a celulose não apresenta nenhum sinal de ESR antes ou depois da irradiação com luz de $\lambda > 340$ nm ao vácuo. No entanto se a amostra de celulose contém 12% de lignina, esta apresenta sinais no espectro de ESR à 77 °K antes e depois da irradiação com luz de $\lambda > 340$ nm ao vácuo à temperatura ambiente [45].

5.8 MECANISMOS DE REAÇÃO.

Baseados principalmente em estudos de ESR e de outros métodos tem-se proposto possíveis mecanismos de reação da celulose na presença de luz [46].

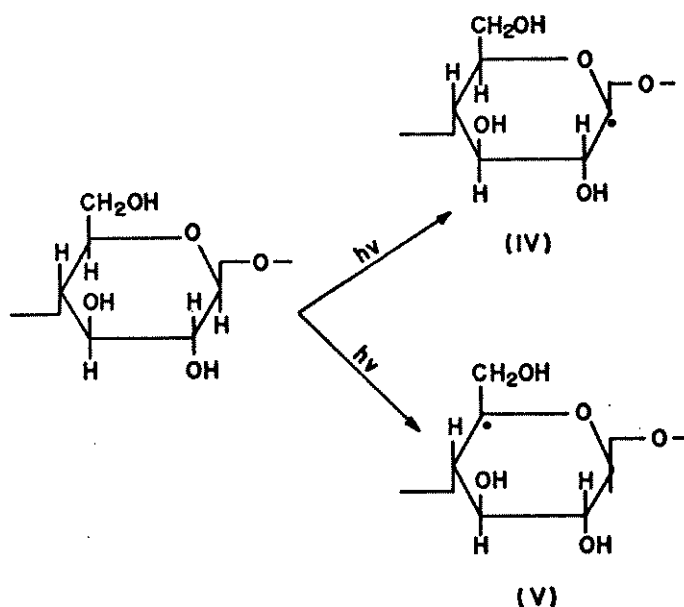
Como foi discutido anteriormente, a absorção de luz ocorre nos grupos acetais na posição C1 das unidades anidroglicose. O início da reação se apresenta no esquema 1.



Esquema 1. Iniciação da degradação fotoquímica de celulose [47].

Esta reação está fundamentada na identificação do radical III, além de que quantitativamente este espectro é semelhante aos obtidos por irradiação gama de sacarose [48], disacarídeos [49], dextrana [50] e amilose [51]. Experimentalmente, o rompimento da cadeia polimérica na celulose se evidencia também pela diminuição do grau de polimerização, a partir de dados viscosimétricos com luz ultravioleta [37].

Um outro radical detectado na irradiação de celulose com luz ultravioleta foi o hidrogênio. Considerando a estrutura de celulose, parece razoável postular que a abstração do átomo de hidrogênio ocorre facilmente na posição C1 e C5, onde existe uma pequena delocalização devida aos átomos de oxigênio vizinhos como se apresenta no esquema II [47].

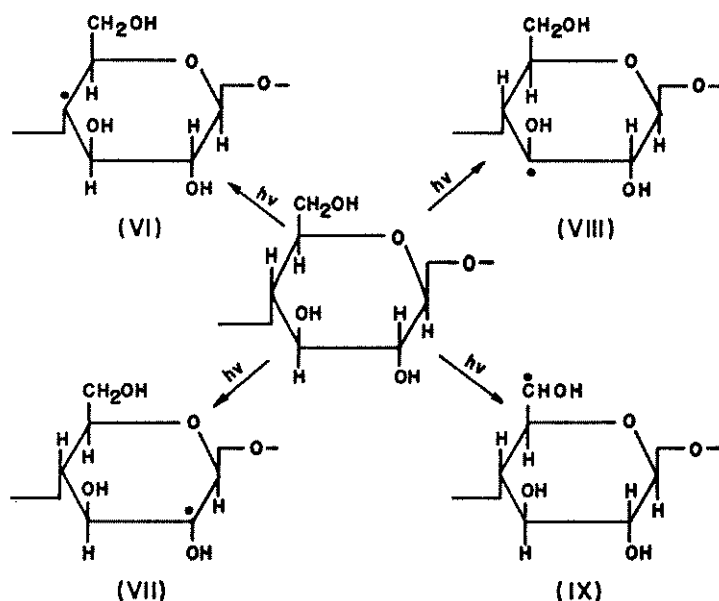


Esquema II. Formação de átomos de hidrogênio na celulose irradiada com luz ultravioleta [47].

Existe muita controvérsia na identificação do radical V. Alguns autores sugerem que deveria ser um tripleto [52-54] e ou-

tros sugerem um quarteto [55]. No entanto no trabalho de Hon [47] o radical V também não foi detectado.

A outra possibilidade é que a deshidrogenação ocorra na posição C2, C3, C4 e C6 alfa ao grupo hidroxila. Os radicais formados se apresentam no esquema III.

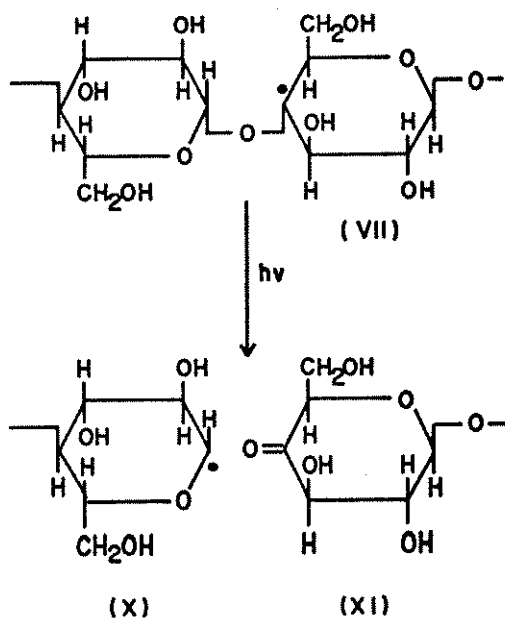


Esquema III. Geração de átomos de hidrogênio na irradiação ultravioleta de celulose [47].

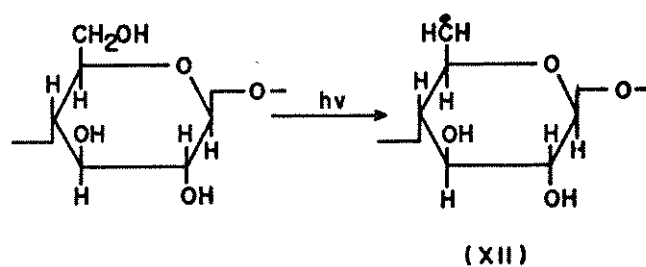
Pode-se observar que cada radical formado possui dois átomos de hidrogênio na posição alfa adjacente a ele, o que produz um tripleto muito fácil de identificar. O desdobramento devido aos prótons na posição beta não foi observado.

A temperatura ambiente pode-se postular que o radical VI (esquema III), o qual é menos estável que os outros radicais devido aos átomos de oxigênio vizinho entre as posições C1 e C4, se transforma rapidamente no radical X, como apresentado no esquema IV [47].

Um outro radical detectado é o radical XII que dá origem a radicais hidroxila, se apresenta no esquema V [47].



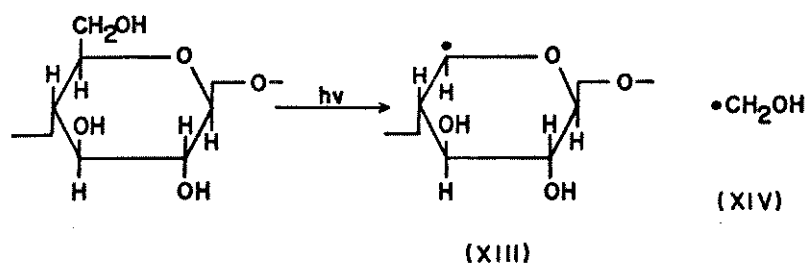
Esquema IV.



Esquema V.

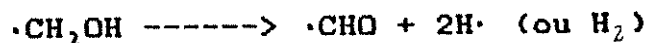
É de se esperar que os radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) recombinem com moléculas de celulose abstraindo provavelmente átomos de hidrogênio lábeis, formando posteriormente moléculas de água. Este tipo de radicais tem-se observado em celulose amorfa e rayón [56].

Outro esquema de reação possível é o seguinte:



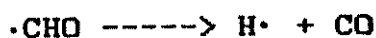
Esquema VI.

O radical XIII tem sido detectado por Hon [57]. O radical XIV não tem sido detectado no sistema, no entanto acredita-se que este radical foi fotolizado para produzir os radicais formila (ver esquema VII) e átomos de hidrogênio.



Esquema VII.

É sabido que os radicais formila absorvem luz na região visível-ultravioleta do espectro [58], e expostos à luz ou aquecimento se dissociam. A análise de produtos apresenta grande quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono [37] o que proporciona evidências para o esquema VIII.



Esquema VIII.

III. ESPECTROSCOPÍA DE CELULOSE NO INFRAVERMELHO.

Pode-se considerar a celulose como um sistema de fase única no qual existe uma fase amorfa em pequenas concentrações [59,60]. Nestas condições a espectroscopia infravermelho constitui uma ferramenta muito útil no estudo da estrutura da celulose (se as mudanças de fase não são acompanhadas por mudanças químicas significativas) [61-63].

A figura 15 apresenta o espectro infravermelho de celulose sem irradiação e a tabela X a indicação das bandas [61,63].

Nos estudos de irradiação gama de celulose, tem-se encontrado que a banda intensa na região de $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, devida aos grupos hidroxila, pode ser utilizada para caracterizar a redistribuição destes grupos com respeito a força de ligação. Assim sendo, define-se o índice de simetria a/b , como a razão do lado direito ao lado esquerdo à altura média da banda devida ao grupo OH [64].

As mudanças observadas na celulose irradiada com raios gama em presença de oxigênio, mostram que esta leva a um rompimento do sistema ordenado de ligações ponte de hidrogênio intermoleculares, como resultado do qual os grupos hidroxila se envolvem em ligações ponte de hidrogênio menos estáveis [64]. A distribuição de grupos hidroxila com respeito a força de ligação se faz estatisticamente menos uniforme (o valor de a/b diminui de 0.72 para a amostra sem irradiar até 0.58 para uma dose de irradiação de 9400 kGrad em sistema ao vácuo). Nestas mesmas condições observa-se formação de grupos carbonila (aparição de uma banda 1740 cm^{-1}).

Um outro parâmetro que foi estudado através da espectroscopia infravermelho tem sido o grau de ordenamento da estru-

tura da celulose [64]. Define-se este parâmetro de ordenamento

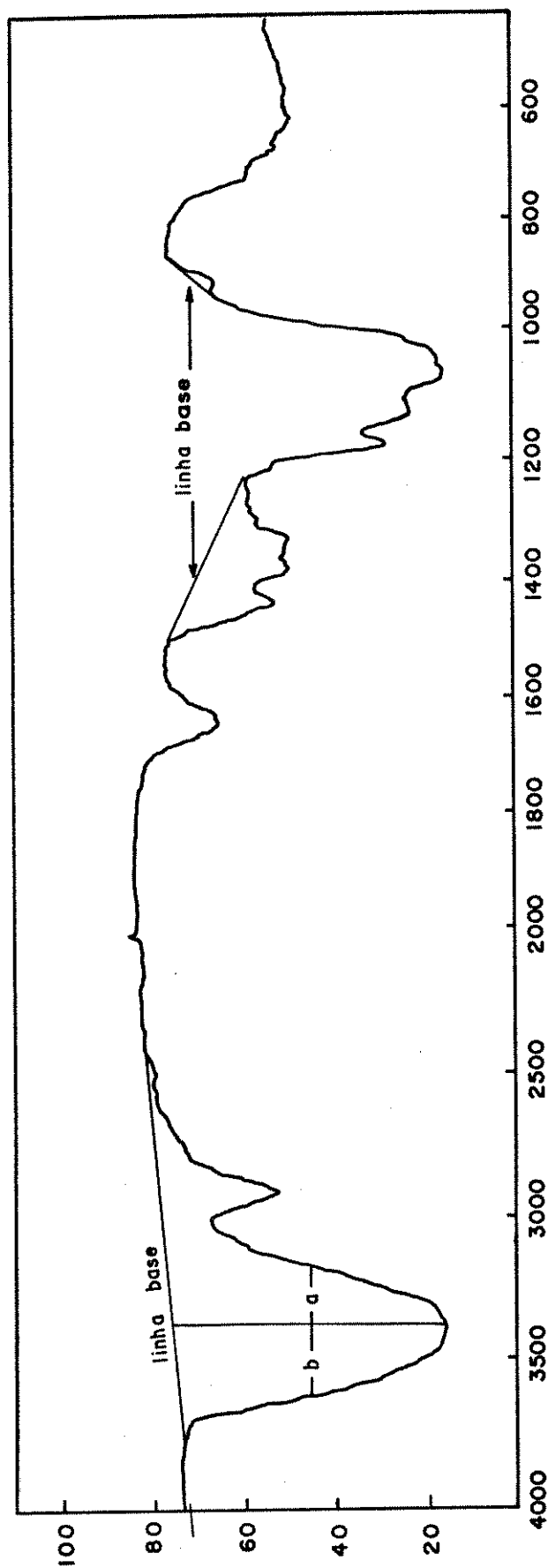


Figura 15. Espectro infravermelho de α -celulose sem irradiar.

Tabela X. Bandas características de infravermelho de celulose [61].

Frequência (cm^{-1})	Vibração
3125-3571	OH livre ou OH ligado
1631	Água
1437	Deformação CH_2 (w)
1377	Deformação CH
1340	Deformação OH no plano
1319	Deformação OH ou CH_2 (w)
1285	Deformação OH ou CH_2 (w)
1247	Deformação OH ou CH_2 (w)
1161	Não assinalada
1117	Não assinalada
1050	Não assinalada
1030	Não assinalada
829	Deformação CH_2 (w)

ou índice de regularidade paracristalina (ϕ) como a razão das bandas a 1370 e 890 cm^{-1} [64]. A espectroscopia infravermelho aparentemente determina o grau de ordenamento das macromoléculas mais compridas, e se encontra uma boa correlação com métodos químicos de determinação de estrutura [64]. Basch e col. [65], tem proposto a determinação da cristalinidade da celulose utilizando as bandas devidas ao estiramento da ligação C-O e a deformação da ligação O-H na região do infravermelho próximo (5300 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} respectivamente). Nelson e O'Connor [66] tem proposto um índice de cristalinidade (que mede a cristalinidade total da amostra considerando celulose I e Celulose II) como a razão de absorbâncias à 1372 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Outro índice de cristalinidade que mede a cristalinidade da celulose I numa amostra qualquer tem sido proposta por O'Connor e col. [67], considerando a razão de absorbâncias à 1429 cm^{-1} e 893 cm^{-1} . Estes dois últimos métodos tem sido utilizados por Ferrús e Pagés para estudar mercerização de celulose [68]. Na irradiação gama de celulose encontrou-se que a diminuição no grau de ordenamento da estrutura com o aumento da irradiação absorvida correlaciona com a diminuição do grau de cristalinidade, determinadas por infravermelho.

TERMOGRAVIMETRIA DE CELULOSE.

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permite estudar a variação da massa com o tempo a uma temperatura fixa de aquecimento (termogravimetria estática), ou a variação da massa com a temperatura a uma taxa de aquecimento constante (termogravimetria dinâmica).

A pirólise de celulose tem sido amplamente estudada através de TG, e varias outras técnicas que medem a variação de alguma propriedade da celulose em função da temperatura, tais como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica diferencial (DTG) (69).

A grande parte destes estudos tem sido feitos com o intuito de correlacionar os resultados obtidos das cinéticas de pirólise com os mecanismos de degradação a escala molecular. Assim, tem-se conseguido isolar 34 produtos a partir da pirólise de celulose [70], o que dá uma idéia da complexidade deste processo de pirólise, já que cada um destes produtos apresenta um comportamento térmico diferente, por tanto a pirólise de celulose deve ser considerada, em escala molecular, como um processo de reações consecutivas e paralelas (ou competitivas) ao mesmo tempo.

Já que a pirólise da celulose nos permite obter dados de massa em função do tempo de aquecimento e/ou taxa de aquecimento, é possível obter parâmetros que permitem caracterizar estes processos. Entre estes parâmetros devemos destacar k , a constante da velocidade de reação, E , a energia de ativação e A , o fator de frequência ou fator pré-exponencial, relacionados todos através da equação de Arrhenius,

$$k = A \exp(-E/RT)$$

onde R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Ainda que as reações em fase sólida, estes parâmetros não tenham muito significado físico (a equação de Arrhenius foi postulada para sistemas homogêneos em fase gasosa), tem-se mostrado muito útil como um modelo de dois parâmetros que permite correlacionar os dados obtidos na pirólise de celulose [71].

Alguns valores de energia de ativação aparente relatados na literatura variam desde 41.84 kJ/mol [72] até 330 kJ/mol [73]. Além das diferentes características físicas das amostras em estudo (massa, cristalinidade, tamanho de partículas, etc.) e de diferentes taxas de aquecimento e atmosfera de reação, existem também diferenças devidas ao método matemático utilizado na análise das curvas de termogravimetria e ao intervalo de decomposição.

Com respeito ao mecanismo de degradação térmica de celulose, Chatterjee [74] tem sugerido um mecanismo em três etapas que está em concordância com o espectro de TG. Estas etapas são [75]:

Iniciação:



Propagação:



Carbonização:



É interessante destacar que existe uma correlação linear entre a energia de ativação aparente e a cristalinidade da celulose [76] quando a pirólise é feita em atmosfera de N₂, e quando os dados são tratados como cinética de primeira ordem, esta energia de ativação aparente e a entropia de transição correlacionam com a cristalinidade da amostra medida por difração de Raios-X [77], lamentavelmente neste trabalho não se dá informação da atmosfera utilizada.

OBJETIVOS

Os estudos da fotoquímica da celulose relatados na literatura sugerem que existem modificações estruturais desta após irradiação com luz ultravioleta-visível. No entanto existem poucos dados experimentais que permitam conhecer as fluências de irradiação utilizadas, sendo este um fator essencial na irradiação.

Devido ao fato de ocorrer estas modificações estruturais, seria possível utilizar a irradiação uv-visível como um pré-tratamento na hidrólise enzimática de celulose e no crescimento fungal para obtenção de proteínas unicelulares.

Assim sendo, utiliza-se uma fonte de irradiação de fácil acesso (ver parte experimental) e baixas fluências de irradiação (menor que 200 kJ/m^2) para estudar as modificações estruturais produzidas pela luz de $\lambda \geq 254 \text{ nm}$ e $\lambda \geq 300 \text{ nm}$, em presença e ausência do sensibilizador DG-I.

Fez-se também o estudo da hidrólise enzimática de celulose (papel filtro Whatman N°1), pré-tratado fotoquimicamente e também estudar o efeito deste pré-tratamento no crescimento fungal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. VISCOSIDADE DE METILCELULOSE (MC).

Para conhecer o efeito da irradiação uv-visível na fotoquímica da celulose, utilizou-se primeramente uma substância modelo desta solúvel em água. Este modelo foi a metilcelulose.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ se obtém por extrapolação a diluição infinita da viscosidade específica η_{sp}/c . Assim

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{onde} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

onde η é a viscosidade da solução de concentração c e η_0 é a viscosidade do solvente puro.

Irradiaram-se soluções de MC a diferentes comprimentos de onda e fluências de irradiação. Na figura 16 pode-se ver que as mudanças nas condições de irradiação produzem mudanças na viscosidade intrínseca das amostras.

Da análise desta figura podemos concluir os seguintes fatos:

1. Quando a MC é irradiada a $\lambda \gg 254$ nm em estado sólido e em solução, as maiores mudanças na viscosidade intrínseca se produzem nas amostras irradiadas em solução, devido provavelmente a maior facilidade de migração dos radicais formados.

2. Quando as amostras são irradiadas a $\lambda \gg 254$ nm e $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador, observa-se uma tendência de comportamento semelhante para ambas amostras, apresentando máximos e mínimos na região de 0 e 64 kJ/m². Destaca-se que a diferença entre os valores extremos (máximo e mínimo) é maior para a amostra irradiada

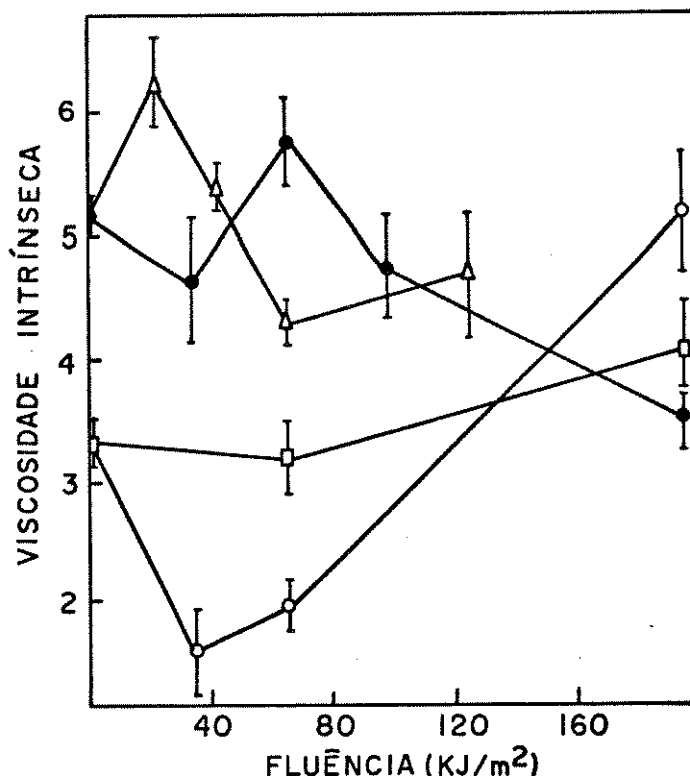


Figura 16. Variação da viscosidade intrínseca com a fluência de irradiação de MC irradiada em (◊) sólido a $\lambda \geq 254$ nm, (○) solução a $\lambda \geq 254$ nm, (●) em solução com sensibilizador a $\lambda \geq 254$ nm e (△) em solução com sensibilizador a $\lambda \geq 300$ nm.

da a $\lambda \geq 300$ nm. Assim também pode-se ver que o valor máximo da viscosidade intrínseca se alcança a fluência menor para a amostra irradiada a $\lambda \geq 300$ nm. O valor mínimo para a viscosidade intrínseca se alcança a fluência menores para a amostra irradiada a $\lambda \geq 254$ nm em presença do sensibilizador.

Geralmente tem-se atribuído esta mudança de viscosidade intrínseca a variação de massa molecular média (peso molecular).

2. VISCOSIDADE DE CELULOSE.

Tem-se observado na irradiação da celulose com luz ultravioleta que a diminuição no grau de polimerização vem acompanhada uma perda de massa destas amostras. Assim para uma diminuição

de aproximadamente 40% no grau de polimerização ocorre uma perda de massa de 9%, após secagem das amostras a 105°C durante 20 horas [39]. Uma questão a ser levantada é a validade da aplicação da equação de Mark-Howink para as amostras irradiadas, já que a perda de massa está indicando que estas amostras são fisicamente diferentes, assim sendo, estas variações da viscosidade intrínseca da celulose poderiam ser devidas a mudanças físicas (por exemplo aumento relativo de cristalinidade) e não somente a mudanças na massa molecular média da celulose.

Um dado importante a ser destacado é o fato de Hon ter encontrado pouca diferença entre os graus de polimerização das amostras após irradiações a $\lambda \geq 254$ nm e $\lambda \geq 280$ nm. Esta diferença aumenta quando se estuda a diferença de massa nas mesmas condições [39].

Quando se irradia celulose de algodão moído (α -celulose) a $\lambda \geq 254$ nm e $\lambda \geq 300$ nm, os resultados de perda de massa se apresentam na figura 17.

Da figura 17 podemos ver que para os dois comprimentos de onda em questão, esta perda de massa aumenta com o aumento da dose de irradiação, sendo este aumento linear para $\lambda \geq 300$ nm e $\lambda \geq 254$ nm.

Pode-se ver também que a perda de massa quando a amostra é irradiada a $\lambda \geq 254$ nm é 3 vezes maior que quando a amostra é irradiada a $\lambda \geq 300$ nm. Isto é devido provavelmente aos diferentes mecanismos de degradação para cada comprimento de onda, e também a maior geração de radicais produzidas pela irradiação de menor comprimento de onda [39], já que para a mesma fluência de irradiação se obtém diferentes perdas de massa nos dois casos estudados.

Para medir a viscosidade e calcular a viscosidade intrínseca de celulose, utilizou-se o método reportado por Zhi-Li e col. [78]. Este método consiste na reação da celulose com paraformaldeído (PF) na presença de DMSO como solvente. Segundo John-

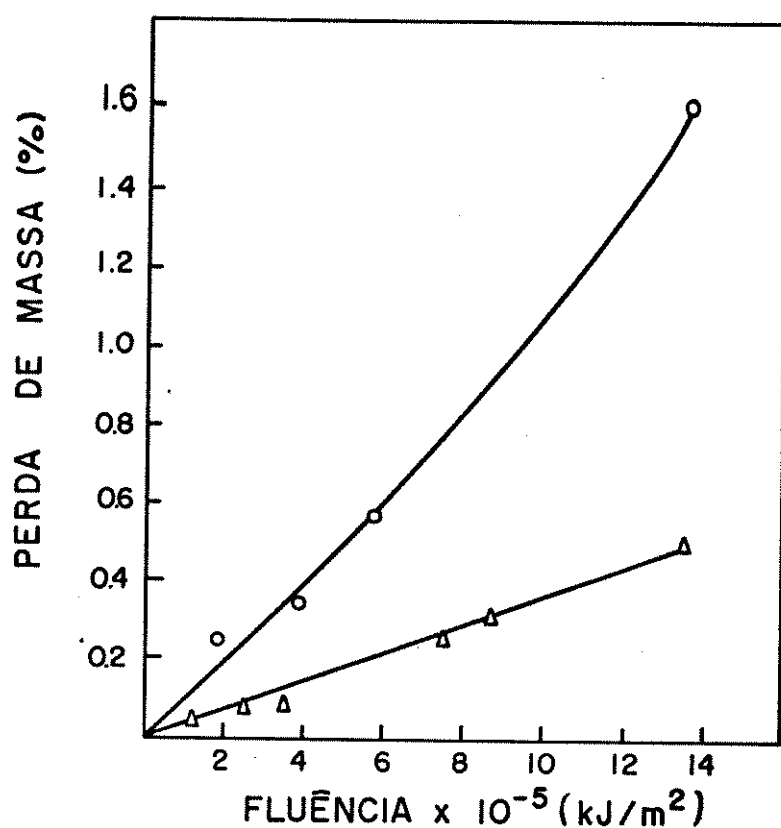


Figura 17. Perda de massa para a α -celulose irradiada a (○) $\lambda \geq 254 \text{ nm}$ e (Δ) $\lambda \geq 300 \text{ nm}$.

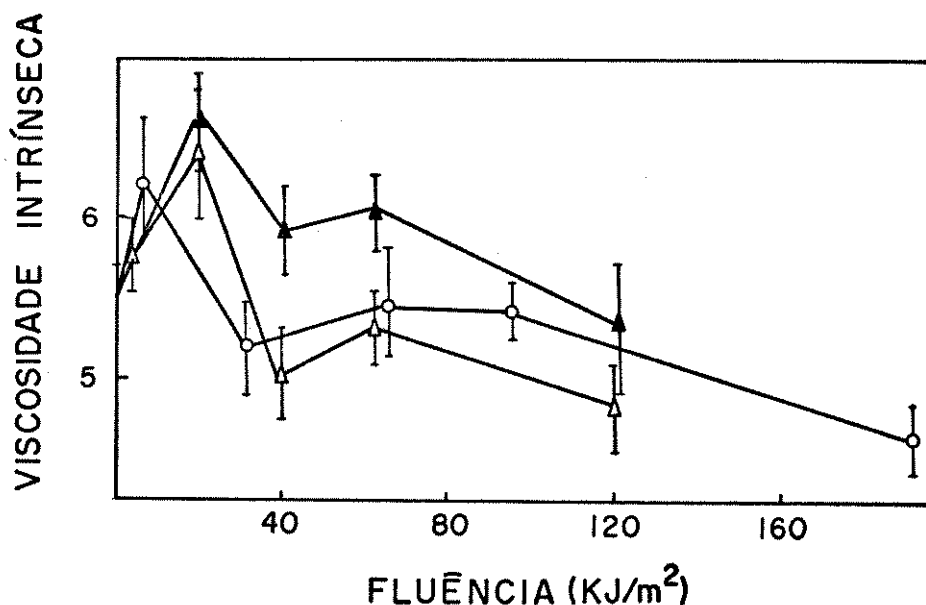


Figura 18. Viscosidade intrínseca de celulose irradiada a (o) $\lambda > 254$ nm, (Δ) $\lambda > 300$ nm e (\blacktriangle) $\lambda > 300$ nm em presença do sensibilizador.

son e col. [79] e Zhi-li e col. [78], o mecanismo de dissolução da celulose no sistema PF-DMSO consiste na reação do grupo hidroxila na posição 6 com o formaldeído liberado na degradação térmica do paraformaldeído, produzindo metilolcelulose, a qual dissolve quase simultaneamente em DMSO. Demonstrou-se que o grau de polimerização, DP, da celulose está relacionado com $[\eta]$ através da equação seguinte [78].

$$[\eta] = 2.78 \times 10^{-2} DP^{0.81}$$

Da figura 18 podemos tirar as seguintes conclusões:

1. Existe bastante semelhança entre o comportamento da viscosidade intrínseca em função da fluência de irradiação da celulose irradiada em sólido e da metilcelulose irradiada em solução (figura 16, pg. 51).

2. Não existe um decréscimo monotônico de $[\eta]$ com a fluência de irradiação, como reportado anteriormente na literatura [33]. Lamentavelmente Hon não dá informações que permitam calcular as fluências de irradiação por ele utilizadas, para fins de comparação [37].

3. As amostras em estudo apresentam um máximo no valor de $[\eta]$ na região de 0-20 kJ/m², sendo este máximo deslocado a valores menores de fluência no caso de celulose irradiada a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador. Observa-se também que estas amostras apresentam um mínimo de $[\eta]$ na faixa de 30-40 kJ/m². Na faixa de 60-70 kJ/m² ocorre um pequeno aumento de $[\eta]$ para todas as amostras e logo uma diminuição para valores maiores de 100 kJ/m².

4. Observa-se que o comportamento das amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm com e sem sensibilizador, é semelhante, sendo sempre os valores de $[\eta]$ maiores para as amostras irradiadas com sensibilizador.

5. Não puderam ser calculadas as viscosidades intrínsecas da celulose irradiada a $\lambda \geq 254$ no sistema PF-DMSO, já que não se obteve uma solução homogênea. Sempre existia um resíduo insolúvel, ainda a tempos e temperaturas maiores de reação.

Ao concluir esta seção, podemos dizer:

1. A irradiação uv-visível de celulose, provoca mudanças na estrutura e estas mudanças são refletidas através dos valores da viscosidade intrínseca. Estas mudanças são dependentes do comprimento de onda, da fluência de irradiação e do uso do sensibilizador.

2. Devido às perdas de massa na irradiação da celulose não é possível interpretar as mudanças da viscosidade intrínseca somente como mudanças de massa molecular média, já que pode-se tratar de compostos fisicamente diferentes.

3. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DE CELULOSE.

Fez-se análise por espectroscopia infravermelho das amostras de α -celulose irradiadas em diferentes condições, e estudou-se em primeiro lugar o índice de simetria [80], para ver a influência da irradiação uv-visível na distribuição das ligações tipo ponte de hidrogênio com respeito a força de ligação. Isto se apresenta na figura 19.

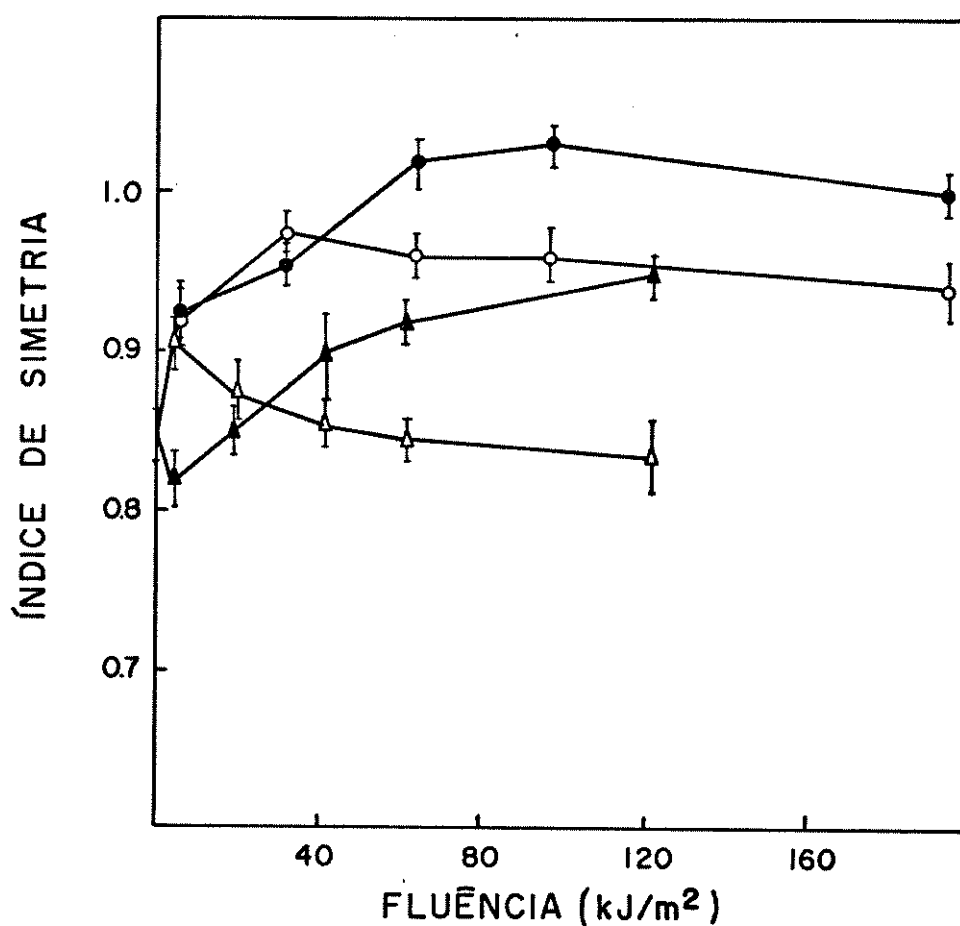


Figura 19. Índice de simetria de celulose irradiada a (o) $\lambda > 254$ nm sem sensibilizador, (●) $\lambda > 254$ nm com sensibilizador, (Δ) $\lambda > 300$ nm sem sensibilizador e (▲) $\lambda > 300$ nm com sensibilizador.

Da análise desta figura pode-se concluir que:

1. Existe um aumento acentuado da homogeneidade das ligações ponte de hidrogênio para a celulose irradiada a $\lambda > 254$ nm

com sensibilizador.

2. A amostra irradiada a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador apresenta a mesma tendência que a amostra irradiada com sensibilizador, sendo este aumento de menor magnitude. Podemos dizer então que a adição de sensibilizador acentua o aumento no valor do índice de simetria, e como vimos anteriormente, podemos explicar este fato como uma formação de ligações ponte de hidrogênio mais estáveis.

3. A amostra irradiada a $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador apresenta um máximo no valor de a/b ao redor de 4 kJ/m^2 para logo decair exponencialmente. Para uma fluência de aproximadamente 40 kJ/m^2 o valor de a/b é aproximadamente o valor da amostra sem irradiar. Para fluências entre 60 e 123 kJ/m^2 os valores de a/b são sempre menores que o da amostra sem irradiar.

4. Para a amostra irradiada a $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador, vemos que o comportamento da curva a/b contra fluência é oposto ao da amostra irradiada sem sensibilizador. Assim existe um mínimo a 4 kJ/m^2 . Quando a fluência de irradiação é 20 kJ/m^2 o valor de a/b é igual ao da amostra sem irradiar, e para valores maiores de fluência existe um aumento no valor de a/b com valores sempre superiores ao da amostra sem irradiar.

Podemos destacar mais uma vez que a irradiação uv-visível produz modificações na estrutura da celulose que se refletem agora através do índice de simetria. Em termos gerais podemos dizer que o tipo de ligações ponte de hidrogênio tornam-se mais uniformes, ou seja existiria predominância de um tipo de ligação ponte de hidrogênio, excepto no caso da amostra irradiada a $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador.

Não é possível interpretar estes resultados em função da cristalinidade, já que a celulose utilizada como controle (sem

irradiar) não é 100% cristalina e portanto coexistem celulose I e celulose amorfa. Deve-se destacar que as diferenças entre a celulose I e a celulose amorfa podem ser observadas por espectroscopia no infravermelho pela absorção na região de 1420 a 1440 cm^{-1} , a qual diminui com a diminuição da cristalinidade e com o aumento da proporção de celulose II na amostra. Assim variações no índice de simetria poderiam ser devidas a transformações de celulose I em celulose II ou a diminuição da cristalinidade [63].

3.1 CRISTALINIDADE DE CELULOSE.

Na análise por espectroscopia no infravermelho de celulose utilizou-se os parâmetros propostos por Nelson e O'Connor [66], O'Connor, Dupré e Mitchum [67] e Delides e Panagiotalides [80].

Na figura 20 se apresenta a razão de absorbâncias a 1430 cm^{-1} e 893 cm^{-1} , que mede as modificações da celulose considerada como um todo [67].

O primeiro fato a destacar é que o erro na determinação das absorbâncias em espectros diferentes é aproximadamente 4-5%, devido principalmente a que a técnica utilizada (pastilha de KBr) pode levar a degradação mecânica durante a confecção da pastilha. Com isto em mente podemos então analisar as tendências das curvas.

1. Para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador observa-se sempre uma diminuição da cristalinidade da celulose quando comparada com a amostra sem irradiar.

2. A mostra irradiada a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador apresenta uma diminuição da cristalinidade da celulose na faixa de irradiação considerada.

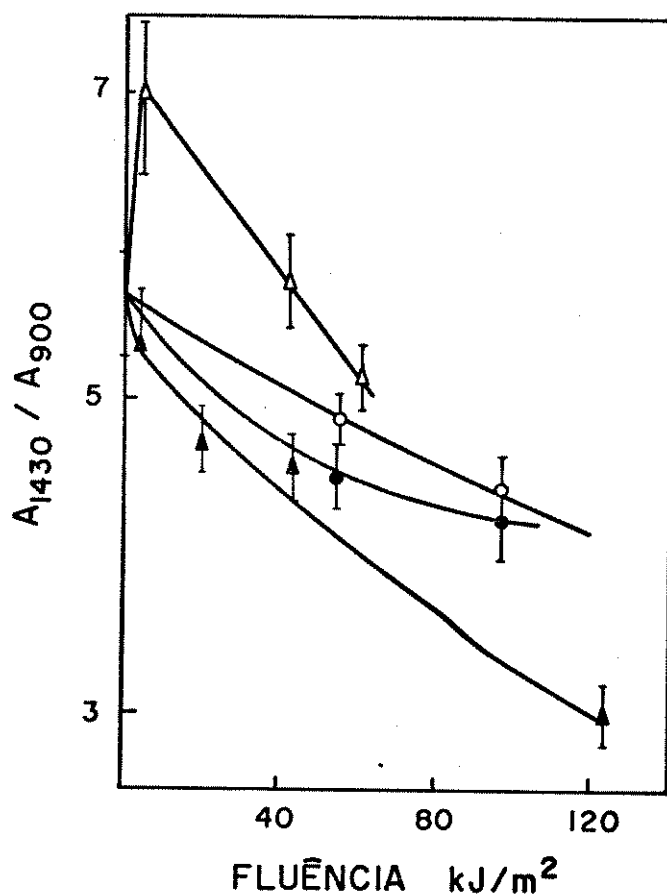


Figura 20. Razão de absorvâncias a 1430 cm^{-1} e 900 cm^{-1} da celulose irradiada a (O) $\lambda \geq 254\text{ nm}$ sem sensibilizador, (●) $\lambda \geq 254\text{ nm}$ com sensibilizador, (Δ) $\lambda \geq 300\text{ nm}$ sem sensibilizador e (▲) $\lambda \geq 300\text{ nm}$ com sensibilizador.

3. Para amostras irradiadas a $\lambda \geq 300\text{ nm}$ sem sensibilizador vemos que esta também apresenta um mínimo no valor da cristalinidade a 60 kJ/m^2 .

4. A cristalinidade das amostras irradiadas a $\lambda \geq 300\text{ nm}$ com sensibilizador apresenta um decaimento contínuo quando comparado com a amostra sem irradiar.

5. Os valores de cristalinidade da amostra irradiada a $\lambda \geq 300\text{ nm}$ sem sensibilizador foram sempre maiores que os do restante das amostras.

Destes fatos podemos dizer que a irradiação uv-visível provoca mudanças na estrutura cristalina da celulose. Em termos gerais esta modificação é no sentido de diminuição da cristalinidade da celulose para as amostras consideradas excetuando a celulose irradiada a $\lambda \gg 300$ nm sem sensibilizador.

Também deve-se destacar que existe uma correlação linear entre o índice de cristalinidade da celulose I e o índice de simetria (figura 21) para a celulose irradiada a $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador, onde podemos ver que uma diminuição de cristalinidade da celulose resulta numa distribuição mais homogênea das ligações ponte de hidrogênio com respeito a força da ligação. Em outras palavras, a luz de $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador destrói a parte cristalina da celulose e/ou transforma a celulose I em celulose II que como já vimos tem menor cristalinidade que a celulose I. Esta correlação não foi observada nas amostras irradiadas nas outras condições.

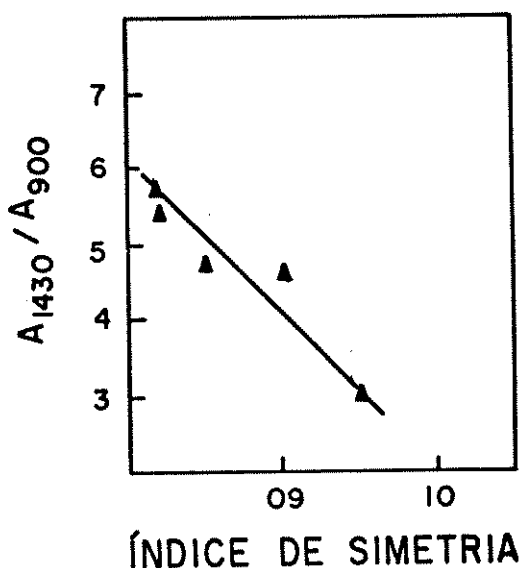


Figura 21. Correlação entre o índice de simetria e o índice de cristalinidade de α -celulose (algodão moído), irradiada a $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador a diferentes fluências.

A figura 22 apresenta o método de Delides e col. [80] para a determinação de cristalinidade de celulose. Com este método podemos chegar as mesmas conclusões que no caso anterior.

Para calcular a cristalinidade total da celulose (contribuição da celulose I e celulose II) utilizamos o método proposto por O'Connor e col. [67], ou seja a razão de absorbâncias das bandas a 1370 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Este índice de cristalinidade total se apresenta na figura 23.

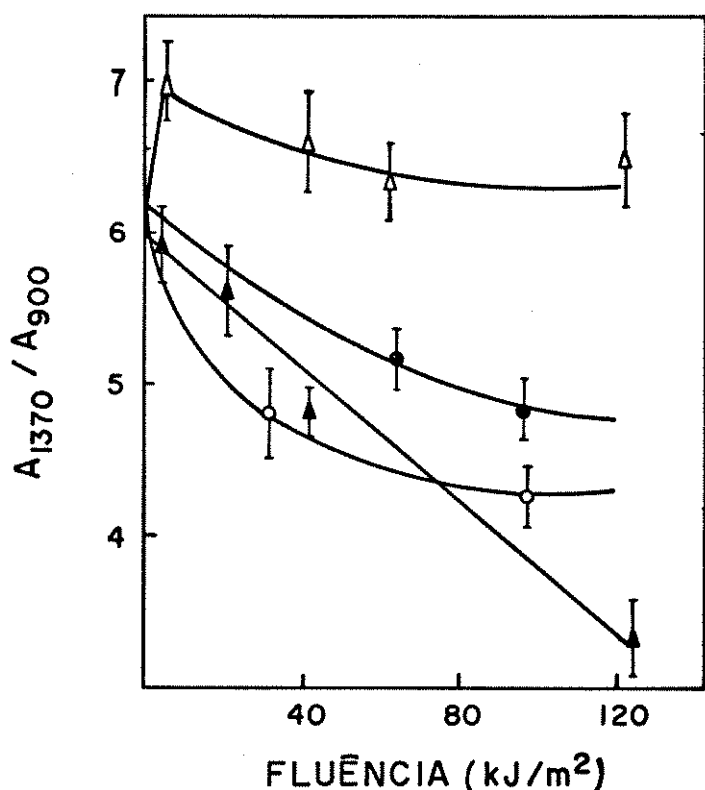


Figura 22. Índice de regularidade paracristalina de α -celulose segundo o método de Delides e col. [81] para amostras irradiadas a (\circ) $\lambda \gg 254\text{ nm}$ sem sensibilizador, (\bullet) $\lambda \gg 254\text{ nm}$ com sensibilizador, (Δ) $\lambda \gg 300\text{ nm}$ sem sensibilizador e (\blacktriangle) $\lambda \gg 300\text{ nm}$ com sensibilizador.

Da análise da figura 23 podemos concluir que:

1. As amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm com e sem sensibilizador tiveram sempre sua cristalinidade total aumentada quando comparadas com a cristalinidade total da amostra sem irradiar. Visto que a cristalinidade total da celulose I foi sempre maior ou igual a cristalinidade da celulose I sem irradiar (figura 22), podemos dizer então que nestas condições de irradiação ocorre a destruição da celulose amorfa.

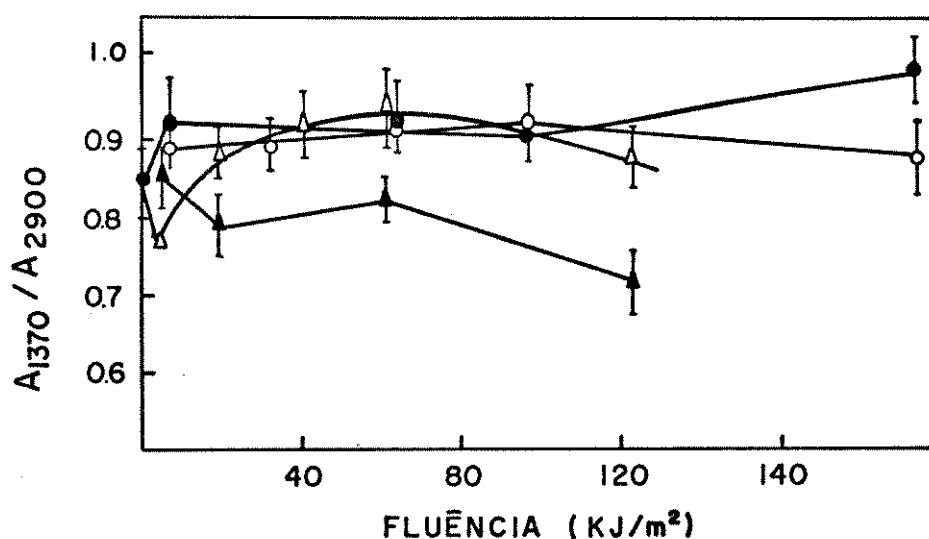


Figura 23. Razão de absorvância das bandas a 1370 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} para celulose irradiada a (o) $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador, (●) $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador, (Δ) $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador e (▲) $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador.

2. Observa-se que para uma diminuição da cristalinidade da celulose I quando as amostras são irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm com e sem sensibilizador (figuras 20 e 22) ocorre uma diminuição da cristalinidade total (figura 23), sugerindo que existe uma transformação de celulose I em celulose II.

3. Resumindo, em termos gerais podemos dizer que existe uma diminuição de cristalinidade quando a celulose é irradiada

com luz ultravioleta-visível. As evidências experimentais indicam que esta irradiação provoca a transformação de celulose I em celulose II.

4. Nos três índices de cristalinidade por nós estudados, a amostra que apresentou maior diminuição destes, foi sempre a irradiada a $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador.

5. É importante destacar que a transformação de celulose I em celulose II é aumentada pela presença do sensibilizador quando irradiada a $\lambda \geq 300$ nm. No mesmo comprimento de onda, em ausência de sensibilizador, vemos que as amostras sofrem transformações no sentido inverso, ou seja existe um aumento da cristalinidade, sugerindo a destruição da celulose amorfa.

A diminuição de cristalinidade quando a amostra é irradiada a $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador, sugere a ação da luz tanto na fase amorfa como na fase cristalina da celulose.

4 TERMOGRAVIMETRIA DE CELULOSE (para aspectos fundamentais e tratamento de dados veja o apêndice II).

A curva de termogravimetria de α -celulose sem irradiar se apresenta na figura 24.

Nesta curva podem-se distinguir três áreas diferentes:

a) Leve perda de massa devida a evaporação de água residual e produtos voláteis a temperatura menores que T_1 . T_1 representa a temperatura na qual começa a reação principal.

b) Região principal de degradação limitada entre T_1 e T_2 . T_2 é a temperatura do fim da reação principal. A ligeira curvatura que aparece ao redor de T_3 tem-se atribuído a formação e evaporação de alguns produtos voláteis [74], especialmente quando a taxa de aquecimento é baixa. T_3 é o fim da degradação.

c) Região de carbonização. T_4 representa o ponto onde se alcança massa constante.

Estas três regiões representam as principais etapas na degradação de celulose como foi sugerido por Chatterjee [74], ou seja iniciação, propagação e carbonização.

Na tabela XI se apresenta os valores de T_1 , T_2 , T_3 , T_4 para as amostras de α -celulose irradiada em diferentes condições.

Pode-se ver desta tabela que existem pequenas variações de T_1 , T_2 , T_3 e T_4 entre as amostras irradiadas em diferentes condições e a amostra sem irradiar.

A partir desta tabela podemos estabelecer que:

1. A irradiação com luz de $\lambda \gg 254$ nm sem sensibilizador, produz uma estabilização no início da reação principal de decomposição em aproximadamente $7-10^\circ\text{C}$ quando comparado com a amostra sem irradiar.

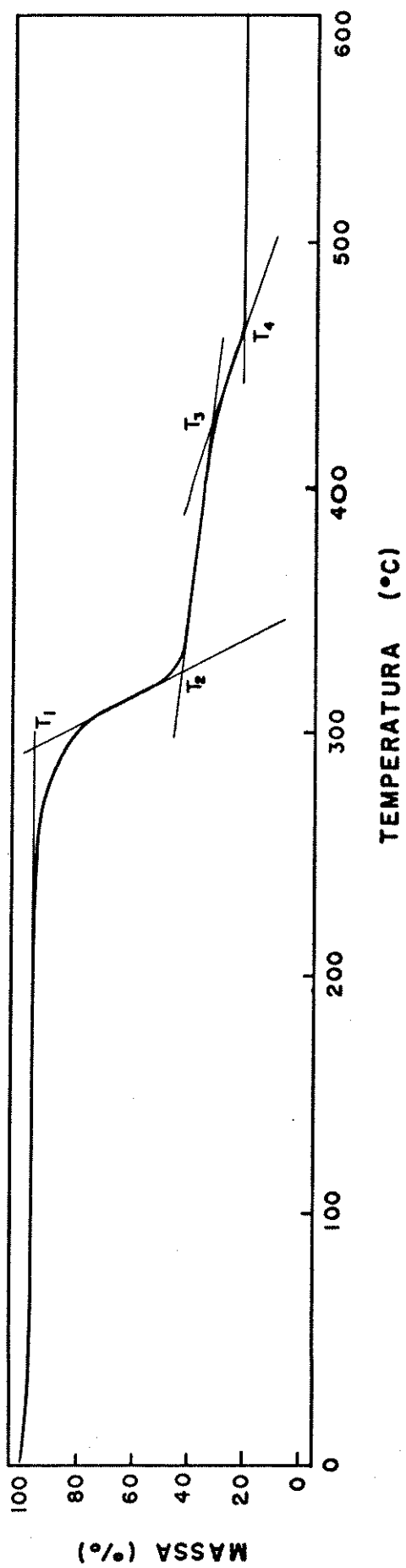


Figura 24. Termograma de -celulose sem irradiar (taxa de aquecimento 2.5 C/min).

Tabela XI. Temperaturas características na pirólise de α -celulose irradiada em diferentes condições.

Amostra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
sem irradiar	300	337	451	506
$\lambda > 254$ nm sem sensibilizador				
1	310	342	462	485
5	309	338	445	468
10	309	343	463	483
15	307	339	445	468
30	307	338	443	468
$\lambda > 254$ nm com sensibilizador				
1	299	341	450	468
5	296	344	470	486
10	295	336	444	478
15	298	339	454	473
30	295	338	442	475
$\lambda > 300$ nm sem sensibilizador				
1	307	341	462	481
5	305	336	447	472
10	307	342	459	485
15	305	336	451	472
30	305	341	459	483
$\lambda > 300$ nm com sensibilizador				
1	296	344	469	486
5	301	342	462	479
10	303	336	459	474
15	302	336	454	470
30	298	341	466	479

(a) minutos de irradiação

velocidade de fluência: $\lambda > 254$ nm 108 kJ/m²s
 $\lambda > 300$ nm 68.4 kJ/m²s

2. A irradiação com luz de $\lambda \gg 254$ nm com sensibilizador produz uma diminuição de aproximadamente 1-5°C no início da reação principal de decomposição.

3. Para a celulose irradiada a $\lambda \gg 300$ nm ocorre uma ligeira estabilização da amostra à temperatura T_1 em aproximadamente 5-7°C.

4. Para a celulose irradiada a $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador ocorre uma pequena desestabilização à temperatura T_1 .

Destaca-se que a irradiação em ausência de sensibilizador retarda o início da decomposição e a presença de sensibilizador faz esta começar a temperaturas menores, devido provavelmente a geração de radicais.

Estas pequenas diferenças se fazem mais evidentes quando examinamos os gráficos de α (alfa=fração de decomposição).

A figura 25-A-1 apresenta o gráfico de α contra T para a α -celulose irradiada a $\lambda \gg 254$ nm a diferentes fluências. Observa-se um comportamento sigmóide onde existe grande similaridade de comportamento na faixa de alfa entre 0.1-0.3. A figura 25-A-2 apresenta a expansão deste trecho da curva. A partir de $\alpha = 0.3$ começam a se manifestar diferenças maiores especialmente nas amostras irradiadas 5 e 15 minutos quando comparadas com a amostra sem irradiar.

A figura 25-B apresenta a curva de α contra T para α -celulose irradiada a $\lambda \gg 254$ nm em presença do sensibilizador. Na faixa de temperatura estudada observa-se em primeiro lugar uma diferença maior na fração de decomposição a 270°C, quando comparado com a figura 25-A-1. Assim também a fração de decomposição apresenta grandes diferenças no final da reação para todas as amostras consideradas. Observa-se também um grande cruzamento das curvas na faixa de 330-350°C.

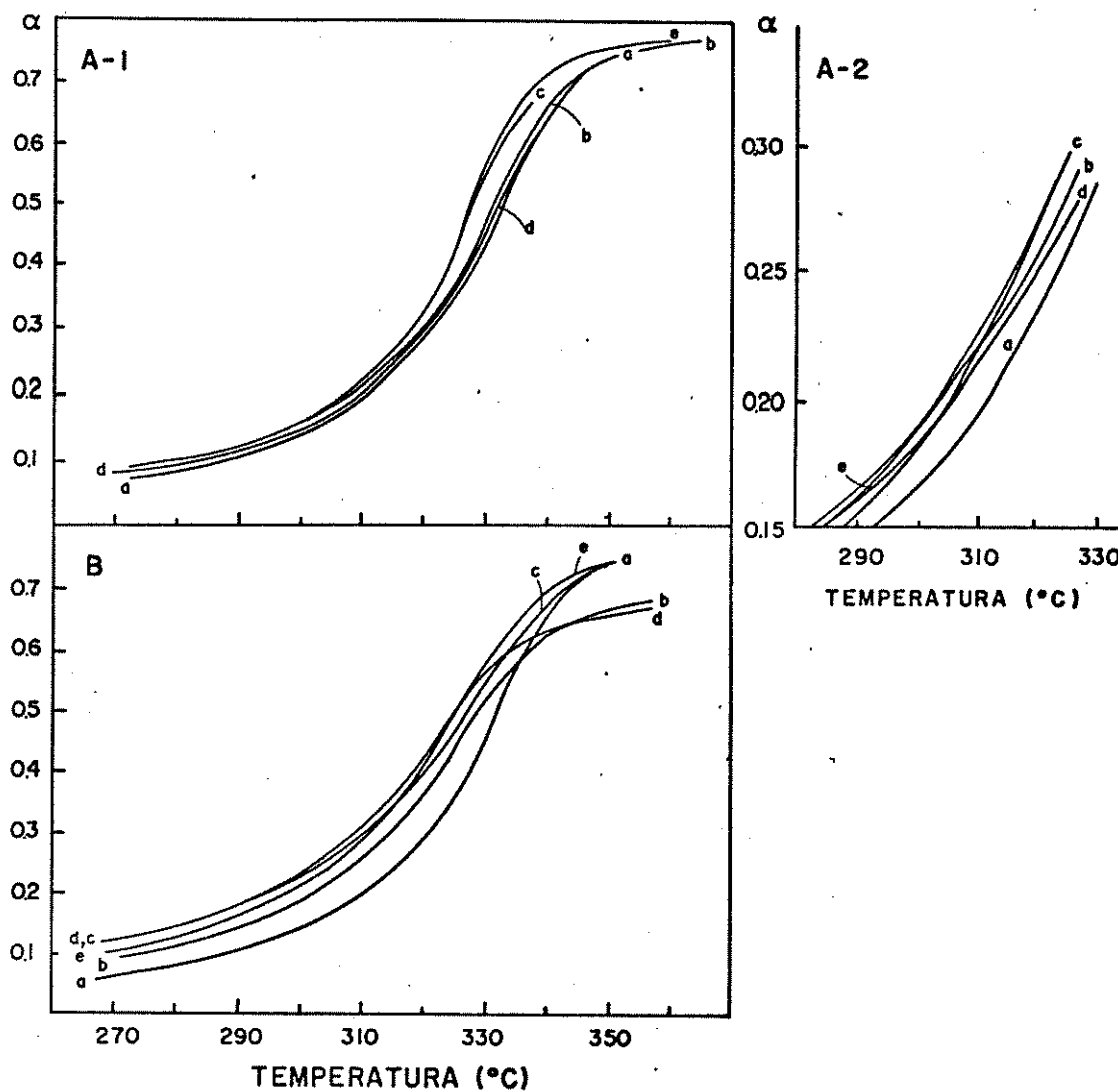


Figura 25. Fração de decomposição de α -celulose contra a temperatura, irradiada a (A) $\lambda > 254$ nm sem sensibilizador e (B) $\lambda > 254$ nm com sensibilizador durante diferentes tempos de irradiação: a) sem irradiar, b) 1 minuto, c) 5 minutos, d) 10 minutos, e) 15 minutos.

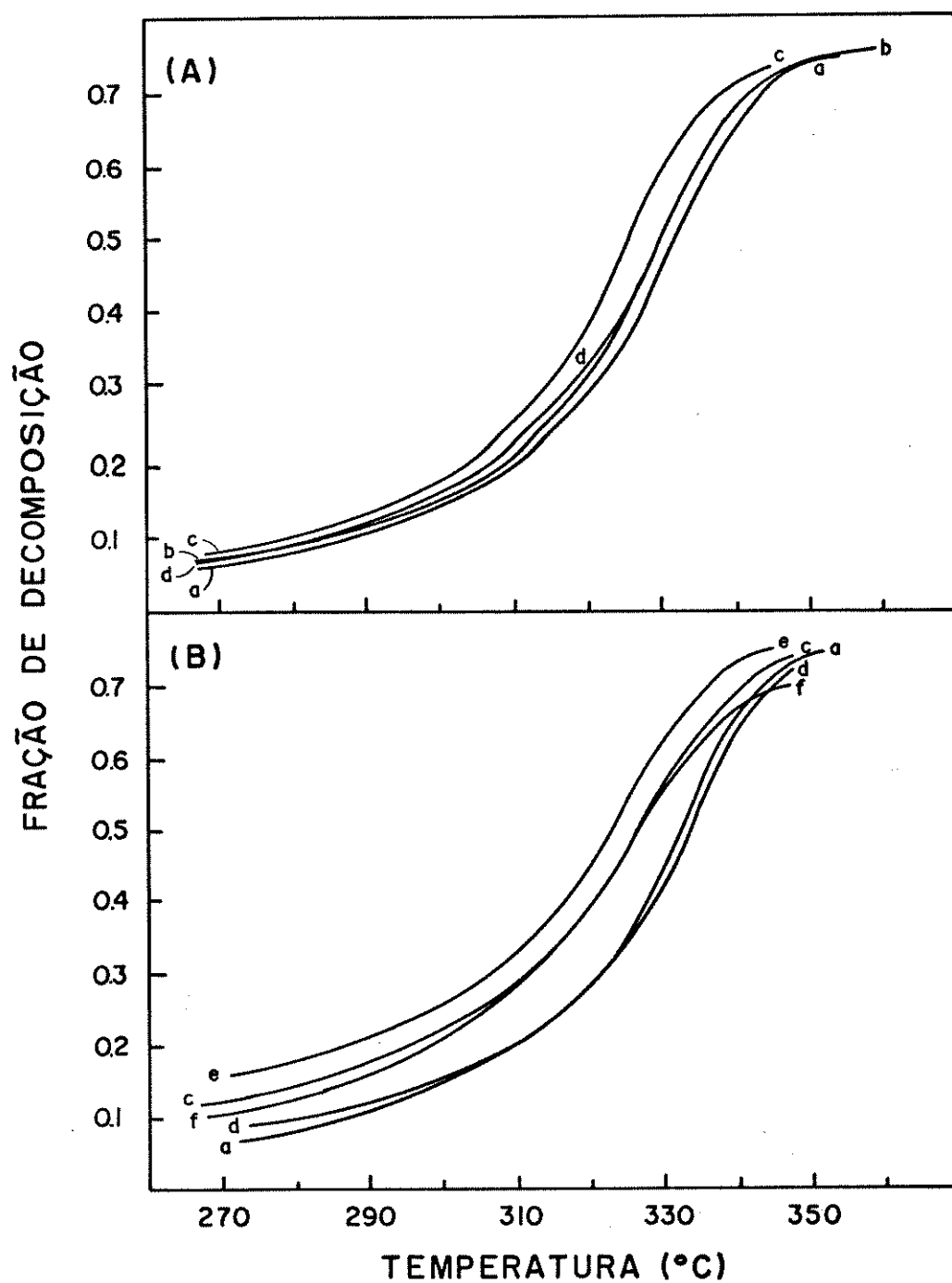


Figura 26. Fração de decomposição de α -celulose contra a temperatura, irradiada a (A) $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador e (B) $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador durante diferentes tempos de irradiação: a) sem irradiar, b) 1 minuto, c) 5 minutos, d) 10 minutos, e) 15 minutos, f) 30 minutos.

A figura 26-A apresenta a curva de α contra T para α -celulose irradiada a $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador. Destaca-se que ao igual que as amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador existe uma concentração das curvas na região de 270-280°C. As diferenças começam a se manifestar para valores de $\alpha > 0.2$.

A figura 26-B mostra o comportamento de α com a temperatura para α -celulose irradiada com diferentes fluências a $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador. Semelhantemente a amostra irradiada a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador existe uma diferença maior nos valores iniciais de α na faixa de temperaturas consideradas.

Mais uma vez observa-se que a irradiação uv-visível provoca modificações na celulose. Estas modificações se manifestam no comportamento da fração decomposta em função da temperatura. Estas diferenças devem provocar variações nos parâmetros que caracterizam a cinética de pirólise. Assim sendo realizamos um estudo da cinética de pirólise da celulose.

4.1 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO (veja apêndice II).

Em primeiro lugar foi aplicado o método diferencial na análise destas curvas, seguindo a proposta de Bamford and Tipper [81] e aplicando o método de "aplainamento" proposto por Heide e col. [82].

A análise das curvas de termogravimetria de α -celulose sem irradiar se apresentam na tabela XII.

A análise desta tabela nos mostra que os melhores valores do coeficiente de correlação correspondem as equações 14, 9, 7, 15 e 16. A equação 14 apresenta um acúmulo de pontos no início e no fim da curva, sendo que tais resultados não são representativos. Experiências com curvas geradas teoricamente para uma reação de primeira ordem (mecanismo F1), mostraram que o me-

Tabela XII. Cálculo da Energia de Ativação Aparente da Reação de Pirólise de Celulose sem irradiar (299.1-328.3°C).

Equação	Mec.	Coef. Lin.	Coef. Corr.	E(kJ/mol)
10,8,2	D1	1,648	0,2036	57,2±29,3
7,15,16	R2,R3,F1	0,893	0,9181	106,9± 4,9
6	A2,A3	-1,940	0,4874	89,5±17,0
13	D2	-0,830	0,1588	264,1±13,0
9	*	0,757	0,8622	207,7±13,0
14	D3	1,655	0,9756	210,4± 5,0
11	D4	-4,079	0,7908	105,0± 8,7

* não forma parte dos mecanismos básicos.

canismo D3 se ajustava muito bem ao conjunto de dados (geralmente melhor), mas com valores muito acima do teórico para a energia de ativação aparente. Com estas considerações, o melhor valor do coeficiente de correlação seria o correspondente ao mecanismo F1. Pelo próprio tratamento matemático na dedução deste mecanismo, o coeficiente de posição indica a ordem de reação para o mecanismo F1, independentemente de ser de primeira ordem [83]. Assim sendo, os cálculos foram refinados para se obter resultados mais confiáveis. Este refinamento consistiu em encontrar o intervalo de temperatura onde o coeficiente de correlação fosse o mais perto possível de 1, para o mecanismo F1, considerando a generalização de Freeman e Carrol [83]. O valor assim obtido para a amostra sem irradiar foi de 103.6 ± 1.9 (kJ/mol) para o intervalo de alfa compreendido entre 0.138 e 0.454. O coeficiente linear foi 0.925 e o coeficiente de correlação 0.9210.

O primeiro fato que se pode destacar é que o mecanismo de reação de pirólise nesta faixa de alfa e nestas condições de reação é aproximadamente de primeira ordem. Os valores reportados na literatura para a energia de ativação aparente variam desde 48.16 kJ/mol até 234 kJ/mol dependendo da faixa de temperatura considerada [84]. Lamentavelmente a referência 84 não dá outros dados experimentais para fins de comparação.

Apesar do coeficiente de correlação ser baixo, isto deve-se principalmente à dispersão dos pontos ao redor da reta e não a desvios dos pontos ao redor da reta.

A análise das amostras de α -celulose irradiadas em diferentes condições apresenta o mesmo comportamento que o da amostra sem irradiar, portanto foram sujeitas ao mesmo tipo de análise, primeiro aplicação do método generalizado (considerando todos os mecanismos possíveis) e comprovado mecanismo F1 como o que melhor se ajusta aos dados experimentais, se refinaram os cálculos para o tratamento de Freeman e Carrol [83]. Na tabela XIII se apresentam estes resultados.

Da análise desta tabela observa-se o seguinte:

1. O coeficiente de correlação é baixo, devido principalmente ao espalhamento dos pontos ao redor da reta apesar da aplicação do método de "aplainamento" por 5 vezes (a aplicação do método de "aplainamento" um número maior de vezes provoca erros muito grandes no valor da energia de ativação aparente, como observado a partir de curvas teóricas por nós geradas). As principais causas deste problema são de ordem experimental: instabilidade do instrumento utilizado e velocidade do registrador relativamente baixa, que permitia ler intervalos de 1°C a cada milímetro. Em segundo lugar existe uma propagação de erros devido ao próprio tratamento matemático, já que considera diferenças de di-

ferenças .

Tabela XIII. Energia de ativação do processo de pirólise de α -celulose irradiada em diferentes condições segundo o método de Freeman e Carrol.

Amostra	Alfa	C. Lin	C. Corr.	E(kJ/mol)
sem irradiar				
	0,138-0,454	0,917	0,9210	103,6 \pm 1,9
$\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador				
1 ^(a)	0,155-0,333	-1,540	0,9346	96,9 \pm 3,5
5	0,162-0,383	0,479	0,9444	207,9 \pm 7,1
10	0,175-0,431	0,161	0,9421	157,2 \pm 5,1
15	0,186-0,373	0,418	0,9816	216,9 \pm 4,9
30	0,196-0,338	-0,290	0,9554	195,1 \pm 7,5
$\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador				
10	0,199-0,463	0,463	0,9512	230,2 \pm 9,2
30	0,243-0,511	0,511	0,9743	266,1 \pm 6,8
$\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador				
1	0,147-0,356	-0,877	0,8950	122,4 \pm 5,6
5	0,207-0,383	0,805	0,9836	235,4 \pm 5,1
10	0,185-0,434	0,789	0,9380	200,4 \pm 7,1
15	0,143-0,344	-1,340	0,8909	103,7 \pm 5,1
30	0,159-0,357	-0,934	0,9406	111,1 \pm 4,0
$\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador				
1	0,259-0,368	4,582	0,9807	338,2 \pm 9,0
5	0,248-0,556	4,152	0,9561	391,2 \pm 11,0
10	0,127-0,263	-3,555	0,7126	61,0 \pm 5,6
15	0,248-0,527	1,551	0,9508	228,1 \pm 6,9
*			0,8266	92,5 \pm 5,7

(a) minutos de irradiação

velocidade de fluência: $\lambda \geq 254$ nm 108 kJ/m²s
 $\lambda \geq 300$ nm 68,4 kJ/m²s

* 10 minutos de irradiação, considerando mecanismo difusional

2. O coeficiente linear (que indica a ordem de reação) mostra que a reação é aproximadamente de primeira ordem no intervalo de alfa e temperatura considerada, para amostra sem irradiar. Esta ordem de reação está em concordância com valores relatados na literatura para outros tipos de celulose [84] e também através de termogravimetria estática [62].

3. Não foi possível obter valores reproduzíveis para todas as amostras de α -celulose irradiadas a $\lambda \gg 254$ nm com sensibilizador. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras irradiadas a 10 e 30 minutos.

4. Em termos gerais, pode-se ver que o valor da energia de ativação aparente das amostras irradiadas foi maior que o da amostra sem irradiar, e que o mecanismo de pirólise é diferente em todas as amostras. Destaca-se que os maiores valores desta energia de ativação aparente ocorreu para as amostras irradiadas a $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador, onde parece ocorrer o mecanismo difusional para a amostra irradiada durante 10 minutos.

A figura 27 apresenta a variação da energia de ativação aparente em função da fluência de irradiação.

Desta figura pode-se ver que as amostras irradiadas a $\lambda \gg 300$ nm com e sem sensibilizador apresentam a mesma tendência, sendo os valores da energia de ativação aparente da amostra irradiada com sensibilizador os maiores.

Não se encontrou uma correlação com os valores de cristalinidade já estudados. Assim podemos dizer que as mudanças produzidas pela irradiação com luz uv-visível se manifestam também através da energia de ativação aparente, num processo bastante complexo onde influem fatores como cristalinidade, área superficial e outros. Pode-se também dizer que nas condições de trabalho, o método de Freeman e Carrol utilizado na análise das cur-

vas de termogravimetria não mostrou resultados satisfatórios, devido a baixos coeficientes de correlação.

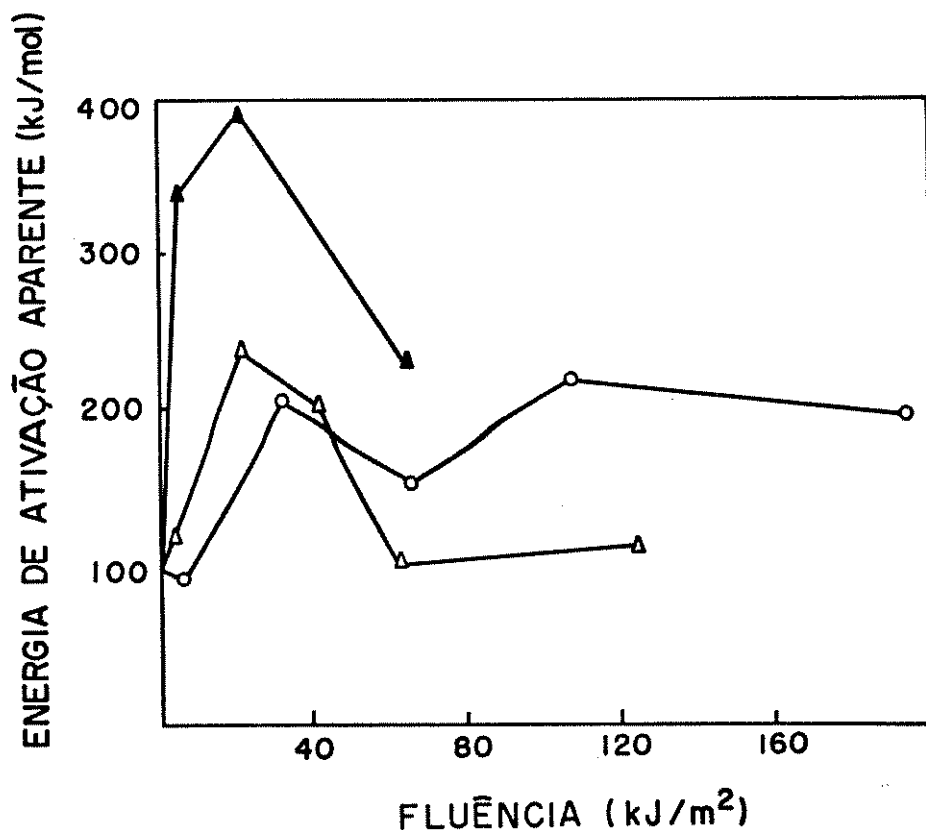


Figura 27. Energia de ativação aparente para α -celulose irradiada a (O) $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador, (Δ) $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador e (\blacktriangle) $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador.

Uma segunda fase na análise das curvas obtidas foi o estudo destes dados por outro método, considerando valores de alfa próximos a $(d\alpha/dT)_{n_{99}}$ [85,86], e assumindo um mecanismo de primeira ordem. Os resultados desta análise se apresentam na tabela XIV.

O primeiro fato a destacar nesta tabela é que foi, possível analisar todas as curvas. Nesta análise destaca-se o grande aumento no coeficiente de correlação (sempre melhor que 0.999).

Quando o método de Broido e Williams [86] é aplicado a α -celulose sem irradiar no mesmo intervalo no qual se aplicou o método de Freeman e Carrol [83] obtemos uma energia de ativação

Tabela XIV. Energias de ativação para processo de pirólise de α -celulose irradiada em diferentes condições segundo a aproximação de Broido e Williams.

Amostra sem irradiar	Coef. Corr.	E (kJ/mol)	
	0,99964	188,02	0,5113
$\lambda \gg 254$ nm sem sensibilizador			
1 ^(a)	0,99969	175,4	0,4622
5	0,99933	208,2	0,4358
10	0,99950	174,2	0,5160
15	0,99982	209,7	0,5287
30	0,99987	214,6	0,5263
$\lambda \gg 254$ nm com sensibilizador			
1	0,99961	144,4	0,4354
5	0,99976	124,5	0,5168
10	0,99946	116,6	0,4846
15	0,99991	157,7	0,4351
30	0,99985	122,3	0,4880
$\lambda \gg 300$ nm sem sensibilizador			
1	0,99973	185,3	0,4886
5	0,99967	191,6	0,4992
10	0,99951	174,5	0,4846
15	0,99979	199,9	0,5058
30	0,99992	185,7	0,5070
$\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador			
1	0,99905	115,5	0,4434
5	0,99982	142,9	0,4760
10	0,99974	186,7	0,4157
15	0,99992	151,5	0,5274
30	0,99989	138,5	0,4655

(a) minutos de irradiação

velocidade de fluência: $\lambda > 254$ nm 108 kJ/m²s
 $\lambda > 300$ nm 68,4 kJ/m²s

aparente de 117.5 kJ/mol e um coeficiente de correlação igual a 0.9741. O valor obtido para a energia de ativação aparente está em concordância com o obtido através do método de Freeman e Carroll e as diferenças podem ser atribuídas ao próprio erro desse método.

As amostras de α -celulose irradiada a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador apresentam um aumento no valor da energia de ativação aparente na reação de pirólise em alguns casos diminuição.

As amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm na presença do sensibilizador, apresentam em todos os casos uma diminuição de E. Esta diminuição de E pode ser atribuída em primeiro lugar a modificações da cristalinidade da amostra (diminuição) produzida pela irradiação uv-visível, devido a correlação entre E e cristalinidade demonstrada por varios autores [75,76].

Para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador os valores de E são da mesma ordem que os da amostra sem irradiar.

No caso da α -celulose irradiada a $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador, observa-se que os valores de E são menores que os da amostra sem irradiar, igualmente que no caso da α -celulose irradiada a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador. Isto nos permite afirmar que a influência do sensibilizador DG-1 é no sentido de abaixar a energia de ativação aparente na pirólise de celulose, segundo o mecanismo de primeira ordem dado pela aproximação de Broide e Williams. Este último método permite calcular também o fator de frequência A, mas com muito erro. Valores relatados na literatura para a pirólise de celulose variam entre 10^{12} e 10^{14} e por este método entre 10^{17} e 10^{19} [85].

Uma comparação destes diferentes intervalos se apresenta na tabela XV.

Tabela XV. Comparação entre os métodos de Freeman-Carrol e Broido e Williams para a pirólise de α -celulose irradiada em diferentes condições.

Amostra	Freeman-Carrol		Broido-Williams	
	Coef. Corr.	E (kJ/mol)	Coef. Corr	E(kJ/mol)
sem irradiar				
	0,912	103,6	0,99964	188,0
$\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador				
1 ^(a)	0,9346	96,9	0,99969	175,4
5	0,9444	207,9	0,99933	208,2
10	0,9421	157,2	0,99950	174,2
15	0,9816	216,9	0,99982	209,7
30	0,9554	195,1	0,99987	214,6
$\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador				
1			0,99961	144,4
5			0,99976	124,5
10	0,9512	230,1	0,99948	116,6
15			0,99991	157,7
30	0,9743	266,1	0,99985	123,3
$\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador				
1	0,8950	122,4	0,99973	185,2
5	0,9836	235,4	0,99967	191,6
10	0,9380	200,4	0,99951	174,5
15	0,8909	103,7	0,99979	199,9
30	0,9406	111,1	0,99992	185,7
$\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador				
1	0,9807	338,2	0,99905	115,5
5	0,9561	391,2	0,99982	142,9
10	0,8266	92,5	0,99974	186,7
15	0,9508	228,1	0,99982	151,5
30			0,99989	138,5

(a) minutos de irradiação
 velocidade de fluência: $\lambda \geq 254$ nm 108 kJ/m²s
 $\lambda \geq 300$ nm 68,4 kJ/m²s

APLICAÇÕES

HIDROLISE ENZIMÁTICA DE CELULOSE.

Visto que a irradiação uv-visível provoca mudanças na estrutura cristalina da celulose, e que esta é um fator importante na hidrólise de celulose, estudou-se a hidrólise enzimática de papel filtro Whatman Nº1, material padrão para medição de atividade enzimática, irradiado em diferentes condições. Os resultados se apresentam na figura 28.

A análise da figura 28 mostra que o comprimento de onda tem um papel importantíssimo no teor de glicose obtido após a hidrólise enzimática, juntamente com o sensibilizador.

Em primeiro, lugar pode-se ver que a irradiação a $\lambda \geq 254$ nm apresenta um pequeno acréscimo no teor de glicose obtido após a hidrólise para uma fluência de irradiação de 6 kJ/m^2 . Após esta fluência os teores de glicose obtido foram menores que o da amostra sem irradiar. A mesma tendência foi observada com as amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador. Assim pode-se concluir que a irradiação com luz de $\lambda \geq 254$ nm com e sem sensibilizador modificam a estrutura da celulose, mas estas modificações não são favoráveis a hidrólise da celulose.

Quando o comprimento de onda de irradiação é $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador pode-se ver que existe um aumento no teor de glicose produzido por hidrólise enzimática até uma fluência de 60 kJ/m^2 .

Ao irradiar a celulose com sensibilizador a $\lambda \geq 300$ nm pode-se ver que existe um grande aumento no teor de glicose produzida. Este aumento é de aproximadamente 100% quando comparado com a amostra sem irradiar. Destes dados pode-se ver que neste comprimento de onda apesar de ser de menor energia que $\lambda \geq 254$ nm, produz modificações estruturais que favorecem a hidrólise enzimática da celulose irradiada. Assim podemos dizer que o pré-trata-

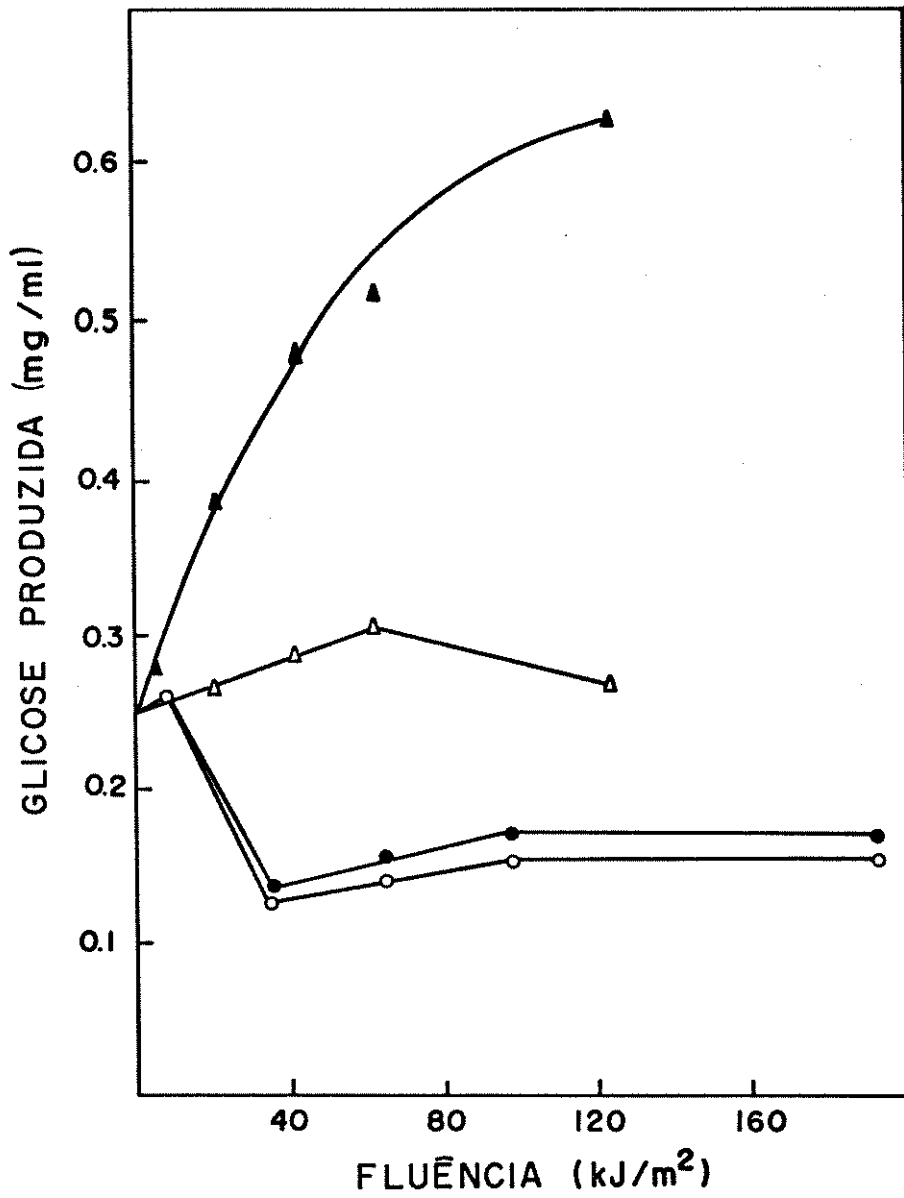


Figura 28. Teor de glicose produzida por hidrólise enzimática de celulose irradiada a (○) $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador, (●) $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador, (Δ) $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador e (\blacktriangle) $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador.

mento fotoquímico da celulose para hidrólise enzimática depende principalmente do comprimento de onda de irradiação, da adição de sensibilizador DG-I e da fluência de irradiação.

RENDIMENTO QUANTICO DA FOTOLISE DE CELULOSE.

Estudos realizados com celulose irradiada a $\lambda \gg 254$ nm e dissolvida em cadoxen, demonstraram que o rendimento quântico primário é da ordem de 1.7×10^{-3} , com um erro de 20% [87]. Um valor semelhante foi encontrado anteriormente por outros autores para a celulose no estado sólido irradiada no mesmo comprimento de onda [88-90].

Para estudar a eficiência da luz na degradação enzimática de celulose, definimos um novo parâmetro: o rendimento quântico de hidrólise.

$$\phi_H = \frac{\text{número de moléculas de glicose produzida por hidrólise enzimática}}{\text{número de fótons absorvidos pela molécula}}$$

Como a luz absorvida é proporcional à fluência de irradiação e o número de moles de glicose produzida é proporcional ao teor de glicose medida após a hidrólise, podemos então estimar o rendimento quântico de hidrólise. Na tabela XVI se apresenta este rendimento quântico de hidrólise relativo ao da amostra irradiada a $\lambda \gg 254$ nm sem sensibilizador.

Da tabela XVI podemos tirar as seguintes conclusões:

1. Em todos os casos considerados observa-se uma diminuição de ϕ_H com o aumento da fluência de irradiação. Isto indica que as modificações ocorridas na celulose irradiada nas diferentes condições, e observadas através da hidrólise enzimática, são favorecidas a baixas fluências de irradiação (tempos de irradiação pequenos).

Tabela XVI. Rendimento Quântico de Hidrólise de papel Whatman N°1 relativo a amostra irradiada 1 minuto a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador.

tempo irrad. (min)	RENDIMENTO QUANTICO DE HIDRÓLISE			
	$\lambda \geq 254$ nm		$\lambda \geq 300$ nm	
	sem sens	com sens	sem sens	com sens
1	1,000	1,040	1,520	1,702
5	0,092	0,100	0,316	0,474
10	0,050	0,054	0,176	0,298
15	0,036	0,038	0,121	0,206
30	0,018	0,019	0,057	0,123

velocidade de fluência: $\lambda \geq 254$ nm 108 kJ/m²s

$\lambda \geq 300$ nm 78,6 kJ/m²s

2. Esta diminuição é maior a $\lambda \geq 254$ nm que a $\lambda \geq 300$ nm.

3. A adição de sensibilizador DG-1 aumenta ϕ_H quando comparado com a amostra irradiada sem sensibilizador.

O efeito do comprimento de onda no rendimento quântico de hidrólise se observa mais claramente na tabela XVII, onde se apresenta a razão ϕ^{300} a ϕ^{254} em presença e ausência do sensibilizador.

Da tabela XVII podemos ver em primeiro lugar, que em todos os casos a razão de rendimentos quânticos é maior que 1, indicando que o processo de irradiação é mais efetivo para a hidrólise enzimática, quando irradiado a $\lambda \geq 300$ nm, ainda que a fluência de irradiação seja menor.

Observa-se também que o aumento do rendimento quântico

Tabela XVII. Efeito do comprimento de onda de irradiação no rendimento quântico de hidrólise.

tempo irrad. (min)	ϕ^{300} ϕ^{254}	
	sem sensibilizador	com sensibilizador
1	1,52	1,64
5	3,43	4,74
10	3,51	5,53
15	3,38	5,37
30	3,15	6,44

velocidade de fluência: $\lambda \geq 254$ nm 108 kJ/m²s

$\lambda \geq 300$ nm 68,7 kJ/m²s

de hidrólise é favorecido pela adição do sensibilizador DG-1.

Para estudar o efeito do sensibilizador no rendimento quântico ao mesmo comprimento de onda, fizemos a razão dos rendimentos quânticos de hidrólise em presença e em ausência de sensibilizador ao mesmo comprimento de onda. Os resultados se apresentam na tabela XVIII.

Ao observar os resultados da tabela XVIII, podemos ver que quando se irradia a $\lambda \geq 254$ nm em presença do sensibilizador, o teor de glicose produzido por hidrólise enzimática melhora entre 4 e 8%. Já no caso de irradiação com luz de $\lambda \geq 300$ nm a presença do sensibilizador durante a irradiação melhora o teor de glicose produzido pela hidrólise enzimática entre 12 e 118%. É necessário destacar que este rendimento quântico de hidrólise a $\lambda \geq 300$ nm aumenta com o tempo de irradiação, quando comparado com

a amostra sem sensibilizador.

Tabela XVIII. Efeito do sensibilizador no rendimento quântico de hidrólise.

tempo irrad. (min)	$\phi_{CS^a}^{254} / \phi_{SS^b}^{254}$	$\phi_{CS}^{300} / \phi_{SS}^{300}$
1	1,04	1,12
5	1,08	1,50
10	1,07	1,69
15	1,07	1,70
30	1,07	2,18

velocidade de fluência: $\lambda > 254 \text{ nm}$ 108 $\text{kJ/m}^2\text{s}$
 $\lambda > 300 \text{ nm}$ 69,7 $\text{kJ/m}^2\text{s}$

(a) com sensibilizador

(b) sem sensibilizador

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICO DE PAPEL WHATMAN Nº1.

Devido ao fato do papel Whatman Nº1 ser diferente da α -celulose, decidimos então fazer um estudo termogravimétrico deste material pré-tratado fotoquimicamente. Em primer lugar pode-se ver o gráfico da fração de degradação contra a temperatura na figura 30-A para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador. O primeiro fato a ser destacado é que as curvas apresentam diferenças significativas quando comparadas com a amostra sem irradiar. A irradiação provoca um deslocamento das curvas para regiões de temperatura maiores, para um mesmo valor de α .

Quando o papel Whatman Nº1 é irradiado a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador (figura 30-B), observa-se a perda do comportamento sigmóide de α contra a temperatura. Por tanto vemos que existe grande influência do sensibilizador quando a amostra é irradiada a $\lambda \geq 254$ nm provocando modificações de modo tal que o comportamento térmico das amostras é totalmente alterado.

Para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador (Figura 29-A) observa-se que as curvas se comportam de modo semelhante e existe muito pouca diferença entre elas e a amostra sem irradiar.

No caso das amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador (figura 30-B) observamos que estas apresentam maiores diferenças que no caso anterior. Estas diferenças devem ser refletidas melhor na energia de ativação aparente da reação de pirólise. Os valores da energia de ativação aparente da pirólise de celulose se apresentam na tabela XIX.

Nestes cálculos utilizou-se o mesmo critério que para a α -celulose. Aplicou-se o método de Freeman e Carrol e otimizou-

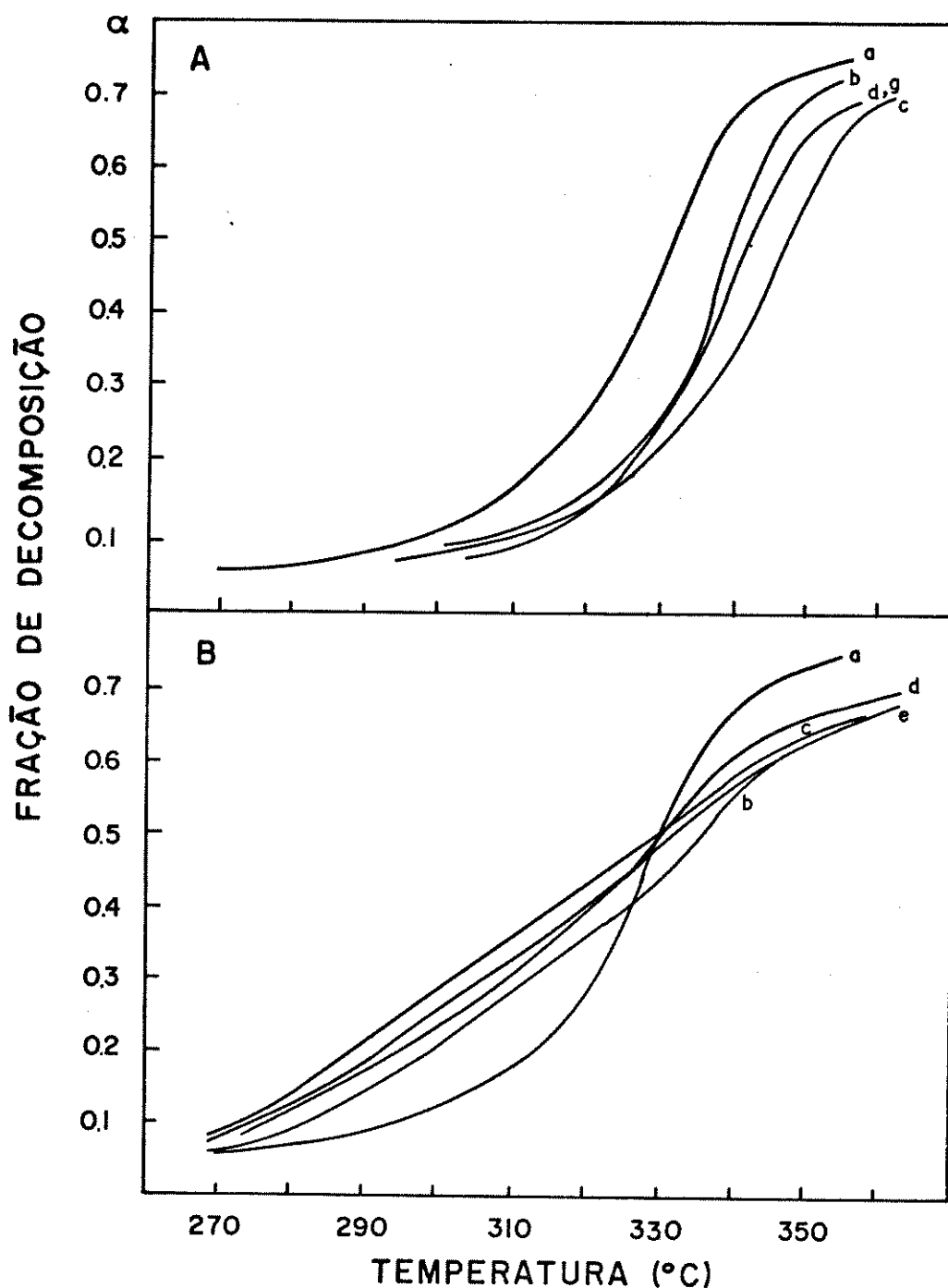


Figura 29. Comportamento de α em função da temperatura de papel Whatman Nº1 irradiado a (A) $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador e (B) $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador : (a) amostra sem irradiar, (b) 1 minuto, (c) 5 minutos, (d) 10 minutos, (e) 15 minutos e (g) 20 minutos.

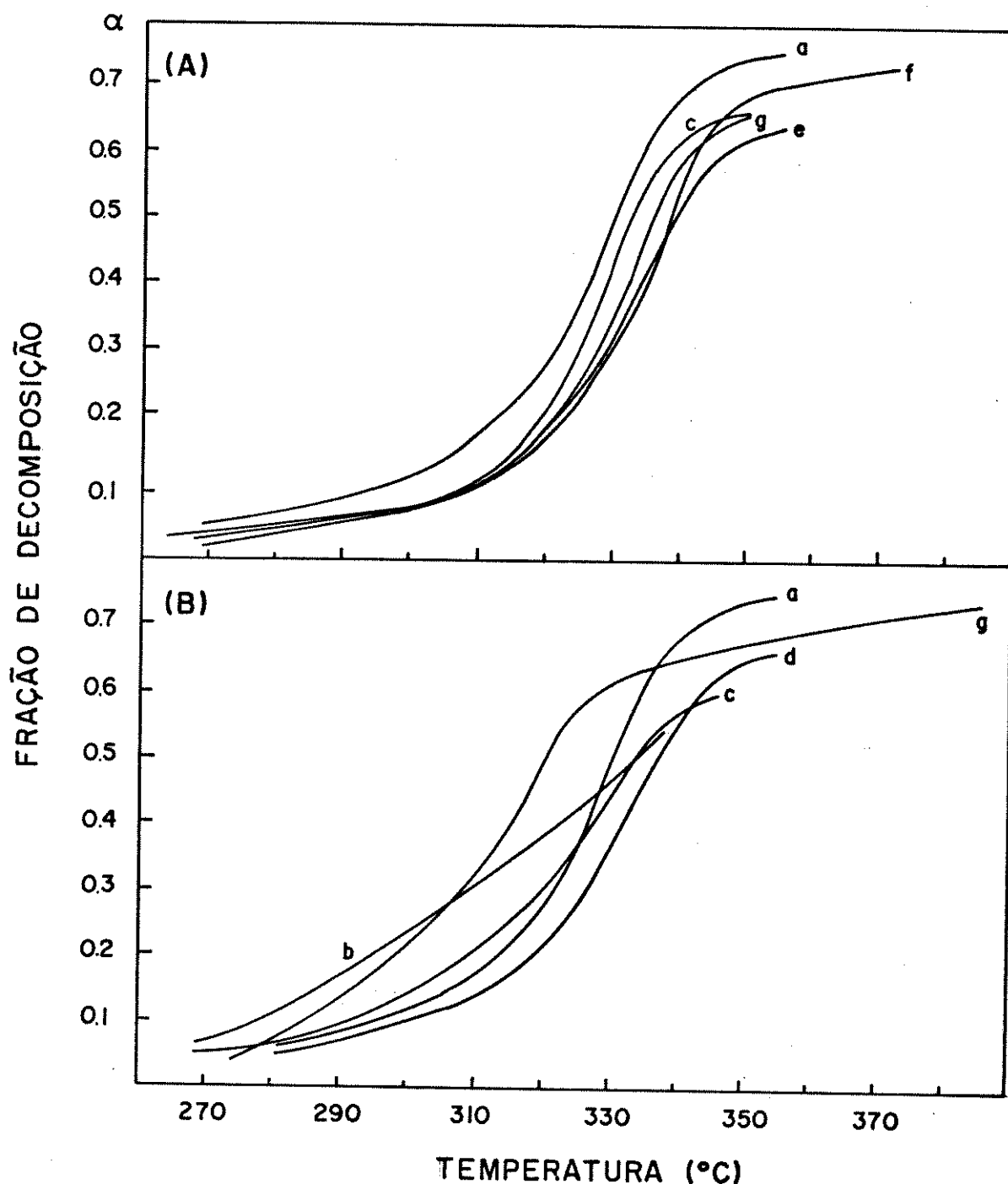


Figura 30. Comportamento de α em função da temperatura para papel Whatman N°1 irradiado a (A) $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador e (B) $\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador durante : (a) sem irradiação, (b) 1 minuto, (c) 5 minutos, (d) 10 minutos, (e) 15 minutos, (f) 30 minutos de irradiação e (g) 20 minutos de irradiação.

se para o mecanismo tipo F1, após a aplicação do método de "a-plainamento" 5 vezes.

A ausência de dados de energia de ativação a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador, deve-se ao fato que não foi possível ajustar nenhum mecanismo conhecido aos respectivos dados. Isto é devido provavelmente a linearidade da curva de alfa contra temperatura.

Da tabela XIX pode-se ver também que a pirólise de papel Whatman N°1 não apresenta uma cinética de primeira ordem. O valor da energia de ativação aparente para a reação de pirólise da amostra sem irradiar está dentro da faixa encontrada na literatura para uma reação semelhante [72].

Para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador, observam-se modificações significativas em todos os parâmetros. Em primeiro lugar, o intervalo de comportamento linear se reduz, a ordem de reação aumenta e os valores da energia de ativação aparente do processo de pirólise mudam, indicando que existem diferenças no material analisado.

Já para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador, o primeiro fato importante é o grande aumento dos valores da ordem de reação, e também o grande aumento no valor da energia de ativação aparente do processo. Este último fato é importante, já que como citado anteriormente estes valores podem estar relacionados com a cristalinidade da amostra. Destaca-se o grande aumento na estabilidade à decomposição térmica destas amostras. Esta estabilidade poderia ser devida em primeiro lugar ao desaparecimento da parte amorfa da celulose provocada pela irradiação a $\lambda \geq 300$ nm, originando oligômeros de glicose mais sensíveis à degradação térmica e celulose cristalina mais estável à degradação térmica.

Tabela XIX. Energia de ativação aparente da pirólise de papel Whatman Nº1 irradiado em diferentes condições, segundo o método de Freeman e Carrol, utilizando o método de "aplainamento" 5 vezes.

Amostra	alfa	C. Lin.	Coef. Corr.	E(kJ/mol)
sem irradiar	0,163-0,575	0,270	0,9742	283,7 ± 8,5
$\lambda > 254$ nm sem sensibilizador				
1 ^a	0,118-0,234	0,665	0,9463	374,5 ± 16,5
5	0,133-0,383	0,821	0,9510	215,3 ± 6,5
10	0,114-0,338	0,384	0,9516	224,2 ± 6,6
30	0,143-0,392	1,141	0,9832	287,3 ± 5,4
$\lambda > 300$ nm sem sensibilizador				
5	0,182-0,540	2,824	0,9925	423,0 ± 10,5
15	0,221-0,541	4,185	0,9858	456,5 ± 12,5
30	0,178-0,564	3,993	0,9986	539,7 ± 4,2
$\lambda > 300$ nm com sensibilizador				
5	0,203-0,516	-0,109	0,9332	114,4 ± 5,4
10	0,254-0,600	2,943	0,9844	379,2 ± 10,7
15	0,214-0,542	-0,243	0,9534	109,1 ± 4,3
30	0,225-0,537	0,240	0,8266	113,4 ± 9,7

velocidade de fluência: $\lambda > 254$ nm 108 kJ/m²s

$\lambda > 300$ nm 68,4 kJ/m²s

(a) minutos de irradiação

No caso das amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm na presença do sensibilizador DG-1, observa-se em termos gerais (excetuando o caso de 10 minutos de irradiação) que as energias de ativação aparente para o processo de pirólise variam entre 109-114 kJ/mol, valores considerados normais para celulose amorfa [76]. Este dado reveste-se da maior importância quando consideramos que o maior teor de glicose produzido na hidrólise enzimática do material irradiado se obtém nestas condições.

O aumento do coeficiente de correlação nestes análises é devido principalmente a uma maior precisão na leitura dos valores da massa, já que dobramos a velocidade do registrador.

Analizaram-se também as curvas de alfa contra temperatura utilizando a aproximação de Broido e Williams [86], como no caso da α -celulose. Os resultados se apresentam na tabela XX.

Na utilização do método de Freeman e Carroll [83], também não foi possível analisar as amostras irradiadas a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador.

Da tabela XX observa-se que quando o papel Whatman N°1 é irradiado a $\lambda \geq 254$ nm com sensibilizador, os valores da energia de ativação aparente do processo de pirólise é aproximadamente o mesmo que o da amostra sem irradiar (excetuando o caso da amostra irradiada 1 minuto). Destaca-se que apesar dos valores serem próximos aos da amostra sem irradiar, sempre o teor de glicose produzido por hidrólise enzimática foi menor. O caso de 1 minuto de irradiação é interessante pois foi o que apresentou o maior teor de glicose, inclusive ligeiramente maior que o da amostra sem irradiar. Este fato em princípio poderia ser interpretado como sendo devido a degradação da parte amorfa da celulose em oligómeros susceptíveis de serem degradados mais facilmente que a celulose amorfa, e sendo a celulose cristalina restante, a responsável pe-

lo comportamento térmico. Não devemos esquecer também que a irradiação com luz ultravioleta visível deve modificar a área superficial específica. No nosso caso não foi possível determinar este parâmetro devido a carbonização das amostras na temperatura de análise, além de que os valores da área obtida foram muito pequenas.

Para as amostras irradiadas a $\lambda \gg 300$ nm sem sensibilizador, observa-se um pequeno aumento no valor da energia de ativação aparente da pirólise de celulose (excetuando o material irradiado 10 minutos). Estas amostras apresentaram um teor de glicose obtido por hidrólise enzimática maior que o da amostra sem irradiar, e a interpretação deste fato poderia ser entendida ao igual que no caso da amostra irradiada 1 minuto a $\lambda \gg 254$ nm com sensibilizador.

Por último, as amostras irradiadas a $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador, apresentaram os menores valores da energia de ativação aparente e os maiores teores de glicose produzida por hidrólise enzimática. Em princípio podemos dizer que quando utilizamos luz de $\lambda \gg 300$ nm com sensibilizador as transformações estruturais no papel Whatman Nº1 são as mais profundas, como vistas pela análise termogravimétrica. Se estes valores estão realmente relacionados com a cristalinidade das amostras em estudo, podemos dizer então que a hidrólise enzimática depende grandemente da cristalinidade. Não obstante este fato, pode-se ver que não é suficiente para justificar o grande aumento na glicose obtida por hidrólise enzimática e são necessários maiores estudos estruturais para poder identificar e quantificar a influência de cada um. Destacamos que no caso da α -celulose, os menores valores da cristalinidade estudada por espectroscopia no infravermelho se obtiveram nestas condições.

Tabela XX. Energia de ativação aparente da pirólise de papel Whatman N°1 irradiada em diferentes condições segundo a aproximação de Broide e Williams.

Amostra	C, Corr,	E(kJ/mol)
sem irradiar		
	0,99975	223,6
$\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador		
1 ^a	0,99987	287,6
5	0,99991	199,8
10	0,99973	222,4
30	0,99936	236,1
$\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador		
1	0,99986	264,2
15	0,99990	202,0
20	0,99999	236,2
30	0,99993	249,3
$\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador		
5	0,99983	155,3
10	0,99998	193,1
15	0,99994	164,6
30	0,99982	159,8

velocidade de fluência: $\lambda \geq 254$ nm 108 kJ/m²s

$\lambda \geq 300$ nm 68,4 kJ/m²s

(a) minutos de irradiação

Devido às diferentes origens das amostras de celulose, fizemos uma comparação dos valores das amostras pré-tratadas fotoquimicamente em diferentes condições, segundo a aproximação de Broido e Williams. Esta comparação se apresenta na tabela XXI.

Desta tabela comparativa podemos ver em primeiro lugar que os valores da energia de ativação aparente da pirólise de α -celulose foram sempre menores. Isto está de acordo com a origem das amostras visto que a α -celulose provém de algodão moído e o papel Whatman N°1 de polpa de madeira, portanto a α -celulose é menos cristalina e deve apresentar menor energia de ativação.

Observa-se também que a maior diminuição no valor da energia de ativação aparente ocorre quando as amostras são irradiadas em condições diferentes. Assim para papel Whatman N°1 estas condições são $\lambda > 300$ nm com sensibilizador e para a α -celulose $\lambda > 254$ nm sem sensibilizador. No entanto por espectroscopia no infravermelho as menores cristalinidades da α -celulose se obtém a $\lambda > 300$ nm com sensibilizador. Isto indica que a energia de ativação aparente na pirólise da celulose depende não somente da cristalinidade, como também da orientação da celulose [65].

Tabela XXI. Comparação entre os valores da energia de ativação aparente de α -celulose e papel Whatman N°1 irradiadas em diferentes condições, segundo a aproximação de Broido e Williams.

Amostra	Energia de Ativação (kJ/mol)	
	Whatman N°1	α -celulose
sem irradiar	223,6	188,0
$\lambda \geq 254$ nm sem sensibilizador		
1 ^a	287,6	144,4
5	199,8	124,5
10	222,4	116,6
30	236,1	123,3
$\lambda \geq 300$ nm sem sensibilizador		
1	264,2	185,3
15	202,0	199,9
30	249,3	185,7
$\lambda \geq 300$ nm com sensibilizador		
5	155,3	142,9
10	193,1	186,7
15	164,5	151,5
30	159,8	138,5

velocidade de fluência: $\lambda \geq 254$ nm 108 kJ/m²s

$\lambda \geq 300$ nm 68,4 kJ/m²s

(a) minutos de irradiação

APLICAÇÕES II

PRODUÇÃO DE PROTEÍNAS UNICELULARES.

É conhecida na literatura uma grande quantidade de fungos celulolíticos [91-95]. Diversos estudos tem-se realizado recentemente visando o aproveitamento desta massa fungal como fonte de proteína.

Devido as mudanças produzidas pela luz uv-visível no pré-tratamento fotoquímico da celulose, decidiu-se utilizar este pré-tratamento no crescimento fungal, utilizando biomassa como única fonte de carbono.

Em primeiro lugar foram selecionados quatro fungos de conhecida atividade celulolítica, a saber Aspergillus sp, Chaetomium sp, Tricoderma reesei e Stachybotrys sp.

Foram feitas culturas com estes quatro fungos utilizando celulose microcristalina e palha de arroz como única fonte de carbono. Comparativamente foram feitas culturas destes fungos utilizando sacarose como única fonte de carbono.

Observou-se que na celulose e na palha de arroz não cresceram o Tricodermas reesei nem o Stachybotrys sp, mas sim em sacarose. Esta falta de crescimento provavelmente deve-se à utilização de um meio de cultura genérico para fungos e não um específico para cada um.

Este crescimento fungal foi quantificado visualmente. Os resultados se apresentam na tabela XXII.

Observações feitas em casca de arroz nos permitiram visualizar um inseto xilófago. Assim isolou-se três fungos e uma bactéria de seu aparelho digestivo os quais demonstraram ter atividade lignocelulolítica [96]. Um dos fungos isolados corresponde a Monilia sp. (FNC). Estudou-se o crescimento deste fungo e da bactéria, utilizando como única fonte de carbono casca de arroz, lignina e celulose. Este crescimento foi comparado ao do As-

Tabela XXII. Crescimento fungal em diferentes substratos e meios.

FUNGO	SUBSTRATO			
	Casca de Arroz		Celulose	
	c/sac.	s/sac.	c/sac.	s/sac.
<i>Aspergillus</i> sp.	++++	++	++++	++
<i>Chaetomium</i> sp.	++	+	++	+
<i>Tricoderma</i> <i>reesei</i>	+	-	+	-
<i>Stachybotrys</i> sp.	+	-	+	-
sac.=sacarose			[sac.] = 30 g/l	

(a) Indica crescimento

(b) Indica ausência de crescimento

pergillus sp. nas mesmas condições. Os resultados se apresentam na tabela XXIII. A partir destes resultados pode-se concluir o seguinte:

1. Em casca de arroz observou-se que o crescimento dos fungos e bactéria são inibidos por sacarose e nitrogênio.
2. Em lignina observou-se que na presença de nitrogênio e sacarose os microorganismos isolados do inseto xilófago crescem mais que *Aspergillus* sp., e na ausência destes nutrientes todos os microorganismos crescem aproximadamente na mesma proporção.
3. Em celulose, a sacarose e o nitrogênio inibem o crescimento da bactéria, e na ausência destes nutrientes existe um efeito sinérgico entre o fungo HNC e a bactéria BNC.
4. Todos os microorganismos crescem em ausência de sacarose e nitrogênio e este crescimento está diretamente relacionado com a produção de proteínas unicelulares.

Visto que ao estudar o crescimento fungal de Aspergillus sp. em celulose e casca de arroz irradiadas com luz de $\lambda \geq 254$ nm durante 1, 6, 12 e 24 horas (figura 31), o maior crescimento ocorreu nas amostras irradiadas durante 12 horas, realizamos o estudo do conteúdo protéico deste material.

É necessário destacar que a aparente contradição entre os melhores comprimentos de onda de irradiação para otimização da hidrólise enzimática e do crescimento fungal, é devido a que o fungo possui a capacidade de se adaptar ao meio em que se encontra para crescer, ao contrário a celulase que reconhece somente um tipo de substrato.

Para estudar o conteúdo protéico do Aspergillus sp. e da Monilia sp., fez-se análise do teor de aminoácidos no micélio, quando os fungos cresceram em sacarose. Estes resultados se apresentam na tabela XXIV.

Tabela XXIII. Comparação Visual do Crescimento de Diferentes Microorganismos em Diferentes Substratos.

Substrato Composição do Meio	Casca de Arroz				Lignina				Celulose			
	BNC	<u>Mon.</u>	HBNC	<u>Asp.</u>	BNC	<u>Mon.</u>	HBNC	<u>Asp.</u>	BNC	<u>Mon.</u>	HBNC	<u>Asp.</u>
S+N ^(a)	+	+	+	+	+++	+++	+++	+	+	+++	+++	++
SSN ^(b)	++	+	++	++	+	+	+	+	++	+	++	+
SS+N ^(c)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(a) Sacarose e Nitrogênio

BNC: Bactéria não caracterizada

(b) Sem Sacarose e sem Nitrogênio

Mon.: Monillia sp.

(c) Sem Sacarose e com Nitrogênio

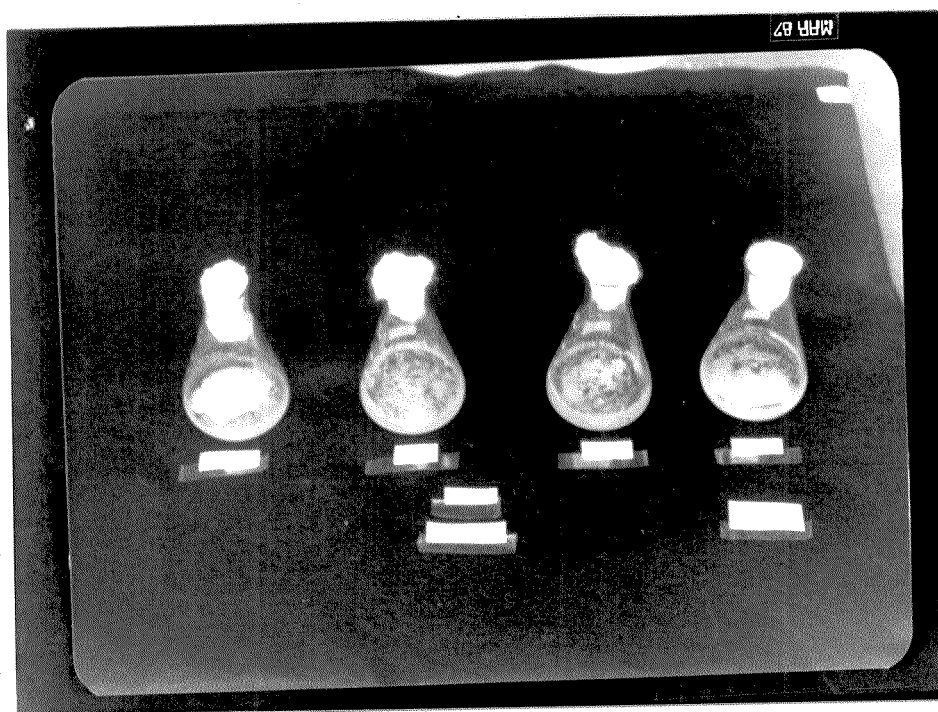
HBNC: Monillia sp. mais BNC.

Asp.: Aspergillus sp.



tempo de irradiação (h) 0 2 6 12

tempo de cultura: 0 dias



tempo de irradiação (h) 0 2 6 12

tempo de cultura: 5 dias

Figura 31. Crescimento de Aspergillus sp. em celulose irradiada a $\lambda \gg 254$ nm a diferentes fluências (a velocidade de fluência foi de $108 \text{ kJ/m}^2\text{s}$).

Tabela XXIV. Teor de aminoácidos no micélio de alguns fungos crescidos em sacarose, farinha de amendoim e farinha de soja. (97)

Aminoácido	<u>Asperg.</u>	<u>Monilia</u>	<u>T. viride</u>	Amendoim	Soja	FAO
Alanina	9,40	6,70	5,10	4,2	3,3	-
Arginina	2,03	2,50	4,00	10,6	7,3	-
A. Aspartico	8,36	7,50	7,30	15,1	3,7	-
Cisteína	7,01	0,01	--	1,6	1,9	1,2
A. Glutámico	8,70	8,30	9,90	17,4	18,4	-
Glicina	7,70	7,30	5,90	5,0	4,0	-
Histidina	1,40	1,45	1,60	2,1	2,9	-
Isoleucina	5,30	3,30	4,00	4,0	6,0	4,2
Leucina	7,40	5,70	5,10	6,7	8,0	4,8
Lisina	3,60	3,90	4,40	3,0	6,8	4,2
Metionina	1,00	1,45	2,00	1,0	1,7	2,2
Fenilalanina	3,50	2,90	5,50	5,1	5,3	2,8
Prolina	3,10	4,30	3,70	5,2	5,0	-
Serina	5,60	4,10	2,60	6,6	4,2	-
Treonina	5,00	4,65	4,40	1,6	3,9	2,8
Triptofano	--	--	--	-	-	1,4
Tirosina	1,80	2,00	3,70	4,4	4,0	2,8
Valina	0,00	6,90	4,80	4,4	5,3	4,2

(a) Calculada como: aminoácidos totais mais a quantidade de amônia liberada dividida pelo peso da amostra e multiplicada por 100.

CONCLUSÕES

Tem-se encontrado que a irradiação da celulose com luz ultravioleta visível modifica a sua estrutura da celulose, como evidenciado por dados de perda de massa e mudança na viscosidade intrínseca das amostras irradiadas em função da fluência de irradiação.

O estudo das mudanças da cristalinidade da celulose irradiada realizado por espectroscopia infravermelho mostra que:

1. As ligações ponte de hidrogênio tornam-se mais homogêneas após irradiação com luz de $\lambda \geq 254$ nm. Este efeito aumenta com o uso do sensibilizador DG-1.

2. Estas ligações ponte de hidrogênio tornam-se mais heterogêneas quando a celulose é irradiada a $\lambda \geq 300$ nm. Ao acrescentar o sensibilizador DG-1 antes da irradiação, observou-se um aumento na homogeneidade destas ligações.

3. Em termos gerais observou-se que existe uma diminuição da cristalinidade da celulose tipo I, passando a celulose tipo II por efeito da irradiação. Isto ocorre em todas amostras estudadas, exceto para a irradiada com $\lambda \geq 300$ nm em ausência do sensibilizador.

4. A análise termogravimétrica de celulose das amostras pré-tratadas fotoquimicamente mostrou que o método de Freeman e Carrol [83] não é o mais apropriado para a análise dos dados experimentais. A utilização da aproximação de Brodo e Williams [86] apresentou excelentes resultados na análise destes dados experimentais. Assim, observou-se que os valores da energia de ativação aparente variam em função da faixa de decomposição, comprimento de onda de irradiação, fluência de irradiação, na presença ou não do sensibilizador DG-1.

5. O efeito da irradiação se reflete também no intervalo de temperatura onde ocorre a degradação principal da celulose, e no valor de T_m e d_{m0} .

6. Ao realizar a hidrólise enzimática das amostras pré-tratadas fotoquimicamente, observa-se que o comprimento de onda de irradiação em presença ou não do sensibilizador tem um papel importantíssimo no teor de glicose produzido por hidrólise enzimática. Assim, é possível obter um aumento no teor de glicose da ordem de 150%, para as amostras irradiadas a $\lambda \geq 300$ nm em presença do sensibilizador DG-1 durante 30 minutos (120 kJ/m^2), quando comparado com a amostra sem irradiar.

7. Ao irradiar com luz de $\lambda \geq 254$ nm diminui o teor de glicose produzido por hidrólise enzimática.

8. Observou-se que o rendimento quântico de hidrólise aumenta com a adição do sensibilizador e diminui com o aumento da fluência de irradiação. O rendimento quântico de hidrólise é maior a $\lambda \geq 300$ nm que a $\lambda \geq 254$ nm.

9. Observou-se também que é possível aumentar o crescimento fungal quando as amostras são pré-tratadas fotoquimicamente, e que o melhor comprimento de onda para lograr estes resultados foi $\lambda \geq 254$ nm. Sugere-se que os estudos posteriores neste campo sejam feitos nestes comprimento de onda.

- Resumindo, todos os pontos colocados dentro dos objetivos originais foram plenamente alcançados.

PARTE EXPERIMENTAL.

MATERIAIS

- Lâmpada de irradiação de gas de mercúrio de 125 W ,
modelo HQ-Osram
- Glicose-oxidase tipo VII (Sigma G2133)
- o-dianisidina (Sigma D 3252)
- Tris (Trizma Base Sigma T 1503)
- Ácido clorídrico concentrado (Merck)
- Triton X-100 (Sigma)
- Etanol 98% (Sigma)
- Padrão estabilizado de Glicose 1 mg/ml (Sigma G 8500)
- Ácido cítrico monohidratado pa. (Merck)
- Hidróxido de sódio pa. (Qeel)
- Celulase (Gist-Brocardes nv Maxazyme CLH)
- Hidróxido de amônia (Merck)
- Sulfato de Cobre pentahidratado pa. (Merck)
- Papel Wathman Nº 1
- Celulose microcristalina
- Carboximetilcelulosa de sódio (British Celanese
tipo F4)
- Metilcelulose (Methocell MD Dow Chem. Co.)
- Casca de arroz moída
- Palha de trigo moída
- Aspergillus sp. (Isolado do solo)
- Stachybotrys sp. (Isolado do solo)
- Chaetomium sp. (Isolado do solo)
- Dimetilsulfóxido pa. (Merck)
- Paraformaldeído (Carlo Erba)
- Brometo de Potássio pa. (Merk)

EQUIPAMENTOS

- Espectrofotômetro ultravioleta visível Zeiss PMQ-II
- Espectrofotômetro ultravioleta visível Zeiss DMR-21
- Fluorímetro Perkin Elmer MPF-44 B
- Análizador Térmico Perkin Elmer DSC-2
- Espectrofotômetro infravermelho Shimadzu IR 408
- Espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer 399
- Viscosímetro de Oswald
- Radiometro Yellow Springs Instruments modelo YSI 65

- Irradiações:

Colocam-se as amostras a uma distância adequada da lâmpada (sem cobertura de vidro) e irradiam-se por diferentes períodos de tempo, em comprimentos de onda maiores de 254 nm. Para irradiações a comprimentos de onda maiores de 300 nm utiliza-se um filtro de vidro Pyrex e para comprimentos de onda maiores de 320 nm utiliza-se filtro químico segundo a referência [17].

O papel Wathman Nº 1, a celulose, a palha e casca de arroz foram irradiadas no estado sólido. Os derivados da celulose foram irradiados em solução aquosa 10^{-3} M.

Os espectros de absorção foram obtidos num espectrofotômetro Zeiss DMR 21 e os espectros de fluorescência num fluorímetro Perkin Elmer MPF-44 B.

- Tampão citrato.

Dissolve-se 210 g de ácido cítrico monohidratado em 710 ml de água destilada, adiciona-se NaOH até pH 4.4 (aproximadamente 55g). Completa-se o volume a 1000 ml acertando o pH a 4.6.

- Solução de enzima para hidrólise.

Prepara-se uma solução 1.5 mg/ml de celulase em tampão citrato pH 4.6. Agita-se durante 10 minutos e filtra-se.

- TGD (Reagente para determinação de glicose)

Tampão Tris: Dissolve-se 6.1 g de Tris em 8.5 ml de HCl 5 N e dilui-se a 100 ml com água destilada, o pH deve ser 7.0.

Solução de peroxidase: Dissolve-se 4.0 mg de peroxidase tipo I em 0.5 ml de água destilada.

Solução de detergente: Dissolve-se 2.0 g de Triton X-100 em 8.0 ml de etanol 98 %.

Solução de o-dianisidina: Dissolve-se 10 mg de o-dianisidina em 1 ml de etanol.

Preparação do TGD: Adiciona-se 1 ml de solução de o-dianisidina e 1 ml de solução de detergente a 100 ml de tampão Tris 0.5 M a pH 7.0. Filtra-se a vácuo caso houver partículas em suspensão. Ao filtrado adiciona-se 4.0 mg de glicose oxidase e 0.5 ml de peroxidase. Mistura-se bem e mantém-se no escuro e na geladeira. A solução é estável por vários dias na geladeira.

- Hidrólise enzimática de celulose [98]

50 mg de papel filtro Whatman Nº 1 se introduzem em 0.5 ml da solução de celulase e 1.0 ml de tampão citrato 0.05 M pH 4.8 e incuba-se durante 1 hora a 45 °C.

- Determinação de Glicose.

Adiciona-se 3.0 ml de TGD a 100 ul da amostra hidrolisada (líquida) e incuba-se por 90 min a 40°C. Esfria-se a 0 °C

para deter a reação e mede-se a absorvância a 420 nm, num espectrofotômetro Zeiss PMQ 11. As experiências em triplicata, apresentaram um erro menor que 2%.

- Crescimento fungal.

O crescimento fungal foi realizado em matraz tipo Erlenmeyer de 125 ml, contendo 20 ml de meio líquido Czapek [99] e 200 mg do substrato irradiado fotoquimicamente, como única fonte de carbono. Os fungos foram mantidos em placa de Petri, com meio Czapek sólido [99] e tendo sacarose como fonte de carbono. Estes fungos foram replicados cada duas semanas.

- Trabalho Computacional.

O programas de computação TERMO5.F4 foi rodados no computador PDP 10 de nossa Universidade [100].

- Medições de Fluência.

As fluências foram medidas no radiometro modelo YSI 65 da Yellow Springs Instruments, USA, à mesma distância que foram irradiadas as amostras. A velocidade de fluência para $\lambda > 254$ nm foi de 108 kJ/m e para $\lambda > 300$ nm foi de 68.4 kJ/m .

- Análise Termogravimétrica.

As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 60 ml/min, utilizando aproximadamente 1 mg de amostra com velocidade de aquecimento de 2.5 K/min na faixa de 0-600 C.

- Viscosidade.

- Viscosidade.

Mediram-se os tempos de escoamento do solvente puro e das soluções do polímero num viscosímetro Ostwald a 30.00 ± 0.05 °C. O tempo de escoamento do solvente puro deve ser maior que 120 segundos para evitar fazer correções por perda de energia cinética. Nestas condições o tempo de escoamento de solvente puro foi de 275 seg. e os das soluções variam entre 400 e 600 seg.

- Secagem de DMSO

Deixa-se secar o DMSO por dois dias com silicagel (para cromatografia preparativa, Merck tipo E) com agitação, ativada durante 2 hrs a 130°C. Após isto é destilado ao vácuo e recebido sobre peneira molecular. O destilado é tampado com um tubo contendo CaCl_2 e guardado na geladeira. Esta destilação deve ser feita cada 3 ou 4 vezes que for aberto o balão.

- Análise infravermelho.

Os espectros na região do infravermelho das diferentes amostras de celulose, foram feitos em KBr 1%. As pastilhas foram moldadas durante 8 minutos, submetidas ao vácuo por 1 minuto e logo prensadas 1 minuto a 95 MPa, para permitir uma melhor resolução do espectro.

APENDICE I

FOTOQUÍMICA.

1. NATUREZA DA LUZ.

A luz é uma forma de energia cujas propriedades se interpretam tanto pela teoria quântica como ondulatoria [101,102].

A teoria ondulatoria é completamente exitosa na descrição de efeitos relacionados com propagação, reflexão, refração, interferência, difração e polarização da luz. Na teoria clássica do eletromagnetismo, a luz é descrita em termos de vibrações transversas envolvendo campos elétricos e magnéticos (fig. 1). Os vetores elétricos e magnéticos estão em planos perpendiculares à direção de propagação e perpendiculares entre si. A cor da luz está determinada pelo comprimento de onda da irradiação.

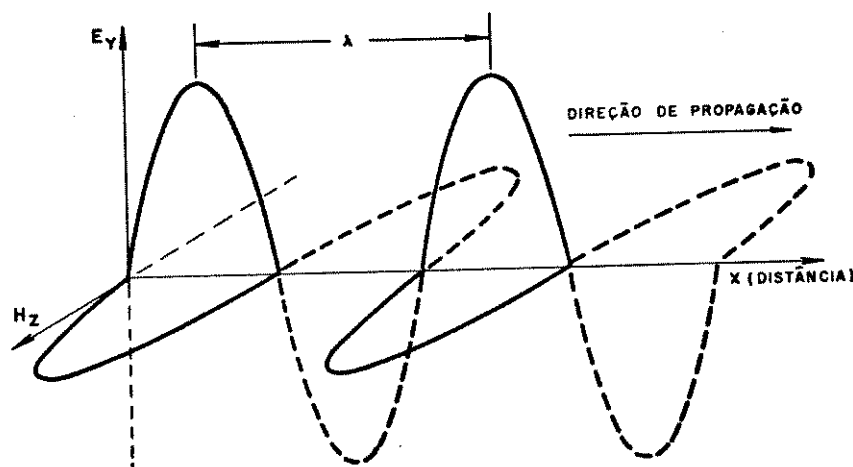


Figura 1. Representação da onda de luz pelos vetores elétricos (E_y) e magnéticos (H_z).

Entre os efeitos que não podem ser explicados pela teoria ondulatoria se encontram a radiação do corpo negro, efeito fotoelétrico e efeito Compton, os quais envolvem espalhamentos de

radiação de alta energia, tais como raios gama, com aumento no comprimento de onda.

Segundo a teoria quântica, a energia absorvida ou emitida por moléculas em quantidades discretas (quantas ou fótons) que possuem energia E está dada por:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

onde ν é a frequência e h a constante de Plank, c e λ são a velocidade e o comprimento de onda da luz no mesmo meio [101].

A posição de uma banda de absorção as vezes se expressa em número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$ (Å^{-1})) em centímetros recíprocos. Assim 3000 Å^{-1} equivalem em números de onda a

$$\bar{\nu} = 1/3 \times 10^{-5} \text{ cm} = 3.33 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

ou em frequência a

$$\nu = c/\lambda = 3 \times 10^{10} \text{ (cm/s)} / 3 \times 10^{-5} \text{ cm} = 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Rearrangando a equação (1), podemos escrever

$$E_2 - E_1 = h\bar{\nu}c = 2.86 \times 10^{-3} \bar{\nu}$$

ou

$$E_2 - E_1 = 2.86 \times 10^4 / \lambda \text{ (nm)}$$

onde $E_2 - E_1$ é a diferença de energia entre os estados inicial e final em kcal/mol, e $\bar{\nu}$ o número de onda expressado em centímetros recíprocos e λ o comprimento de onda expressado em nanômetros.

A quantidade de energia produzida através da absorção de um mol de fótons por um composto a um comprimento de onda determinado é equivalente a energia de 6.02×10^{23} fótons. Esta energia é chamada de einstein. Assim um einstein de 254 nm é igual a

$$E_2 - E_1 = 2.86 \times 10^4 / 254 \text{ nm} = 112.6 \text{ kcal/mol}$$

A tabela I apresenta a energia correspondente à região 200-700 nm.

Tabela I. Energia dos fótons em função do comprimento de onda.

λ (nm)	(cm^{-1})	E	
		(kcal/mol)	eV
200	50,000	143,0	6,20
250	40,000	114,4	4,96
300	33,333	95,3	4,13
350	28,571	81,7	3,54
400	25,000	71,5	3,10
450	22,222	63,5	2,76
500	20,000	57,2	2,48
550	18,182	52,0	2,25
600	16,666	47,7	2,07
650	15,385	44,0	1,91
700	14,286	40,8	1,77

1.3 LEIS BÁSICAS DA FOTOQUÍMICA.

Quatro importantes regras ou leis tem evoluído através dos anos. Estas se podem enunciar como segue:

1. Somente a luz absorvida por um sistema é efetiva na produção de uma mudança fotoquímica (lei de Grotthus-Drapper).

2. Cada fóton ou quanta absorvido ativa uma molécula na etapa de excitação primária de uma sequência fotoquímica.

3. Cada fóton ou quanta absorvida por uma molécula tem uma certa probabilidade de popular o estado singleto excitado de menor energia S_1 ou o estado tripleto de menor energia.

4. O estado singleto ou tripleto de menor energia são os pontos de partida (em solução) para a maioria dos processos fotoquímicos.

1.4 RENDIMENTO QUANTICO PRIMARIO.

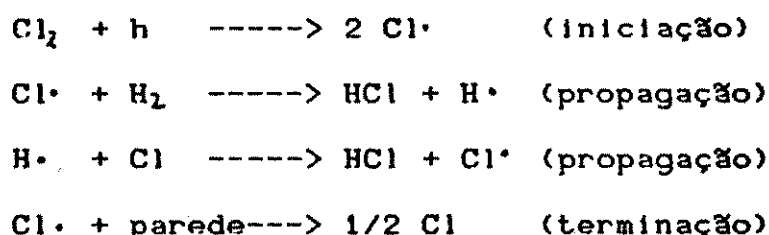
Um processo fotoquímico primário compreende a serie de eventos que começam com a absorção do fóton pela molécula e finaliza pelo desaparecimento da molécula ou pela conversão a um estado tal que a sua reatividade seja estatisticamente não maior que a da molécula similar em equilíbrio térmico com o meio ambiente.

A relação quantitativa entre o número de moléculas que reagem ou se formam e o número de fótons absorvidos na unidade de tempo está dada pelo seu rendimento quântico, o qual pode ser definido para um dado sistema como

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas que sofrem um processo particular}}{\text{número de quantas absorvidos pelo sistema}}$$

Assim, se para cada fóton absorvido a molécula experimenta um certo processo fotoquímico, o rendimento quântico para o processo é igual a unidade. Se outros processos competem com o já considerado, o rendimento quântico será menor que a unidade.

Esta consideração não é necessariamente válida para formação de produtos, onde podem ocorrer processos secundários tais como formação e recombinação de radicais livres. Um exemplo disto é a irradiação de Cl onde (HCl) é aproximadamente 10^6 , devido a reações em cadeia.

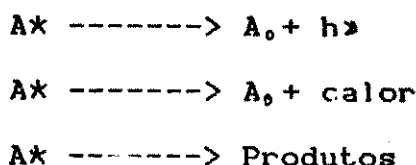


1.5 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS.

Todas as reações fotoquímicas envolvem estados eletronicamente excitados. Cada estado excitado possui energia, meia vida e estrutura definida. Os estados excitados são entidades químicas diferentes ao estado fundamental e se espera que se comportem diferentemente.

1.6 ESTADOS ELETRONICAMENTE EXCITADOS.

A energia de excitação adquirida pela molécula A, pela absorção de um fóton, ser dissipada por qualquer dos três processos dados a seguir:



onde A_0 representa a molécula A no estado fundamental e A^* a molécula A no estado excitado.

O diagrama de energia apresentado na figura 2 mostra os processos que envolvem estados excitados. Esta figura indica os estados excitados singlete de menor energia (spins emparelhados) S_1 e o tripleto de menor energia (spins desemparelhados) T_1 . A linha horizontal indica a menor energia de excitação eletrônica (relativa ao estado fundamental) dos vários estados no seu menor nível vibracional. Os processos radiativos se indicam por uma linha contínua e os processos não radiativos por uma linha ondulada.

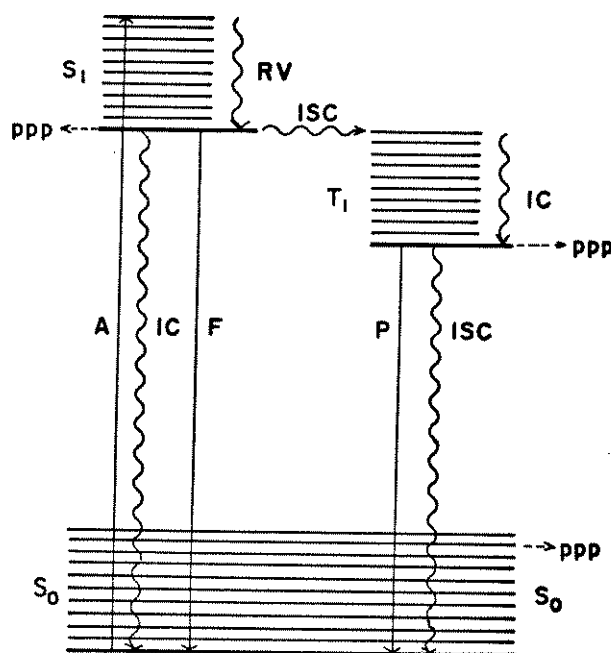


Figura 2. Diagrama de Jablonski modificado [47]. S : estado singlete fundamental, S_1 : primeiro estado singlete excitado, T_1 : primeiro estado tripleto excitado, A: absorção, F: fluorescência, P: fosforescência, RV: relaxamento vibracional, IC: conversão interna, ISC: cruzamento intersistemas, ppp: processo fotoquímico primário

EMISSÃO.

A meia vida radiativa de um estado excitado se pode definir em termos de processos de decaimento de primeira ordem.

A escala de tempo de uma sequência fotoquímica é determinada pela rapidez da emissão radiativa espontânea ao nível fundamental S_0 desde os níveis S_1 e/ou T_1 . O fenômeno de emissão desde S_1 ao estado fundamental é chamado de fluorescência. A meia vida inerente a fluorescência desde o nível S_1 varia desde 10^{-9} a 10^{-6} s para a maioria das moléculas orgânicas. Fosforescência é a emissão desde o nível T_1 ao estado fundamental e a meia vida deste processo varia desde 10^{-3} a 10 s para a maioria das moléculas orgânicas.

1.5.3 PROCESSOS NÃO RADIATIVOS.

Os processos não radiativos convertem um estado eletrônico em outro sem envolver absorção ou emissão de radiação. Excesso de energia vibracional que resulta de um processo não radiativo é transformado rapidamente em calor por colisões com moléculas do meio ambiente. Existem dois processos não radiativos de especial importância:

1. Conversão Interna. É a conversão não radiativa intramolecular entre estados eletrônicos diferentes da mesma multiplicidade, por exemplo processos singlete-singlete ou triplete-triplete ($S_1 \rightsquigarrow S_0$, $T_1 \rightsquigarrow T_0$).

2. Cruzamento Intersistemas. É a conversão não radiativa intramolecular entre estados singletes e tripletes ($S_1 \rightsquigarrow T_1$, $T_1 \rightsquigarrow S_0$).

Todas as transições não radiativas envolvem algum tipo de transferência de energia, por exemplo transferência de energia

desde a molécula excitada ao meio ambiente. Esta energia pode ser transferida em grandes quantidades (transferência de energia eletrônica) ou em quantidades relativamente pequenas (transferência de energia vibracional, rotacional e translacional).

APENDICE II

CINÉTICA DE TERMOGRAVIMETRIA DINÂMICA DE CELULOSE.

Os métodos utilizados para obtenção de parâmetros cinéticos na termogravimetria dinâmica mais simples são:

1. Métodos Integrais
2. Métodos Diferenciais
3. Métodos aplicados a velocidades iniciais

Estes métodos estão baseados na combinação de três equações:

$$(d\alpha/dt) = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

$$T = T_0 + bt \quad (3)$$

onde α é a fração decomposta

k é a constante de reação à temperatura T na escala absoluta.

A : fator pré-exponencial

E : energia de ativação aparente

b : taxa de aquecimento

T_0 : temperatura inicial da experiência.

Da combinação destas três equações obtemos

$$[(d\alpha/dt)/f(\alpha)] = (A/b) \exp(-E/RT) \quad (4)$$

A forma logarítmica desta equação permite a sua linearização

$$\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)] = \ln(A/b) - E/RT \quad (5)$$

Assim o gráfico de $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ contra $1/T$ nos permite obter o valor da energia de ativação aparente da pirólise, a partir da inclinação da reta.

A grande dificuldade deste método está no conhecimento exato de $f(\alpha)$, ou seja uma expressão matemática que permita descrever o comportamento de alfa em função da temperatura.

Uma aproximação muito utilizada atualmente é a de Coats e Redfern [81], que utilizam expressões da forma

$$d\alpha/dt = k (1-\alpha)^n \quad (6)$$

Outra aproximação tem sido postulada por Freeman e Carroll [83]. Eles propõem a expressão

$$[d(1-\alpha)/dt] = k (1-\alpha)^n \quad (7)$$

Combinando as equações (2) e (7) e tomando o logaritmo natural obtemos

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln A - E/RT + n \ln(1-\alpha) \quad (8)$$

diferenciando parcialmente com respeito a T obtemos

$$\frac{\partial[\ln(d\alpha/dt)]}{\partial[\ln(1-\alpha)]} = \frac{-E/R \partial 1/T}{\partial[\ln(1-\alpha)]} + n$$

assim

O gráfico de

nos dá uma linha reta e da sua inclinação podemos obter o valor da energia de ativação aparente de pirólise.

Devido a que as reações de pirólise podem ser controladas por nucleação e difusão, tem-se postulado outras expressões (Tabela I), as quais podem ser tratadas pelo método de Freeman e Carroll [79]. Este método foi o inicial utilizado na análise dos nossos dados de pirólise. Na tabela I se apresentam os mecanismos estudados.

APROXIMAÇÃO DE BROID E WILLIAMS [82].

A decomposição de um reagente de sólido pode-se expressar como uma reação de primeira ordem em função do peso normalizado como:

$$dN_t/dt = kN_t \quad (12)$$

onde k é a constante de reação

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (13)$$

onde A : é o fator pré-exponencial

E : é a energia de ativação

R : é a constante universal dos gases

T : temperatura absoluta

Tabela I. Mecanismos de reação numa reação de pirólise [76].

1.- Equações de velocidade aceleratórias		nº equac.
1.1 Lei Potencial	$d^{1/n} = kt$	(2)
2.- Equações de velocidade sigmóides		
	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2} = kt$	(6, n=2)
Avrami - Erofa'ev	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3} = kt$	(6, n=3)
	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4} = kt$	(6, n=4)
Prout - Tompkins	$\ln(\alpha/(1-\alpha)) = kt$	(9)
3.- Equações de velocidade desaceleratórias		
3.1 Baseadas em mecanismos de difusão		
Difusão Unidimensional	$\alpha^2 = kt$	(10)
Difusão Bidimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = kt$	(13)
Difusão Tridimensional	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = kt$	(14)
Ginstling-brownshtein	$(1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}) = kt$	(11)
3.2 Baseadas em modelos geométricos		
Diminuição de Área	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	(7, n=2)
Diminuição de Volume	$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	(7, n=3)
3.3 Baseadas na ordem com respeito a alfa		
Primeira Ordem	$-\ln(1-\alpha) = kt$	(15)
Segunda Ordem	$(1-\alpha)^{-1} = kt$	(16)
Terceira Ordem	$(1-\alpha)^{-2} = kt$	(17)

α : fração de decomposição

se B é a taxa de aquecimento (dT/dt) temos

$$dN_R/dT = -(AN_R/B \exp(-E/RT)) \quad (14)$$

Broido [81] demonstrou que uma aproximação razoável para a equação (14) é:

$$\ln \ln (1/N_R) = -E/RT + \ln (ART_m^2/BE) \quad (15)$$

onde T_m é a temperatura onde dN/dT é máxima.

Assim o gráfico de $\ln \ln (1/N_R)$ contra $1/T$ nos permite encontrar o valor da energia de ativação aparente da reação de pirólise.

Método de Aplainamento [78].

Supondo que nós temos 3 pontos experimentais P_{-1} , P_0 e P_1 como apresentado na figura 1

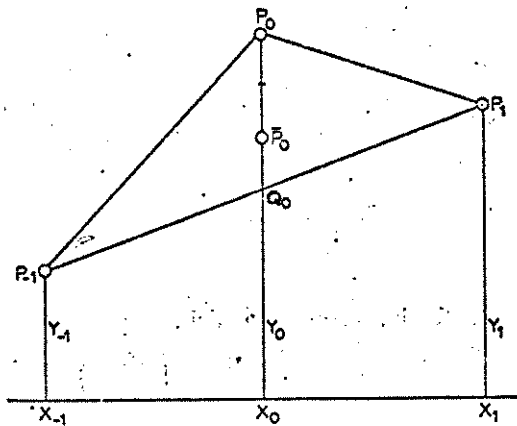


Figura 1. Três pontos experimentais consecutivos numa experiência qualquer.

onde as distancias $X_{i+1} - X_i$ são iguais para qualquer i , podemos determinar as coordenadas do ponto Q como:

$$Q_0 (X_0, (Y_{-1} + Y_1)/2)$$

O ponto \bar{P}_0 , que representa o ponto P_0 "aplainado" terá as novas coordenadas definidas como

$$\bar{P}_0 (X_0, (Y_{-1} + Y_0 + Y_{+1})/3)$$

Assim para $i = 1$ até n (n =número de pontos experimentais) poderemos "aplainar" a curva entre $i = 2$ e $i = n-1$ num processo iterativo. No nosso caso, X representa a temperatura e Y representa alfa.

REFERENCIAS

1. I.S. Goldstein em "Organic Chemicals from Biomass", I.S. Goldstein Ed., CRC Press Inc. cap. 1, 1979.
2. D.L. Klass, Chemtech, Agosto, 486 (1984).
3. D.L. Klass, Chemtech, Outubro, 610 (1984).
4. D.F. Zinkel em "Organic Chemicals from Biomass", I.S. Goldstein, Ed., CRC Press Inc., cap. 9, 1979.
5. R.W. Hemingway em "Organic Chemicals from Biomass", I.S. Goldstein, Ed., cap. 10, 1979.
6. J.L. Carrau, Ciência Hoje, 2(11), 65 (1984).
7. R.N. Sheve, em "Selected Process Industries", cap. 30, Mc. Graw-Hill, New York, 1950.
8. A.E. Humphrey, "Single Cell Proteins: A case of study in the utilization of thecnology in the soviet systems", em J.R. Thomas; Kruse-Vanciene Eds.: Soviet Science and Technology, Washington, DC, George Washington University, 358-373.
9. G. Wegener, Plant Research and Development, 18, 7 (1983).
10. F.W. Herrick e H.L. Hergert em "The Structure, Biosynthesis, and Degradation of Wood"; Recent Advances in Phytochemistry, 11, 443 (1977).
11. H. Lieth, Cienc. Cult., 24(7), 621 (1972).
12. "Productivity of world ecosystem", 5th Symp. Proc. Gen. Assembly Spec. Comm. Int. Biol. Progr., International Biological Program, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, DC, 1975.
13. K.K. Rao e D.O. Hall, "Photochemicals Conversions", pg.1, IOCD-Unesco (1983).
14. R.D. Preston, "The Physical Biology of Plant Cells", Chapman and Hall, London, 1974.

15. I.S. Goldstein em "Organic Chemicals from Biomass", I.S. Goldstein, Ed., CRC Press Inc., cap. 2, 1979.
16. L.T. Fan, Y.-H. Lee, D.H. Beardmore, *Adv. Biochem. Eng.*, 14, 10 (1980).
17. E.T. Reese, M. Mandels e A.H. Weiss, *Adv. Biochem. Eng.*, 2, 181 (1972).
18. H. Shitola e L. Nelmo, em *Symp. on Enz. Hyd. of cellulose*, M. Bailey, T.M. Enari e M. Linko, Eds., pg. 9, Sitra, Helsinki 1975.
19. C.Y. Liang e R.H. Marchessault, *J. Polym. Sci.*, 37, 385 (1959).
20. L.R. Gray e R.A. Parham, *Chemtech*, Abril, 232 (1982)
21. W. Chang, *J. Polym. Sci.: C*, 36, 343 (1971).
22. R.D. Preston e J. Croshaw, *Nature*, 181, 248 (1958).
23. K. Hess, H. Mahl e E. Gutter, *Kolloid Z.*, 155, 1 (1957).
24. R.St.J. Manley, *Nature*, 204, 1155 (1964).
25. M.V. Marchant, *Tappl*, 40, 771 (1957).
26. B.L. Browning em "The Chemistry of Wood", B.L. Browning, Ed., pg. 429, New York, Interscience, 1963.
27. R.G.H. Siu, "Microbial Decomposition of Cellulose", Reinhold Publ., New York, 1951.
28. J.A. Howsmon e R.H. Marchessault, *J. Appl. Polym. Sci.*, A, 313 (1959).
29. D.N.S. Hon, em "Developments in Polymer Degradation", N. Grassi, Ed., Applied Science Publishers Ltd., Vol. 3, cap. 8, 1981.
30. F. García Herruzo, F. Martín Jimenez e J.J. Rodríguez Jimenez, *Ingeniería Química*, Outubro, 249 (1984), Espanha.
31. K. Forss, K.E. Fremer e B. Stelemo, *Papper och Tra*, 48, 565 (1966).

32. K. Forss e K.E. Fremer, *Tappi*, 47, 485 (1964).
33. G. Witz., *Bull. Soc. Ind. Rouen*, 11, 188 (1883).
34. W.J. Harrison., *J. Soc. Dyers and Coulorists*, 30, 206 (1914).
35. R.L. Desai, *Pulp. Mag. Can.*, 71, T305, (1970).
36. R.L. Desai e J.K. Shield, *Bi-Mon. Res. Notes, Can. For. Serv.*, 26, 3 (1970).
37. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 1347 (1975).
38. R.H. Attala e S.C. Nagel, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1049 (1975).
39. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 955 (1975).
40. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 2513 (1976).
41. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 1933 1975.
42. D.N.S. Hon. *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 2789 (1975).
43. O.A. Battista, *Microcrystal Polymer Sci.*, Mc. Graw-Hill, New York, pg. 19, 1975.
44. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 441 (1979).
45. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 2641 (1975).
46. J.C. Arthur Jr., em "Cellulose and Cellulose Derivates", N.M. Bikales e L. Segal, Eds., New York, Vol. 5, pg. 1047.
47. D.N.S. Hon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 2497 (1976).
48. H. Ueda, Z. Kuri e S. Shida, *J. Chem. Phys.*, 35, 2145 (1961).

49. D. Williams, B. Schmidt, M.L. Michelakis e L.J. Mc. Cabe, Proc. Natl. Acad. Sci., 45, 1744 (1959).
50. K.A. Granath e P.-O. Kinell, Acta Chem. Scand., 15, 141 (1961).
51. G.O. Phillips e M. Young, J. Chem. Soc. A, 393 (1966).
52. M.A. Collins, Nature, 193, 1061 (1962).
53. P.J. Baugh, O. Hinijosa e J.C. Arthur Jr., J. Appl. Polym. Sci., 11, 1139 (1967).
54. A.J. Nannassy e R.L. Desai, J. Appl. Polym. Sci., 15, 2245 (1971).
55. S. Dillili, I.T. Ernst e J.L. Garnett, Aust. J. Chem., 20, 911 (1971).
56. Y. Ogiwara, D.N.S. Hon e H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2057 (1974).
57. D.N.S Hon, J. Polym. Chem., Polym. Chem. Ed., 13, 2653 (1975).
58. R.H. Johnson e D.A. Baker, J. Phys. Chem., 67, 831 (1963).
59. A. Viswanathan, Cellul. Chem. Technol., 9, 103 (1975).
60. A.K. Kulshrestha e N.E. Dweltz, J. Polym. Sci., 11, 487 (1973).
61. M. Avram e G.H. Malescu, Infrared Spectroscopy, pg. 477, Wiley Interscience, Bucarest, 1972.
62. T. Hirata e H. Okamoto, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 307 (1984).
63. F.G. Hurtubise, e H. Krassig, Anal. Chem., 32(2), 177 (1960).
64. B.G. Ershov e A.S. Klimetov, Russ. Chem. Rev., 53 (12), 1195 (1984).
65. A. Basch, T. Wasserman e M. Lewin, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1143 (1974).

66. M.I. Nelson e R.T. O'Connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1325 (1961).
67. R.T. O'Connor, E.F. Du Pré e D. Mitchum, *Textile Res. J.*, 28, 382 (1958).
68. R. Ferrús e P. Pagés, *Cellul. Chem. Technol.*, 11, 633 (1977).
69. T. Nguyen, E. Zavarin e E.M. Barral II, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C20(1), 1 (1981).
70. R.F. Schwenker e L.R. Beck, *J. Polym. Sci.*, C2, 331 (1963).
71. R.K. Agrawal, *Thermochim. Acta*, 91, 343 (1985).
72. E. Chornet e C. Roy, *Thermochim. Acta*, 35, 389 (1980).
73. Y. Halpern e S. Patal, *Isr. J. Chem.*, Z, 69 (1969).
74. P.K. Chatterjee, *J. Polym. Sci.*, 6, 3217 (1968).
75. M.Z. Zefain e S.F. El-Kalyoubi, *Thermochim. Acta*, 75, 107 (1984).
76. A. Basch e M. Lewin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 3071 (1973).
77. A.A. Hanna, A. Abd-El-Wahid e M.H. Abbas, *Cellul. Chem. Technol.*, 18, 11 (1984).
78. Y. Zhi-Li, W. Kuo-Ming, M. Cheng-Fong e F. Han-De, *Cellul. Chem. Technol.*, 16, 651 (1982).
79. D.C. Johnson, P.M. Nicholson e F.C. Haigh, *Appl. Polym. Symp.*, 3, 931 (1976).
80. C.G. Delides, C.Z. Panagiotoulides e D.C. Lega-Panagiotoulides, *Text. Res. J.*, 51, 31 (1981).
81. C. H. Bamford e C.F.H. Tipper (Eds.), "Chemical Kinetics", 22, 92, Elsevier, Oxford, 1980.
82. K. Heide, W. Holland, H. Golker, K. Seyfarth, B. Muller e R. Sauer, *Thermochim. Acta.*, 13, 365 (1975).
83. E.S. Freeman e B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).

84. R.K. Agrawal, *J. Therm. Anal.*, 31, 73 (1986).
85. J.E. Helt e R.K. Agrawal, AIChE Meeting, Novembro 1985, Chicago, Il. USA.
86. A. Broido e F.E. Williams, *Thermochim. Acta*, 6(9), 245 (1973).
87. P. Williams, *Arkiv. Kem.*, 29, 485 (1968).
88. J. Jortner, *J. Polym. Sci.*, 27, 199 (1959).
89. H.F. Launer e W.K. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 958 (1943).
90. J.H. Flynn, W.K. Wilson e W.L. Morrow, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 60, 229 (1958).
91. M. Mandels, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 5, 81 (1975).
92. T.M. Enari e P. Markkanen, *Adv. Biochem. Eng.*, 5, 1 (1977).
93. D. Stenberg, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 6, 35 (1976).
94. Y.-H. Lee e L.T. Fan, *Adv. Biochem. Eng.*, 17, 101 (1980).
95. K. Zetelaki-Horváth, *Proc. Biochem.*, 19(2), 65 (1984).
96. V. Campos, U. Católica de Valparaíso, Chile, comunicação pessoal.
97. C. Rogers, E. Coleman, D.F. Spino e T.C. Purcell, *Environ. Sci. Technol.*, 6, 715 (1972).
98. M. Mandels, R. Andreotti e C. Roche, *Biotech. Bioeng. Symp.* 6, 17 (1976).
99. "Difco Manual of Dehydrated Culture Media and Reagents for Microbiological and Clinical Laboratory Procedures", pg. 245, Difco Laboratories Inc., Detroit, Michigan, 1969.
100. A.J. Leão de Sá, Tese Doutorado, UNICAMP, dezembro 1985
101. R.B. Cundall e A. Gilbert, "Photochemistry", T. Nelson, Ed., cap. I, 1970.
102. N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, New York, 1967.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

1. N. Durán, E. Gómez e L.C.L. da Cruz
"Determinação Enzimática de Glicose na Hidrólise Enzimática de Celulose Pré-tratada Fotoquimicamente".
XI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica, Abril 1982, Caxambú, MG., Brasil.

2. N. Durán, E. Gómez, H. Mansilla e L.C.L. da Cruz
"Modificações Estruturais de Lignina e Celulose por Radiação Ultravioleta em Pré-tratamento de Materiais Lignocelulósicos".
XXXIV Reunião Anual da SBPC, Julho 1982, Campinas, SP, Brasil.

3. N. Durán e E. Gómez
"Fotoquímica de Celulose"
4ta. Reunião Regional de química da Sociedade Brasileira de Química, Novembro 1982, São Carlos, SP, Brasil.

4. E. Gómez, H. Mansilla, S.M. de Toledo e N. Durán
"Produção de Proteínas Fungais de Materias Pré-tratados Fotoquimicamente".

5. N. Durán, H. Mansilla e E. Gómez
"Parâmetros Cinéticos e Mecanismos de Quimiluminescência de Materiais Lignocelulósicos".
II Conferência de Físico-Química Orgânica, abril 1983, Florianópolis, SC, Brasil.

6. E. Gómez, H. Mansilla, V. Campos e N. Durán.
"Degradação de Celulose e Lignina por Fungos".
XII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica,
Abril 1983, Caxambú, MG, Brasil.
7. N. Durán, E. Gómez e H. Mansilla.
"Estudo das Variações Estruturais na Fotodegradação de Ligni-
na e celulose".
II Encontro Informal de Fotoquímica e Fotobiologia, Agosto
1983, São Paulo, SP, Brasil.
8. N. Durán, E. Gómez e V. Campos
"Influência do Pré-tratamento Fotoquímico na Eficiência da
Hidrólise Enzimática de Biomassa".
I Encontro de Hidrólise Enzimática de Biomassa, Universidade
Estadual de Maringá, Outubro 1983, Maringá, PR, Brasil.
9. E. Gómez, H. Mansilla, V. Campos e N. Durán.
"Novos Aspectos da Degradação Fungal de Lignocelulósicos na
Produção de Proteínas Unicelulares".
VIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Biofísica, De-
zembro 1983, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
10. E. Gómez, V. Campos e N. Durán.
"Estudos na Modificação de Celulose por Métodos Físicos, Quí-
micos e Enzimáticos".
XXXIV Reunião Anual da SBPC, Julho 1984, São Paulo, SP, Bra-
sil.
11. N. Durán, H. Mansilla, E. Gómez e V. Campos.

"Photobiotechnology: Photochemical Pre-treatment on Fungal Degradation of Lignocelulosics in the Single Cell Proteins Productions".

Ninth International Congress on Photobiology, Julho 1984, Filadelfia, PA, USA.

12. E. Gómez e N. Durán

"Correlations of Cellulose Structure Modifications and Enzymatic Hydrolysis under Photochemical Pre-treatment".

XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica, Maio 1984, Caxambú, MG, Brasil.

13. N. Durán, H. Mansilla, E. Gómez, J.L. Reyes e L.C.L. Leite.

"Chemical and Physical Behaviour of Pre-irradiated Lignocelulosics Materials".

Terceira Conferência de Físico-Química Orgânica, Outubro 1984, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

14. E. Gómez, J. Rodríguez, V. Campos e N. Durán.

"Influence of Photochemical Pre-treatment of Celulose on the Fungal Growth".

XIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica, Abril 1985, Caxambú, MG, Brasil.

15. N. Durán, H. Mansilla, E. Gómez, J.L. Reyes, J. Rodríguez e L.C.L. Leite.

"Photobiotechnology: Photochemical Pre-treatment on Lignocelulosics".

Symposium on Weathering and Photodegradation of Wood and Cellulose Fibers, Setembro 1985, Chicago, EUA.

16. J. Rodríguez, E. Gómez, V. Campos e N. Durán.

"Biomass Photochemistry: Modified Cellulose and its Fungal Degradation".

II Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa, Dezembro 1985, Maringá, PR, Brasil.

PUBLICAÇÕES

1. N. Durán, H. Mansilla e E. Gómez, "Kinetics Parameters and the Mechanism of Chemiluminescence of Lignocellulosics compounds", An. Conf. Fis. Quim. Org. (Brasil), 2, 153 (1983).
2. N. Durán, H. Mansilla, E. Gómez, J.L. Reyes e L.C.L. Leite, "Chemical and Physical Behaviour of the Pre-irradiated Lignocellulosics Materials, "Actual. Fis. Quim. Org. (Brasil), 3, 230 (1984).
3. N. Durán e E. Gómez, "Biomass Photochemistry IX: Photochemical Pre-treatment of Cellulose and its Role in Cellulase Efficiency", J. Photochem., 35, 109 (1986).
4. N. Durán, E. Gómez e H. Mansilla, "Biomass Photochemistry. A Review and Prospect"; Polymer Degrad. Stab., no prelo (1987).
5. N. Durán, J. Rodríguez, E. Gómez, V. Campos e J. Baeza, "Biomass Photochemistry XI: Photochemical Pre-treatment of cellulose and its Fungal Degradation", Biotechnol. Bioeng. no prelo, (1987).