UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

*Biocompósitos a partir de celulose
de linter: filmes de acetatos de
celulose/celulose e quitosana/celulose*

Daniella Lury Morgado

Tese apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Ciências (Físico-
Química)

Orientador: Prof^a Dr^a Elisabete Frollini

São Carlos
2009

“Jamaís considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...) para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

Eisteín

Aos meus pais, José Carlos e Tereza, por me permitirem conhecer o verdadeiro amor incondicional. O meu muito obrigado pelo apoio durante todos estes anos longe de casa.

Ao meu irmão, Carlos Eduardo que está sempre ao meu lado com a sua alegria de viver. Uma pessoa que me ensina todos os dias o que chamamos de amor fraternal.

A minha madrinha-mãe, Kioka, que desde o meu primeiro dia de vida está ao meu lado, amando-me incondicionalmente.

Ao meu namorado, companheiro e amigo, Bruno, que torna cada dia da minha feliz e único. Obrigada por me fazer sorrir sempre!

Amo vocês...

Agradecimentos

À Deus, pela dádiva da vida e por me permitir desfrutar da beleza de viver;

À Profa Elisabete Frollini, o meu mais sincero “Muito obrigada” pela orientação, apoio e amizade. Com certeza é uma pessoa que marcou o início da minha carreira acadêmica e sempre será lembrada com carinho e admiração;

Ao Prof. Alain Castellan e a Profa Véronique Coma pela oportunidade de estágio em seu laboratório (Laboratoire de Chimie des Substances Végétales, Bordeaux, França), e aqueles que me ajudaram para realização deste estágio;

Ao Prof. Omar A. El Seoud pela análise de Solvatocromismo realizadas em seu laboratório (Grupo de Tensoativos e Polímeros, IQ, USP, São Paulo), e ao aluno Bruno Sato que me ajudou desde o primeiro dia de análise até o final desta tese;

Ao Prof. Derval Rosa pela análise de Biodegradação (Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo);

Aos meus avôs paternos e maternos, as minhas raízes;

À Ludmila pela “iniciação na arte da celulose” e principalmente pela ajuda mesmo após a sua saída do grupo de pesquisa;

A todos do Grupo de Físico-Química Orgânica pela convivência agradável e amizade: Bruno, Daniele, Dayane e Fernando e um agradecimento especial à: Bianca, que fez dos meus dias no

laboratório mais alegres e inesquecíveis; a Cristina, que com o seu coração puro conquistou a minha amizade; a Talita que durante o meu estágio de Doutorado Sanduíche se fez presente todos os dias, sem exceções; ao Jorge (Boss) pela amizade e carinho e a Elaine pela ótima convivência e companhia durante o nosso estágio em Bordeaux;

A minha querida e estimada amiga Rejane que entrou na minha vida como uma colega de laboratório e hoje representa o que eu entendo por Amizade e Respeito, e ao seu marido Cristiano, que me acolheu na sua casa com carinho;

As minhas amigas eletroquímicas, Amanda e Cassandra pela amizade, carinho e momentos divertidos;

A técnica Virgínia que não somente me auxiliou nas análises de reologia, mas também deu-me sua amizade e confiança;

Aos técnicos de análises: Silvana, Mauro, Márcio, Carlinhos, Júlio, Augusto, e aos técnicos do grupo: Márcia e Luiz;

Ao Dr. Rubens B. Filho e Paulo Lasso pela ajuda na análise de AFM;

Ao Romano pela dedicação e auxílio na prestação de contas;

À FAPESP pela bolsa de Doutorado Direto concedida;

À CAPES pela bolsa de Doutorado-Sanduíche concedida;

A todos aqueles que participaram diretamente ou indiretamente para a realização deste meu sonho.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	xiii
Símbolos, Siglas e Abreviaturas	xvii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	23
1.1 Justificativa	23
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 Celulose.....	27
2.1.1 Celulose de linter (<i>Gossypium sp</i>)	28
2.2 Composição e constituição química da celulose	29
2.3 Cristalinidade e polimorfismo da celulose	36
2.4 Reatividade da celulose.....	38
2.5 Intumescimento e dissolução da celulose.....	42
2.6 Pré-tratamento da celulose (mercerização)	43
2.7 Solventes para a celulose	48
2.7.1 Sistema de solvente LiCl/DMAc	52
2.7.2 Agregação de cadeias de celulose em solução	59
2.8 Esterificação da celulose.....	63
2.8.1 Acetato de celulose.....	64
2.9 Filmes de acetatos de celulose, celulose de linter e biocompósitos.....	67
2.10 Filmes de quitosana, celulose de linter e biocompósitos	70
2.11 Análises e carcterizações	74

2.11.1	Avaliação da estrutura cristalina por difração de raios X.....	74
2.11.2	Análise térmica.....	76
2.11.3	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (Size Exclusion Chromatography - SEC).....	81
2.11.4	Viscosimetria.....	84
2.11.5	Solvatocromismo.....	89
2.11.6	Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy - AFM).....	93
2.11.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	95
Capítulo 3	– OBJETIVOS	97
Capítulo 4	– PARTE EXPERIMENTAL.....	99
4.1	Fonte de celulose utilizada	99
4.2	Fonte de quitosana utilizada.....	99
4.3	Materiais	99
4.4	Pré-tratamento da celulose	100
4.4.1	Tratamento alcalino (mercerização)	100
4.5	Preparação dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.	101
4.5.1	Filme de celulose de linter.....	101
4.5.2	Filme de quitosana	102
4.5.3	Filme de biocompósito (quitosana/celulose).....	102
4.6	Síntese dos acetatos de celulose.....	103
4.6.1	Método de dissolução e acetilação (Marson; El Seoud, 1999).....	103
4.7	Preparação dos filmes de acetato de celulose, linter mercerizado e biocompósitos (acetato de celulose/celulose)	106

4.7.1	Filme de acetato de celulose.....	106
4.7.2	Filme de linter mercerizado.....	106
4.7.3	Filme de biocompósitos (acetato de celulose/celulose)	107
4.8	Análises e caracterizações	108
4.8.1	Grau de polimerização viscosimétrico (<i>GPV</i>) e massa molar viscosimétrica (<i>MV</i>) médios.....	108
4.8.2	Determinação do teor de α -celulose (BROWNING, 1967)	109
4.8.3	Análise por Difração de Raios X.....	109
4.8.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	110
4.8.5	Análise térmica	110
4.9	Resistência à tração	112
4.9.1	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (^1H NMR).....	113
4.9.2	Determinação da massa molar média (Cromatografia de Exclusão por Tamanho).....	115
4.9.3	Viscosimetria de soluções de celulose e acetatos de celulose em LiCl/DMAc.....	116
4.9.4	Espectroscopia na região de infravermelho (IV).....	118
4.9.5	Análise elementar	118
4.9.6	Absorção atômica	119
4.9.7	Sorção de umidade	120
4.9.8	Microscopia de Força Atômica (AFM)	120
4.9.9	Biodegradação.....	121
4.9.10	Solvatocromismo	122
Capítulo 5	– RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	123
5.1	Análises e caracterizações das celulosas	123

5.1.1 Celuloses: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	131
5.2 Propriedades dos acetatos de celulose	140
5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear ^1H (^1H NMR)	140
5.2.2 Difração de raios X	144
5.2.3 Análise térmica.....	146
5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	152
5.2.5 Viscosimetria de soluções de celulose e acetatos de celulose em LiCl/DMAc.....	154
5.3 Análise e caracterização da quitosana	166
5.3.1 Ressonância Magnética Nuclear ^1H (^1H NMR)	167
5.4 Filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos (quitosana/celulose).....	167
5.4.1 Difração de raios X	167
5.4.2 Absorção atômica de sódio.....	171
5.4.3 Análise Elementar.....	173
5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	174
5.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	179
5.4.6 Sorção de umidade.....	182
5.4.7 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	186
5.4.8 Análise térmica.....	190
5.4.9 Resistência à tração.....	199
5.4.10 Biodegradação	200
5.5 Filmes de acetato de celulose, celulose de linter mercerizada e biocompósitos (acetato de celulose/celulose) obtidos a partir de soluções em LiCl/DMAc.....	202

5.5.1	Difração de raios X	202
5.5.2	Absorção atômica de lítio.....	206
5.5.3	Análise elementar	207
5.5.4	Determinação da massa molar média (Cromatografia de Exclusão por Tamanho).....	209
5.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	218
5.5.6	Microscopia de Força Atômica (AFM)	224
5.5.7	Sorção de umidade	231
5.5.8	Solvatocromismo	234
5.5.9	Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	237
5.5.10	Análise Térmica	239
5.5.11	Resistência à tração	253
5.5.12	Biodegradação.....	255
Capítulo 6	– CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	259
Capítulo 7	– CONCLUSÃO	265
BIBLIOGRAFIA		267

Lista de Figuras

Figura 1 - Semente do algodão .	29
Figura 2 - Estrutura molecular da celulose.....	30
Figura 3 - Representação das ligações hidrogênio da estrutura cristalina da celulose (ligações hidrogênio intermoleculares e intramolecular).....	32
Figura 4 – Representação esquemática de possíveis ligações hidrogênio na unidade repetitiva da celulose.....	33
Figura 5 – Esquema representativo das estruturas da celulose na parede celular das plantas	34
Figura 6 – Representação esquemática das regiões cristalinas e não-cristalinas da celulose	35
Figura 7 - Interconversão das formas polimórficas da celulose	37
Figura 8 - Meio reacional heterogêneo: somente os sítios reacionais da superfície se encontram acessíveis.....	41
Figura 9 - Meio reacional homogêneo: os sítios reacionais se encontram completamente acessíveis	41
Figura 10 - Projeção das celas unitária da: (A) celulose I no plano a,b; (B) celulose II no plano a,b; a linha azul representa as ligações hidrogênio	46
Figura 11 - Representação esquemática do rearranjo molecular das cadeias de celulose na mercerização	46

Figura 12 - Representação de estrutura de celulose I, mostrando ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares.....	47
Figura 13 - Classificação de solventes para a celulose	50
Figura 14 – Possíveis mecanismos de dissolução da celulose em LiCl/DMAc, proposto por Striegel (2003)	56
Figura 15 – Modelo de “micela franjada” de agregado de celulose em LiCl/DMAc adaptado	61
Figura 16 - Estrutura do acetato de celulose	65
Figura 17 - Estrutura da quitosana completamente desacetilada.	72
Figura 18 – Representação esquemática da Lei de Bragg.	75
Figura 19 – Algumas das principais técnicas termo-analíticas.	77
Figura 20 – Representação esquemática do processo de separação por SEC	83
Figura 21 – Esquema da conformação de um novelo polimérico em função da afinidade com o solvente: (A) encolhido e (B) expandido	89
Figura 22 – Representação esquemática do funcionamento do microscópio de força atômica	94
Figura 23 – Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um MEV	95
Figura 24 - Representação esquemática das etapas do processo de solubilização da celulose	104
Figura 25 - Garra utilizada para análise dos filmes no equipamento de DMTA	112

Figura 26 – Espectro de ^1H RMN característico de acetato de celulose, com as áreas de integração para cálculo do grau de substituição delimitado ..	114
Figura 27 - Estrutura do Pullulan	116
Figura 28 - Mecanismo de degradação da celulose em meio alcalino: (A) Mecanismo 1: ruptura de ligações glicosídicas, (B) Caminho 2: reação de substituição nucleofílica.....	125
Figura 29 - Espectro na região de infravermelho do linter não tratado e linter mercerizado.	126
Figura 30 - Difrátogramas de raios X para o linter não tratado e linter mercerizado.	128
Figura 31 - Micrografias do linter não tratado (ampliação A = 5.000 x; ampliação B = 10.000 x) e linter mercerizado (ampliação C = 5.000 x; ampliação D = 10.000 x).....	130
Figura 32 – Anidroglucoses e enonas, produtos da decomposição térmica da celulose.....	132
Figura 33 - Curvas TG/DTG do linter não tratado e linter mercerizado (fluxo de N_2 de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).....	133
Figura 34 - Gráfico de $\ln[\ln[1/(1-\alpha)]]$ <i>versus</i> $1/T$ de acordo com a equação de Broido (1969), para o linter não tratado.	138
Figura 35 - Curvas DSC do linter não tratado e linter mercerizado (fluxo de N_2 de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).	139
Figura 36 - Espectro de ^1H RMN de acetato de celulose ($\text{Ac}_{0,8}$, Tabela 3). .	141

Figura 37 – Dependência do GS em função da razão molar reagente esterificante/UAG.....	143
Figura 38 - Difrátograma de raios X do acetato de celulose Ac _{0,8}	145
Figura 39 – Curvas TG/DTG do acetato de celulose Ac _{0,8} (fluxo de N ₂ de 20 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹).	147
Figura 40 – Energia de ativação (Ea) versus grau de substituição (GS) para os acetatos de celulose.	150
Figura 41 - Curvas DSC dos acetatos de celulose Ac _{0,8} ; Ac _{1,2} ; Ac _{1,3} (fluxo de N ₂ de 20 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹).	151
Figura 42 – Espectros na região de infravermelho para o linter mercerizado e o acetato de celulose (Ac _{0,8}).	152
Figura 43 – Viscosidade aparente em função da velocidade de cisalhamento das soluções do linter mercerizado com diferentes concentração à temperaturas de 25 e 50°C.	156
Figura 44 – Viscosidade reduzida ($\frac{\eta_{sp}}{c}$) versus concentração a diferentes temperaturas (25 e 50°C).	157
Figura 45 - Viscosidade aparente em função da velocidade de cisalhamento das soluções de acetato de celulose/LiCl/DMAc (Ac _{2,1} , temperaturas 25 e 50°C).	159
Figura 46 – Viscosidade reduzida versus concentração das soluções de acetato de celulose/LiCl/DMAc (Ac _{2,1} , temperaturas 25 e 50°C).	160

Figura 47 - Representação esquemática de agregação/associação de cadeias de celulose em sistemas de solvente orgânico/sal inorgânico (L: comprimento do cilindro, r: comprimento da secção transversal)	162
Figura 48 - Representação esquemática de conformação de cadeia polimérica enovelada aleatoriamente (S: raio de giração, r: distância extremo-extremo)	163
Figura 49 - Representação esquemática da interação entre grupos hidroxilas (A) e a grupo acetato e o grupo hidroxila (B), de cadeias adjacentes.	165
Figura 50 - Difrátogramas de raios X da celulose de linter e quitosana e seus respectivos filmes obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia.....	168
Figura 51 - Difrátogramas de raios X dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC _{50/50} , BC _{60/40} , BC _{70/30} , BC _{80/20} e BC _{90/10}).	169
Figura 52 - Imagens da superfície dos filmes de celulose de linter (A) e quitosana (B) (ampliações 1.000 e 5.000x).....	174
Figura 53 - Imagens do corte transversal dos filmes de celulose de linter (A) e quitosana (B) (ampliações 1.000 e 5.000x).....	175
Figura 54 - Imagens da superfície dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter, (A) BC _{50/50} , (B) BC _{60/40} , (C) BC _{70/30} , (D) BC _{80/20} e (E) BC _{90/10} (ampliação 1.000x).	176
Figura 55 - Imagens da superfície dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter, (A)	

BC _{50/50} , (B) BC _{60/40} , (C) BC _{70/30} , (D) BC _{80/20} e (E) BC _{90/10} (ampliação 10.000x).....	177
Figura 56 - Imagens do corte transversal dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter, (A) BC _{50/50} , (B) BC _{60/40} , (C) BC _{70/30} , (D) BC _{80/20} e (E) BC _{90/10} (ampliação 10.000x).	178
Figura 57 – Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (10x10 µm ²) para o filme de quitosana com o respectivo valor de RMS.....	179
Figura 58 – Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (10x10 µm ²) para os filmes de biocompósitos (A) BC _{50/50} , (B) BC _{60/40} , (C) BC _{70/30} , (D) BC _{80/20} e (E) BC _{90/10} com os respectivos valores de RMS.	180
Figura 59 – Sorção dos filmes de biocompósitos versus umidade relativa..	183
Figura 60 – Imagens da superfície do filme BC _{50/50} (A) antes e (B) após a análise de sorção de umidade (KCl 85%)	184
Figura 61– Imagens da superfície do filme BC _{70/30} (A) antes e (B) após a análise de sorção de umidade (NaCl 75%)	184
Figura 62 – Imagens da superfície do filme BC _{80/20} (A) antes e (B) após a análise de sorção de umidade (KCl 75%)	185
Figura 63 – Espectros na região de infravermelho da (A) celulose de linter e (B) quitosana de partida, assim como os respectivos filmes e (C) biocompósitos (BC _{50/50} e BC _{90/10}).	186

Figura 64 - Curvas TG/DTG dos filmes de celulose de linter (A) após pulverizados (forma pó), (B) filme e (C) filmes de quitosana obtido após trituração (forma pó), (D) filme (fluxo de N ₂ de 20 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹).	190
Figura 65 - Curvas TG/DTG dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC _{50/50} , BC _{60/40} , BC _{70/30} , BC _{80/20} e BC _{90/10}) na forma de pó previamente pulverizados (fluxo de N ₂ de 20 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹). ...	191
Figura 66 - Temperatura de decomposição (Td) versus proporção quitosana/celulose nos filmes de biocompósitos previamente pulverizados.	194
Figura 67 - Curvas DSC dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos com diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC _{50/50} , BC _{60/40} , BC _{70/30} , BC _{80/20} e BC _{90/10}) (fluxo de N ₂ de 20 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹).	195
Figura 68 - Curvas DMTA dos filmes de biocompósitos com diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC _{50/50} , BC _{60/40} , BC _{70/30} , BC _{80/20} e BC _{90/10}), (A) módulo de armazenamento e (B) módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4µm, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min ⁻¹).	198
Figura 69 – Biodegradação em solo simulado dos filmes de biocompósitos (BC _{50/50} , BC _{60/40} , BC _{70/30} , BC _{80/20} e BC _{90/10}).	201

Figura 70 - Difrátogramas de raios X do linter mercerizado e filme de linter mercerizado.	203
Figura 71 - Difrátogramas dos acetatos de celulose com GS 0,8 e 2,9, assim como os filmes de acetatos de celulose e biocompósitos com 10% de celulose obtidos a partir do acetato de origem.....	204
Figura 72 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 0,8.	210
Figura 73 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 1,5.	212
Figura 74 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 2,1.	213
Figura 75 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 2,9.	215
Figura 76 - Cromatogramas para o linter mercerizado (pó) e o filme (redissolvidos) de linter mercerizado.....	217
Figura 77 - Imagens da superfície do filme linter mercerizado (ampliações 1.000 e 5.000X).....	218
Figura 78 - Imagens da superfície dos filmes de acetato de celulose e biocompósitos com as respectivas porcentagens de celulose indicadas,	

(A) GS 0,8,(B) GS 1,5,(C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (ampliação de 10.000X).	220
Figura 79 - Imagens do corte transversal do filme de linter mercerizado (ampliações 1.000 e 5.000X).	222
Figura 80 - Imagens do corte transversal dos filmes de acetato de celulose e biocompósitos com as respectivas porcentagens de celulose indicadas, (A) GS 0,8 (B) GS 1,5,(C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (ampliação 10.000X). .	223
Figura 81 – Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (5x5 μm^2) para os filmes (A) $\text{FAC}_{0,8}$,(B) $\text{FAC}_{1,5}$,(C) $\text{FAC}_{2,1}$ e (D) $\text{FAC}_{2,9}$ com os respectivos valores de RMS.....	225
Figura 82 - Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (5x5 μm^2) para os filmes (A) $\text{BC}_{0,8/5\%}$, (B) $\text{BC}_{1,5/5\%}$ e (C) $\text{BC}_{2,9/5\%}$ com os respectivos valores de RMS.	227
Figura 83 - Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (5x5 μm^2) para os filmes (A) $\text{BC}_{2,1/10\%}$ e (B) $\text{BC}_{2,9/10\%}$ com os respectivos valores de RMS.	229
Figura 84 - Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (5x5 μm^2) para os filmes (A) $\text{BC}_{1,5/15\%}$ e (B) $\text{BC}_{2,9/15\%}$ com os respectivos valores de RMS.	230
Figura 85 – Sorção de umidade dos filmes de linter mercerizado, acetatos de celulose (FAC) e biocompósitos (BC) com 5% de linter mercerizado versus umidade relativa.	233

Figura 86 – Representação esquemática dos sítios relacionados aos parâmetros α e β	235
Figura 87 – Acidez (α), Basicidade (β), Polaridade/Dipolarizabilidade (π^*) e E_T (30) da superfície do filmes em função do GS dos filmes.	236
Figura 88 – Espectros na região do infravermelho dos filmes de (A) linter mercerizado, (B) $Ac_{2,9}$, (C) $FAc_{2,9}$, (D) $BC_{2,9/5\%}$, (E) $BC_{2,9/10\%}$ e (F) $BC_{2,9/10\%}$	238
Figura 89 - Curvas DTG do linter mercerizado, acetato de celulose (Ac), filme de acetato de celulose (FAc) e biocompósitos (BC) com diferentes porcentagens de celulose, (A) GS 0,8; (B) GS 1,5; (C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (fluxo de N_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).	240
Figura 90 - Curvas DTG do linter mercerizado e filme de linter mercerizado (fluxo de N_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). ..	241
Figura 91 - Curvas DSC dos acetatos de celulose (Ac), filme de acetato de celulose (FAc) e filme de celulose, (A) GS 0,8; (B) GS 1,5; (C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (fluxo de N_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).	244
Figura 92 - Curvas DSC dos filmes de biocompósitos (BC), (A) GS 0,8; (B) GS 1,5; (C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 com diferentes porcentagens de celulose (fluxo de N_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). ..	245
Figura 93 - Curvas DMTA dos filmes biocompósitos (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 0,8 com diferentes porcentagens de	

celulose; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4µm, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min ⁻¹).	247
Figura 94 - Curvas DMTA dos filmes de acetato (FAC) e biocompósitos (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 1,5 com diferentes porcentagens de celulose; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4µm, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min ⁻¹).	249
Figura 95 - Curvas DMTA dos filmes de acetato (FAC) e biocompósitos (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 2,1 com diferentes porcentagens de celulose; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4µm, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min ⁻¹).	251
Figura 96 - Curvas DMTA dos filmes de acetato (FAC) e biocompósito (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 2,9; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4µm, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min ⁻¹).	252
Figura 97 – Resistência à tração versus porcentagem de celulose versus grau de substituição dos filmes analisados.	254
Figura 98 – Biodegradação em solo simulado dos filmes de acetato de celulose (FAC _{0,8} ; FAC _{1,5} ; FAC _{2,1} e FAC _{2,9}).	256
Figura 99 – Biodegradação em solo simulado dos filmes de acetato de celulose (FAC _{0,8} e FAC _{1,5}) e biocompósitos (BC _{0,8/10%} e BC _{1,5/10%}).	258

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química de fontes diversificadas de celulose.....	27
Tabela 2 - Filmes de biocompósitos preparados a partir de diferentes proporções entre quitosana e celulose de linter	102
Tabela 4 - Filmes de biocompósitos preparados a partir de diferentes porcentagens de linter mercerizado e acetatos de celulose com diferentes GS.....	107
Tabela 5 – Características estruturais das celulosas investigadas: $\overline{GP}_v$ (grau de polimerização viscosimétrico médio), $\overline{MM}_v$ (massa molar viscosimétrica média), teor de α -celulose e I_c (índice de cristalinidade).	124
Tabela 6 - Resultados da análise termogravimétrica (TG).....	134
Tabela 7 - GS dos acetatos de celulose de linter mercerizado preparados no sistema de solvente LiCl/DMAc.	142
Tabela 8 - Índices de cristalinidade (I_c) para acetatos de celulose, obtidos por difração de raios X.	145
Tabela 9 - Resultado obtido via TG para acetatos de celulose com diferentes GS.	148
Tabela 10 – Principais bandas de absorção de infravermelho para o linter mercerizado e acetato de celulose ($Ac_{0,8}$).	153
Tabela 11 - Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e constante de Huggins (k_H) para linter mercerizado.....	157

Tabela 12 - Viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e constante de Huggins (k_H) para os acetatos de celulose em LiCl/DMAc.	161
Tabela 13 - Índices de cristalinidade para os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.	170
Tabela 14 - Absorção atômica para a celulose de linter e quitosana de partida e filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.	172
Tabela 15 - Porcentagem dos elementos N e S na celulose de linter e quitosana de partida e nos filmes.	173
Tabela 16 - Filmes de biocompósitos à diferentes umidades relativas.	182
Tabela 17 – Possíveis atribuições de absorção na região do infravermelho para os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.	188
Tabela 18 - Dados sobre a decomposição térmica das amostras obtidas via TG.	193
Tabela 19 – Resistência à tração e alongamento dos filmes de biocompósitos.	200
Tabela 20 - Índices de cristalinidade (I_c) para os acetatos de celulose e seus respectivos filmes.	205
Tabela 21 - Absorção atômica de lítio para filmes de linter mercerizado, acetatos de celulose, biocompósitos e celulose e acetatos de partida.	206
Tabela 22 - Porcentagem de nitrogênio (N) nos filmes analisados por análise elementar e acetatos de celulose e celulose de linter de partida.	208
Tabela 23 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 0,8.	211

Tabela 24 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 1,5.....	213
Tabela 25 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 2,1.....	214
Tabela 26 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 2,9.....	216
Tabela 27 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para o linter mercerizado e o filme de linter mercerizado.	217
Tabela 28 – Valores de rugosidade média quadrática (RMS) e espessura dos filmes analisados.	231
Tabela 29 - Sorção de umidade dos filmes à diferentes umidades relativas.	232
Tabela 30 - Dados sobre estabilidade térmica dos filmes obtidos via TG....	242
Tabela 31 – Resistência à tração e alongamento dos filmes de celulose, acetatos de celulose e biocompósitos.	253

Símbolos, Siglas e Abreviaturas

$\overline{GP_v}$ = Grau de polimerização médio

$\overline{M_n}$ = Massa molar numérica média

$\overline{M_w}$ = Massa molar mássica média

$\overline{M_v}$ = Massa molar viscosimétrica média

AC = Acetato (s) de celulose

AC_{GS} = Acetato de celulose com GS

AFM = Microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy)

BC_{%quitosana/%celulose} = Filme (s) de biocompósito obtido a partir de % de quitosana e % de celulose

BC_{GS/%celulose} = Filme (s) de biocompósito obtido a partir de GS com % de celulose

CUEN = Cuproetilenodiamina

DMAc = Dimetilacetamida

DMTA = Análise Térmica Dinâmico Mecânica

DSC = Calorimetria diferencial exploratória (Differential Scanning Calorimetry)

DTG = Primeira derivada da curva TG

E' = módulo de armazenamento

E'' = módulo de perda

FAC_{GS} = Filme (s) de acetato de celulose com GS

GA = Grau de acetilação

GS = Grau (s) de substituição

GP = Grau de polimerização

I_c = Índice de cristalinidade

IV = Espectroscopia na região de infravermelho

LiCl = Cloreto de lítio

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH = hidróxido de sódio

RMS = Rugosidade média quadrática

SEC = Cromatografia de exclusão por tamanho (Size Exclusion Chromatography)

TG = Termogravimetria

Tg = Tansição vítrea

UAG = Unidade(s) anidroglicosídica(s) da celulose

RESUMO

O presente trabalho visou o estudo da modificação química da celulose de linter (obtida de fonte de rápido crescimento e considerada a celulose de maior pureza isolada de fontes vegetais) através da sua derivatização em meio homogêneo, buscando-se a obtenção de materiais com características bem definidas e via um método que apresente boa reprodutibilidade. Dentre os derivados de celulose, os acetatos têm importância industrial significativa. No presente trabalho, acetatos de celulose obtidos no sistema de solvente cloreto de lítio/dimetilacetamida (LiCl/DMAc), com diferentes graus de substituição (GS) foram caracterizados através de ^1H NMR, espectroscopia na região do infravermelho, viscosimetria e análises térmicas (DSC e TG). Através de métodos quantitativos aplicados às curvas termogravimétricas pode-se obter parâmetros cinéticos relacionados à decomposição térmica como a energia de ativação (E_a). Os resultados para os acetatos mostraram que conforme o GS aumenta, aumenta o grau de substituição de C2 e C3, e observa-se também aumenta E_a . Acetatos de celulose com diferentes GS foram utilizados para a obtenção de filmes a partir do mesmo sistema de solvente. Visando à obtenção de biocompósitos, filmes de acetatos de celulose com diferentes porcentagens de celulose foram preparados. Nestes filmes, os acetatos são considerados como matriz e a celulose como reforço, se tendo como pressuposto que as cadeias de celulose formarão agregados em solução, os quais serão mantidos nos filmes, atuando então como reforço. Este pressuposto é baseado em resultados de trabalhos anteriores, assim como estudos reológicos feitos no presente trabalho, que mostram que as cadeias de celulose se agregam, mesmo a baixas concentrações. Estes materiais foram caracterizados via difração de raios X, análises térmicas (DSC, TG e DMTA), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), solvatocromismo, dentre outras. A eliminação dos solventes após a obtenção dos filmes é um fator importante a ser considerado, e os resultados mostraram que o processo escolhido não leva a presença residual dos solventes utilizados. As imagens de MEV indicaram que fibras de celulose nos filmes de biocompósitos no geral não são visíveis em escala microscópica. Este resultado é promissor, pois sugere que as fibras de celulose podem estar presentes em escala nanométrica, já que para alguns filmes a ação como reforço foi observada, através da melhora em algumas propriedades. Ainda, a rugosidade dos filmes de biocompósitos foi alterada com a presença de celulose conforme mostram os resultados de AFM. Os resultados de DMTA indicaram que uma baixa porcentagem de celulose (5% de celulose) no filme de acetato de celulose com GS 0,8, foi suficiente para a ação como reforço ser observada, sugerindo que cadeias de celulose interagiram preferencialmente entre si, gerando estruturas supramoleculares de cadeias agregadas quando ainda no meio solvente (LiCl/DMAc), as quais permaneceram na preparação dos filmes. No entanto, para o filme obtido a partir de um GS maior (GS 1,5), o efeito de reforço da celulose nos filmes de

biocompósitos ocorre apenas para a maior proporção de celulose (15% de celulose). Os resultados de ensaio à tração mostraram que dependendo da aplicação, ou seja, a necessidade de filmes mais resistentes à tração e maior rigidez, estes podem ser empregados. Adicionalmente, filmes de celulose e quitosana foram preparados no sistema de solvente $\text{NaOH}_{\text{aq.}}$ /tiouréia. Nestes filmes, considera-se a quitosana como matriz e a celulose como agente de reforço. Acredita-se que as cadeias de celulose prefiram interagir entre si, gerando “domínios” de cadeias de celulose. Por este motivo, o termo biocompósito foi empregado também para estes filmes. Estes materiais foram caracterizados via difração de raios X, análises térmicas (DSC, TG e DMTA), biodegradação, sorção de umidade, microscopia de força atômica (AFM), dentre outras. Os resultados de difração de raios X mostram que o sistema de solvente não altera significativamente a cristalinidade dos filmes, comparativamente aos materiais de partida. As análises térmicas empregadas (TG e DSC) mostraram que a estabilidade térmica é alterada devido a presença dos dois polissacarídeos nos filmes de biocompósitos. O estudo de biodegradação dos filmes de biocompósitos em solo simulado mostrou que a velocidade de biodegradação está relacionada à proporção das regiões não cristalinas, que são mais acessíveis à água e aos microrganismos, isto é, quanto maior o valor de índice de cristalinidade, menor será a velocidade de biodegradação. Importante ressaltar que o comportamento destes filmes em relação à biodegradação está também relacionado com a morfologia apresentada pelos filmes. A análise de AFM mostrou que o aumento da proporção de quitosana nos filmes de biocompósitos leva a maiores valores de rugosidade. Os resultados obtidos para os filmes de quitosana, celulose e biocompósitos (quitosana/celulose), assim como para os filmes de acetato de celulose, celulose e biocompósitos (acetato de celulose/celulose) se mostraram promissores.

ABSTRACT

This work was aimed at studying the chemical modification of linters cellulose extracted from a source of rapid growth and considered the most pure cellulose from vegetable sources. Derivatization was carried out in a homogeneous medium to obtain materials with well-defined properties via a reproducible method. Here cellulose acetate was obtained with various degrees of substitution (DS) using the lithium chloride/dimethylacetamide system (LiCl/DMAc), being characterized with ^1H NMR, infrared spectroscopy, viscometry measurements and thermal analysis (DSC and TG). The thermogravimetric curves were analyzed quantitatively, which allowed the determination of kinetics parameters for the thermal decomposition, including the activation energy (E_a). E_a and the substitution at C2 and C3 increased with increasing DS. Cellulose acetates with distinct DS were obtained in the form of films using the solvents mentioned above. Furthermore, biocomposite films were prepared with different contents of cellulose, in which the acetates were considered as matrices and the cellulose was the loading material. It is assumed that the cellulose chains form aggregates in solution, which will be preserved in the films, thus acting as reinforcement. This hypothesis was based on previous work and confirmed here with rheological data. We show that the cellulose chains are aggregated even at low concentrations. These films were characterized using X-ray diffraction, thermal analysis (DSC, TG and DMTA), size exclusion chromatography (SEC), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy. No residual solvent was present after film preparation. The SEM images indicated that the cellulose fibers in the biocomposite films are not visible at the microscopy scale, thus suggesting the presence of cellulose nanofibers. This is promising due to the possible enhancement in the mechanical properties, which was actually observed with a threshold percentage of only 5% of cellulose with DS 0.8. The cellulose chains apparently interacted among each other, generating supramolecular structures with aggregated chains in the LiCl/DMAc solvent. The film roughness investigated with AFM was altered by the presence of cellulose in the composite film. For the film obtained with cellulose acetate with DS 1.5, the effects from cellulose as reinforcement were only observed with higher content of cellulose (15%). According to the stress-strain tests, the films may be employed in applications requiring rigid, mechanically resistant materials. Cellulose/chitosan films were also prepared using $\text{NaOH}_{\text{aq.}}$ /thiourea as solvent, in which chitosan served as the matrix. As in the biocomposite with cellulose acetate, the cellulose chains formed domains. The films were characterized using X-ray diffraction, thermal analysis (DSC, TG and DMTA), biodegradation tests, humidity sorption isotherms and AFM. The solvent did not affect the crystallinity of the sample, according to the XRD data. Through thermal analysis, it was inferred that the thermal stability was affected by the presence of chitosan in the biocomposite films. The study of biocomposite film degradation in a simulated soil showed that the rate of biodegradation is

associated with the crystalline regions of the sample, which are more accessible to the water and the microorganisms. In other words, the higher the crystallinity the lower the biodegradation rate is. It is worth mentioning that the biodegradability also depends on the film morphology. The analysis of AFM images indicated that the film roughness increased with the content of chitosan. The results obtained with the films made with chitosan, cellulose and biocomposites (chitosan/cellulose), as well as for the films from cellulose acetate and cellulose acetate/cellulose, are promising.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

O crescente interesse para explorar sínteses de novos derivados de celulose, assim como novas aplicações, é principalmente decorrente do fato da celulose ser proveniente de fonte renovável. Entretanto, do ponto de vista da química de polímeros, a estrutura única deste polissacarídeo, combinada com propriedades, como caráter hidrofílico, biocompatibilidade, estereoregularidade, e grupos hidroxila reativos (polifuncionalidade), são muito importantes para a utilização desta macromolécula como material de partida (**HEINZE; LIEBERT, 2001**).

Polímeros sintéticos preparados a partir de matéria prima proveniente de petróleo são largamente usados na fabricação de produtos manufaturados, devido às suas propriedades e relativamente baixo custo de produção. No entanto, estes polímeros geralmente são resistentes à degradação biológica quando descartados no meio ambiente (**ROSA; GUEDES; BARDI, 2007**).

Consideráveis esforços estão sendo feitos para a aplicação de polímeros naturais e derivados que apresentem baixo custo de produção, e que possam ser degradados no meio ambiente por microorganismos, bactérias ou fungos. Portanto o uso de polímeros obtidos de fontes naturais, como a celulose, oferece uma atrativa solução para o problema de acúmulo de polímeros que possuem um tempo de degradação alto no ambiente. Porém, o custo de produção destes materiais é ainda elevado.

Logicamente para que os polímeros e fibras naturais substituam, na medida do possível, os sintéticos, deve haver competitividade em termos de custo, produção e de propriedades. Deve-se salientar que, considerando-se o avanço da legislação referente ao impacto ambiental, em alguns casos o benefício obtido quando um material biodegradável substitui um material que não o seja, supera o efeito de um eventual acréscimo no custo **(CIACCO, 2003A)**.

Atualmente, a derivatização da celulose ocorre principalmente com o polissacarídeo proveniente da madeira, o que a torna um material de lenta regeneração, considerando o número de anos que são necessários para que uma árvore possa ser utilizada para produzir celulose **(SCHURZ, 1999)**. A celulose é isolada da madeira por processo de polpação em grande escala. Para a produção de filmes, fibras e celulose derivatizada, as polpas devem ser purificadas pelo processo adicional de branqueamento **(FENGEL; WEGENER, 1989)**.

A utilização de celulose de fontes lignocelulósicas de crescimento rápido, como o linter de algodão, sisal e cana-de-açúcar, e o aproveitamento da hemicelulose e lignina, os outros componentes majoritários de fontes lignocelulósicas, são fatores que podem favorecer a competitividade econômica **(CIACCO ET AL., 2008; ASS, CIACCO; FROLLINI, 2006A; CIACCO ET AL., 2003B; CIACCO ET AL., 2009)**. A porcentagem de celulose nestas fontes varia dependendo da origem da mesma, por exemplo, o algodão possui de 95-99% e a madeira 40-50%. **(FENGEL; WEGENER, 1989; MATSUMOTO ET AL., 2002)**.

Entende-se que a celulose de linter deva ser objeto de estudo detalhado no que diz respeito à derivatização em meio homogêneo, devido ao alto teor de celulose

pura e ao fato de ser proveniente de fonte vegetal de rápido crescimento. A derivatização da celulose em meio homogêneo, ou seja, dissolução seguida de derivatização visa à produção de derivados de celulose com características definidas, uma vez que a reação ocorre uniformemente ao longo da cadeia. Além da possibilidade de controle do grau de substituição (GS) dos derivados de celulose.

Tendo em vista o acima exposto, no presente trabalho, a celulose proveniente do linter de algodão foi utilizada como fonte de celulose, a qual foi derivatizada em meio homogêneo, utilizando-se cloreto de lítio/dimetilacetamida (LiCl/DMAc) como sistema de solvente.

Dentre os derivados de celulose, ésteres foram estudados no presente trabalho. Os ésteres têm importância industrial significativa, em particular os acetatos de celulose, que são utilizados na fabricação de plásticos, filmes e fibras.

A obtenção de filmes a partir da celulose desperta grande interesse devido às propriedades mecânicas, estabilidade química, características de permeação e compatibilidade biológica apresentada pela celulose, requisitos importantes para a indústria alimentícia, aplicações médicas, dentre outras (ZHANG; YANG; XIAO, 1995).

Neste contexto, alguns ésteres de celulosas obtidos com diferentes intervalos de GS foram utilizados para a obtenção de filmes a partir de soluções em LiCl/DMAc. Adicionalmente, filmes de celulose de linter e biocompósitos foram obtidos no mesmo sistema de solvente. Nestes últimos, se considera o acetato de celulose como matriz e a celulose de linter como reforço.

A introdução de um segundo polímero pode alterar as propriedades originais do primeiro. Desta forma, no presente trabalho filmes de celulose de linter e

quitosana foram obtidos no sistema de solvente NaOH_{aq} /tiouréia. Biocompósitos também foram obtidos a partir destes dois polissacarídeos. Neste caso, considera-se a quitosana como matriz e a celulose de linter como reforço.

Assim, em linhas gerais se buscou a valorização da celulose de linter, obtida de fonte de rápido crescimento (comparativamente a madeira), com alto grau de pureza, e que no presente trabalho foi usada para gerar acetatos de celulose e biocompósitos a partir destes últimos, e de quitosana, sendo os materiais obtidos caracterizados por técnicas diversificadas.

Até onde seja de nosso conhecimento, a abordagem feita nesta tese é inédita.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Celulose

A celulose, um dos polímeros mais abundantes na natureza, serve à humanidade a milhares de anos, como um material indispensável que pode ser empregado na forma de fibras têxteis, como algodão ou linho, e na construção, principalmente na forma da madeira. Apesar das inúmeras aplicabilidades que a celulose apresenta, a efetiva utilização deste polímero como uma fonte de material iniciou faz apenas cinquenta anos atrás, com a descoberta do primeiro derivado de celulose (KLEMM ET AL., 1998A)

Este polissacarídeo é um dos principais constituintes da parede celular da maioria das plantas. A principal fonte de obtenção da celulose é a madeira, que possui entre 40-55% deste polissacarídeo, porém a celulose também pode ser obtida da semente de algodão (acima de 94% de celulose), sisal, juta, linho e rami, que também possuem grandes proporções deste polissacarídeo. A porcentagem de celulose presente varia de acordo com a fonte (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química de fontes diversificadas de celulose (ZUGENMAIER, 2008)

Fonte	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extratos (%)
Madeira	43-47	25-35	16-24	2-8
Bagaço	40	30	20	10
Algodão	95	2	1	2
Rami	76	17	1	6
Sisal	73	14	11	2

Dentre os derivados de celulose podem-se destacar os ésteres, predominantemente utilizados como fibras e plásticos, assim como estabilizantes em tintas, produtos alimentícios e farmacêuticos. As propriedades dos derivados da celulose são baseadas na estrutura da mesma, o que a torna um versátil material de partida para conversão química (ZUGENMAIER, 2008; KLEMM ET AL., 1998A). O desenvolvimento na área de derivados de celulose produzidos comercialmente vem sendo caracterizado pela busca de otimização de processos, assim como de melhor adaptação dos produtos finais para usos específicos e novos.

A celulose, como um material natural abundante, tornou-se um assunto em pauta na ciência, tão logo ferramentas apropriadas para investigações científicas tornaram-se disponíveis para melhorar as propriedades dos materiais. Portanto, a celulose tem sido considerada como um dos mais importantes objetos de estudo na história da ciência dos polímeros (ZUGENMAIER, 2008).

2.1.1 Celulose de linter (*Gossypium sp*)

As fibras que acompanham a semente de algodão variam consideravelmente em comprimento. **Linter** é o nome que se dá ao material constituído pelas fibras relativamente curtas, que ainda ficam aderidas ao caroço do algodão depois da operação de descaroçamento. São retiradas do caroço por uma segunda ou terceira operação de descaroçamento, quando o material é chamado linter de segundo ou terceiro corte. As fibras longas são conhecidas por **Lint** e são destinadas à indústria têxtil (ERHARDT ET AL., 1976). É constituído praticamente de celulose, tendo ainda,

em pequenas quantidades, pectinas, constituintes minerais, lipídeos (óleo e ceras) e resinas.

Figura 1 - Semente do algodão (GRUPO CULTIVAR, 2009).

2.2 Composição e constituição química da celulose

A celulose é um homopolissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicopirranose, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4), que se formam pela condensação de duas unidades de β -D-glicopirranose, com a eliminação de uma molécula de água, entre as hidroxilas dos carbonos 1 e 4 (Figura 2). As unidades que formam a cadeia de celulose são chamadas de unidades anidroglicosídicas (UAG), e a unidade repetitiva de celobiose, a qual tem um comprimento de 1,03 nm (FENGEL; WEGENER, 1989; SJÖSTROM, 1981).

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose (KLEMM ET AL., 1998A)

A dimensão da cadeia de celulose é indicada pelo grau médio de polimerização ($\overline{GP}$), resultante da ligação de centenas de unidades de β -D-glicopirranose, ou seja, corresponde ao número de UAG que formam a cadeia polimérica (FENGEL; WEGENER, 1989). A fibra de celulose consiste de uma mistura de macromoléculas de vários tamanho, portanto, o grau de polimerização da celulose corresponde a um valor médio. A massa molar média da celulose influi nas propriedades físico-químicas do material, tanto no que diz respeito à fibra, filme ou qualquer outra forma de aplicação (McCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985).

Na molécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxila livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente (Figura 2). Os grupos reativos localizados nos carbonos 2 e 3 correspondem a álcoois secundários e o grupo reativo localizado no carbono 6 é um álcool primário.

Os dois grupos terminais diferem entre si na cadeia de celulose, isto é, os grupos hidroxilas possuem um comportamento diferente. O grupo $-OH-C_1$ é um grupo resultante da formação do anel por uma ligação hemiacetal intramolecular,

gerado pelo ataque nucleofílico de uma hidroxila ao grupo aldeído da cadeia aberta. O grupo –OH no final C₁ tem propriedades redutoras, enquanto o grupo –OH no final C₄ da cadeia de celulose é uma hidroxila alcoólica, portanto, não redutora (Figura 2) (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

Os anéis de glicose adotam conformação mais estável na forma de cadeira, com os grupos hidroxila posicionados em posições equatoriais, enquanto que os átomos de hidrogênio estão na posição axial (FENGEL; WEGENER, 1989; SJÖSTROM, 1981; KLEMM ET AL., 1998A).

Os grupos hidroxila presentes na cadeia de celulose são capazes de interagir uns com os outros, formando ligações hidrogênio de dois tipos: **intramoleculares** (entre os grupos hidroxila da mesma cadeia), que são responsáveis pela rigidez das cadeias, e **intermoleculares** (entre os grupos hidroxila de cadeias adjacentes), responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989; MORGENSTERN; KAMMER, 1996), como mostra a Figura 3:

Figura 3 - Representação das ligações hidrogênio da estrutura cristalina da celulose (ligações hidrogênio intermoleculares e intramolecular) (UNIVERSITY VIRGINIA, 2009).

De fato, as ligações hidrogênio inter- e intramoleculares têm um grande papel nas interações que ocorrem dentro e entre as moléculas de celulose e, além disso, também influenciam nas propriedades mecânicas dos materiais celulósicos. As ligações hidrogênio intramoleculares possuem a função importante de estabilizar as cadeias de celulose. As ligações hidrogênio intermoleculares também são importantes na formação da estrutura cristalina e na associação das microfibrilas (DUMITRIU, 2005). As ligações intramoleculares são mais resistentes do que as intermoleculares.

A formação de ligações hidrogênio é considerada um dos fatores que mais influenciam as propriedades físicas desta macromolécula, assim como de seus derivados. As ligações hidrogênio intermoleculares não são especificadas, no entanto

existem duas ligações hidrogênio intramoleculares que envolvem OH-3-O'5 e OH-6-OH-2' (**KONDO, 1994**). A Figura 4 mostra uma representação esquemática das possíveis interações inter- e intramoleculares entre as ligações hidrogênio na unidade de celobiose:

Figura 4 – Representação esquemática de possíveis ligações hidrogênio na unidade repetitiva da celulose.

Dentre as possíveis ligações hidrogênio intermoleculares, aquela entre o OH-6 e O3 de outra cadeia (O3'') é geralmente considerada como a mais importante para a celulose nativa do ponto de vista químico. As ligações hidrogênio intermoleculares são um fator predominante na coesão inter-cadeias. Esta coesão inter-cadeias é favorecida pela alta regularidade espacial dos sítios das ligações hidrogênio formadas, e pelo envolvimento dos três grupos hidroxilas na rede de ligações hidrogênio (**KLEMM ET AL., 1998A**).

As ligações hidrogênios entre os grupos hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas (**BOLUK, 2005**). As microfibrilas se agregam em fibrilas mais espessas (macrofibrilas) que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra, como mostra a Figura 5:

Figura 5 – Esquema representativo das estruturas da celulose na parede celular das plantas (GENOMICS, 2009).

As microfibrilas são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam a regiões desordenadas (regiões não cristalinas) (Figura 6). Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação. A razão entre regiões ordenadas e desordenadas varia conforme a origem da celulose. Como consequência da estrutura das fibras e da intensidade das ligações hidrogênio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes (SJÖSTRÖM, 1981).

Figura 6 – Representação esquemática das regiões cristalinas e não-cristalinas da celulose (SHREE SANJAY TRADING COMPANY, 2009).

A regularidade da cadeia de celulose e a extensão com que ocorrem as ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila em cadeias adjacentes, resultam em um material cristalino firmemente empacotado. Como consequência, é insolúvel mesmo em solventes que podem estabelecer ligação hidrogênio, e infusível, pois a decomposição térmica ocorre antes que o ponto de fusão seja alcançado. Numerosos derivados de celulose podem ser obtidos pela reação dos grupos hidroxila, mas a esterificação e a eterificação são as formas mais comuns de preparar derivados que correspondam a polímeros processáveis (SAUNDERS, 1988).

Os grupos hidroxilas equatorialmente ligados ao anel de glicose tornam-se suficientemente próximos às cadeias vizinhas para formar as ligações hidrogênio intermoleculares. Portanto, é de fundamental importância entender as interações inter- e intramoleculares na celulose cristalina.

A determinação da estrutura da celulose através de medidas de difração de raios X representou um importante papel no início da ciência dos polímeros e de moléculas de cadeias longas. Através de dados experimentais de raios X, no caso das cadeias de celulose, as variações conformacionais dependem principalmente das rotações em torno das ligações glicosídicas. Como consequência da conformação

cadeira e das ligações glicosídicas β -D-glicopirranose, a estrutura das cadeias de celulose é expandida e corresponde a uma estrutura helicoidal. A ligação hidrogênio intramolecular entre O3 e o O5 de outro anel fornece uma estabilização adicional (DUMITRIU, 2005).

2.3 Cristalinidade e polimorfismo da celulose

Os grupos hidroxilas livres presentes na macromolécula de celulose podem estar envolvidos em um número de ligações hidrogênio intra- e intermoleculares, os quais fornecem vários arranjos cristalinos ordenados ao polímero. A celulose não é um material totalmente cristalino, sendo composta por diferentes fases com diferentes graus de ordem, havendo regiões irregulares entre fases regulares cristalinas. Existem várias formas cristalinas, sendo que as mais conhecidas são celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV, dentre as quais, as que ocorrem mais freqüentemente são a celulose I e II. Cada uma destas formas pode ser identificada através de características padrões em difratogramas de raios X (DUMITRIU, 2005).

A forma natural da celulose, denominada de celulose I ou celulose nativa, aparentemente é a forma mais abundante. Sua estrutura tri-dimensional é altamente complexa e apresenta a coexistência de duas formas cristalinas distintas, celulose I α e I β . As fases cristalinas I α e I β podem ocorrer em diferentes proporções de acordo com a fonte de celulose. A celulose produzida por organismos primitivos (bactérias,

algas) são ricas em fase $I\alpha$, enquanto que a celulose de plantas superiores (madeira, algodão, rami, dentre outras) consiste principalmente da fase $I\beta$.

A celulose I pode ser convertida a uma forma cristalina mais estável em uma transição irreversível para a celulose II através de processos distintos: regeneração ou mercerização. O processo de regeneração envolve a preparação de uma solução de celulose em um solvente apropriado ou de um derivado intermediário seguido dos processos de coagulação e recristalização. A mercerização envolve um intumescimento intracristalino (será detalhado posteriormente) da celulose em soluções aquosas concentradas de NaOH seguido de lavagem e recristalização. Este processo é utilizado para aumentar as propriedades de fios naturais e tecidos. A transição da celulose I para a celulose II não é reversível, pois a celulose II é uma forma mais estável quando comparada com a I (DUMITRIU, 2005). A Figura 7 mostra a interconversão das formas polimórficas da celulose.

Figura 7 - Interconversão das formas polimórficas da celulose (SARKO, 1986)

O tratamento com amônia líquida, ou algumas aminas, como o etileno diamina leva a obtenção da forma da celulose III, sendo que partir da celulose I se obtém a III_I e a partir da celulose II a forma III_{II} . Quando a celulose III é tratada a altas temperaturas em glicerol, esta é transformada em celulose IV. Novamente, dois tipos existem: celulose IV_I e IV_{II} , respectivamente, obtidas a partir da celulose III_I e III_{II} (DUMITRIU, 2005).

2.4 Reatividade da celulose

A celulose estruturalmente é composta por tres níveis hierárquicos: (1) o nível molecular de uma única cadeia; (2) o nível supramolecular composto de cadeias contidas nas fibrilas e (3) o nível morfológico, por exemplo, a disposição e agregação das fibrilas e os espaços intertisciais. Devido a existência de uma complexa estrutura, ou seja, agregação entre fibrilas, regiões cristalinas e ligações hidrogenio inter- e intramoleculares, a dissolução da celulose geralmente envolve uma baixa acessibilidade e reatividade. A dissolução da celulose, ou até mesmo a obtenção de derivados acontece apenas quando a celulose é ativada a fim de se aumentar a acessibilidade e reatividade deste polimero (YE; FARRIOL, 2005).

A reatividade da celulose é governada pela sua estrutura química, assim como pelos arranjos que geram a estrutura supramolecular. Esta é responsável por algumas das propriedades da celulose, como pelo fato da fração de grupos hidroxila disponível para interagir com a água ser limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel neste meio, apesar de sua polaridade.

Outro fato corresponde à presença de regiões menos ordenadas e cristalinas, nas quais a acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, levando assim a produtos de reação não-uniformes, quando estas ocorrem em meio heterogêneo. Qualitativamente, regiões cristalinas e não-acessíveis são sinônimos, bem como as regiões não-cristalinas e acessíveis. A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade **(BROWNING, 1967; D'ALMEIDA, 1988)**.

Apenas as cadeias de celulose e seus grupos hidroxilas situados na superfície dos elementos fibrilares ou segmentos de cadeias de celulose nas regiões inter cruzadas, entre os cristalitos, dentro das fibrilas são acessíveis aos reagentes. Esta restrição a acessibilidade também leva a uma alteração na reatividade dos grupos funcionais. Os reagentes químicos se difundem mais facilmente ao longo das fibrilas e alcançam a superfície da celulose com mais poros vazios **(KRASSIG, 1993)**. A presença de microporos na estrutura da celulose é relevante para seu intumescimento. A celulose possui "poros", normalmente identificados como espaços vazios ("void spaces") no interior das microfibrilas e lamelas, bem como entre as fibrilas elementares, microfibrilas e lamelas. Estes poros parecem controlar a entrada de reagentes e/ou solventes aos sítios reativos **(PHILIPP; SCHLEICHER; WAGENKNECHT, 1973, EL SEOUD ET AL., 2008)**.

Dependendo da fonte de celulose, poros com dimensões adequadas podem não estar naturalmente presentes, mas podem ser obtidos via tratamentos adequados, como a mercerização, processo que será descrito posteriormente. Estudos de diferentes celulosos (sisal e linter de algodão) realizados por Ramos e

colaboradores **(2005A)** mostraram que a mercerização leva a uma diminuição da proporção volume/raio dos poros e a uma distribuição de tamanhos de poros mais homogênea. Esta propriedade estrutural é extremamente relevante para a penetração do solvente na celulose, ou seja, influi no processo de dissolução desta macromolécula.

A reatividade da celulose está relacionada com o meio em que a derivatização é realizada, meio heterogêneo ou homogêneo.

Industrialmente, grande parte dos ésteres de celulose é obtida por um processo em que é utilizado ácido sulfúrico como catalisador com anidrido acético em uma solução de ácido acético. A reação de acetilação neste caso é heterogênea, ou seja, as camadas de fibras mais expostas são primeiramente solubilizadas e, conseqüentemente, expõem novas fibras à reação. No entanto, as fibras de celulose estão presentes em um meio que não favorece o processo de intumescimento, sendo assim as reações envolvendo os grupos hidroxila se limitarão à superfície. O controle da reação consiste na difusão do reagente na celulose e, por esta razão, a celulose deve ser previamente ativada para uma maior uniformidade da reação **(KOSAKA; KAWANO; PETRI, 2007A)**.

Este tipo de reação implica em estágios intermediários, uma vez que a celulose irá reagir gradualmente e em etapas, inicialmente nas regiões não-cristalinas e progredindo gradualmente para a porção cristalina. A Figura 8 ilustra de maneira esquemática os sítios reacionais da celulose que são acessíveis ao reagente no meio reacional heterogêneo.

Figura 8 - Meio reacional heterogêneo: somente os sítios reacionais da superfície se encontram acessíveis

Quando a celulose é efetivamente solubilizada, tem um meio reacional homogêneo e, neste caso, as cadeias de celulose encontram-se molecularmente dispersas no meio reacional, aumentando o número de hidroxilas acessíveis para reação, como ilustrado na Figura 9:

Figura 9 - Meio reacional homogêneo: os sítios reacionais se encontram completamente acessíveis

A derivatização de celulose sob condições homogêneas geralmente envolve três etapas que são: ativação, dissolução e subsequente reação com o agente derivatizante. O objetivo da etapa de ativação é diminuir a cristalinidade da celulose, por exemplo, rompendo as fortes ligações hidrogênio entre as cadeias poliméricas; que conduz à subsequente penetração do solvente na fibra. Uma vez ativada, a

celulose dissolve após um determinado período de agitação (MARSON; EL SEOUD, 1999; EL SEOUD ET AL., 2000).

As vantagens da derivatização da celulose em um meio homogêneo decorrem principalmente do fato de que o grau de substituição (GS) do derivado de celulose pode ser mais eficientemente controlado, ajustando-se a razão molar do agente derivatizante à unidade anidroglicosídica (UAG) da celulose, e os grupos substituintes podem ser introduzidos com maior regularidade ao longo da cadeia polimérica. Pode-se mencionar também o baixo consumo de reagentes, uma vez que se busca o controle estequiométrico, produtos com propriedades bem definidas e possibilidade de regiosseletividade na introdução de grupos substituintes (ou seja, derivatização preferencial em um dos três sítios reativos da UAG). (DIAMANTOGLOU; KUNDINGER, 1995; DAWSEY, 1994; DAWSEY; MCCORMICK, 1990; PHILIPP, 1993; PHILIPP ET AL., 1996)

No presente trabalho, a derivatização da celulose em meio homogêneo foi utilizado como meio reacional.

2.5 Intumescimento e dissolução da celulose

A interação física entre os grupos hidroxila da celulose e agentes químicos é chamada intumescimento (*"swelling"*). O intumescimento pode ser dividido em dois tipos: intercristalino e intracristalino.

No intumescimento intercristalino, no caso de intumescimento com água, o agente intumescedor penetra apenas nas regiões não cristalinas intercristalina, ou

seja, nas microfibrilas e nos espaços entre elas, causando o inchamento das fibrilas da celulose. Isto significa que o agente entra nos interstícios entre as unidades das estruturas fibrilares e intumescer as áreas menos ordenadas, e possivelmente também as áreas intercruzadas menos ordenadas entre os cristalitos das fibrilas (KRASSIG, 1993). O intumescimento intercristalino aumenta a reatividade da celulose, pois leva à diminuição da intensidade das ligações hidrogênio nas regiões não cristalinas, permitindo a penetração de reagentes na fibra. Como exemplo de agentes intumescedores intercristalinos pode-se citar a água, metanol, etanol, benzaldeído e nitrobenzeno (SJÖSTRÖM, 1981; D'ALMEIDA, 1988).

No intumescimento intracristalino, o agente intumescedor entra nos interstícios fibrilares e penetra nas regiões cristalinas e não cristalinas. Na maioria dos casos mudanças drásticas ocorrem na estrutura cristalina. A mercerização, tratamento utilizado no presente trabalho para aumentar a acessibilidade da celulose (discutido em detalhes posteriormente), é um exemplo deste tipo de intumescimento.

2.6 Pré-tratamento da celulose (mercerização)

Em homenagem ao seu inventor John Mercer, o processo de tratamento da celulose com solução alcalina é chamado de mercerização. A solução de hidróxido de sódio pode ter a concentração variada num intervalo de 12 a 20% (IPT, 1988; SJÖSTRÖM, 1981). A mercerização é uma etapa inicial importante na produção de muitos derivados da celulose, uma vez que a celulose pode ser ativada através deste

processo **(MANSIKKAMÄKI; LAHTINEN; RISSANEN, 2007)**. Celuloses mercerizadas são preparadas segundo a seqüência: (1) agitação da amostra de celulose com solução de NaOH, (2) lavagem com água para remover NaOH, e (3) secagem da celulose tratada com álcali **(GILBERT, 1994)**.

A mercerização é um importante tratamento uma vez que este pode ser utilizado para aumentar propriedades da celulose como reatividade química, estabilidade dimensional, tração, rugosidade, dentre outras **(KIM; LEE; YOON, 2006; SAMEI ET AL., 2008)**. A extensão com que ocorrem estas mudanças depende do tempo de tratamento, temperatura, concentração do NaOH, grau de polimerização e fonte de celulose utilizada **(SAMEI ET AL., 2008)**.

A mercerização da celulose consiste em suspender a mesma em solução de NaOH, preferencialmente a baixa temperatura, a fim de minimizar a degradação desta macromolécula neste meio, o que pode levar a uma modificação na estrutura supramolecular e na morfologia da celulose, facilitando a posterior solubilização da mesma. Para a celulose de linter, esta modificação é de fundamental importância para viabilizar a solubilização no sistema de solvente cloreto de lítio/dimetilacetamida (LiCl/DMAc), usada no presente trabalho.

Muitos estudos têm sido realizados no sentido de elucidar como esta transformação de formas cristalinas acontece no estado sólido, sem mudanças visuais na morfologia da fibra **(OKANO; SARKO, 1984; OKANO, SARKO, 1985; NISHIMURA, OKANO, SARKO 1991A; NISHIMURA, SARKO, 1991B; SHIBAZAKI; KUGA; OKANO, 1997; NISHIYAMA; KUGA; OKANO, 2000; DINAND ET AL., 2002; ERONEN; ÖSTERBERG; JÄÄSKELÄINEN, 2009)**. Baseado em estudos de difração de raios X, foi

proposto um mecanismo para mercerização no qual as regiões não cristalinas, seguida dos cristalitos menores e por último dos maiores, que compõe as cadeias da celulose I, incorporam íons sódio hidratado e hidróxido, formando estruturas cristalinas intermediárias de celulose alcalina, chamadas Na-celulose.

As cadeias de celulose I têm maior mobilidade, quando solvatadas por NaOH, podendo então rotacionar em torno dos seus eixos, formando a estrutura de cadeias antiparalelas, característica da celulose II.

Esta mudança é decorrente do fato de que o grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) pode assumir diferentes conformações, gerando duas diferentes estruturas de empacotamento das cadeias de celulose num microcristal. A estrutura de cadeias paralelas, característica da celulose I (Figura 10A), ocorre quando os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ de cadeias adjacentes se encontram na mesma conformação. A estrutura antiparalela, característica da celulose II (Figura 10B), ocorre quando cadeias adjacentes possuem os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ em diferentes posições. Como pode ser visto pela comparação das estruturas da celulose I e II, o empacotamento antiparalelo permite a formação de ligações hidrogênio em maior extensão, formando arranjos em escala tridimensional, resultando numa estrutura mais estável e de menor energia, o que explica parcialmente porque a celulose II não pode ser revertida a celulose I, menos estável (**KROON-BATENGURG; KROON, 1997**).

Figura 10 - Projeção das celas unitária da: (A) celulose I no plano a,b; (B) celulose II no plano a,b; a linha azul representa as ligações hidrogênio (KROON-BATENGURG; KROON, 1997).

Após a remoção do álcali, a celulose regenerada apresenta a estrutura da celulose II, conforme ilustra de forma esquemática a Figura 11:

Figura 11 - Representação esquemática do rearranjo molecular das cadeias de celulose na mercerização (SHIBAZAKI, KUGA, OKANO, 1997)

Pesquisas realizadas por Nishiyama, Kuga e Okano (2000) mostraram que a regeneração de Na-celulose I em celulose I é possível apenas sob condições específicas, isto é, quando a celulose intumescida restrita e quando a amostra é lavada a altas temperatura.

A Figura 12 mostra possíveis interações do íon sódio com alguns átomos presentes nas cadeias de celulose. Este íon pode interagir com O(2)-C(2), o que pode levar à ruptura da ligação hidrogênio intramolecular O(2)-H(2)-O(6), além de influenciar na ligação hidrogênio intermolecular, envolvendo O(6). A ruptura da ligação hidrogênio intramolecular facilita a rotação do grupo -C(6)H₂-OH, levando este grupo a uma transição conformacional. Adicionalmente, o íon Na⁽⁺⁾ pode interagir com O(3), ocorrendo então a ruptura da ligação de hidrogênio intramolecular O(3)-H-O(5).

Figura 12 - Representação de estrutura de celulose I, mostrando ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares (FINK ET AL., 1995).

A quebra desta ligação intramolecular pode conferir graus de liberdade para a ligação 1,4-β- glicosídica. Assim, as interações deste íon com grupos hidroxila da cadeia de celulose, podem levar a mudanças conformacionais, resultando em diferentes formas cristalinas (FINK ET AL., 1995).

Eronen, Österberg e Jääskeläinen (2009) investigaram o efeito da mercerização à diferentes concentrações de NaOH (10, 15 e 25%) na celulose de

linter de algodão, assim como as mudanças morfológicas e estruturais decorrentes do tratamento alcalino. Através da espectroscopia de Raman confirmaram que durante a mercerização, o alcali induz à mudanças de celulose I para celulose II, e através da Microscopia de Força Atômica observaram que as microfibrilas foram intumescidas e uma maior presença granular estava presente na celulose II do que na celulose I.

Ainda, o índice de cristalinidade pode diminuir com o tratamento de mercerização da celulose, além de ocorrer afastamento dos feixes de fibras, sendo que ambos os fatores podem facilitar a dissolução da celulose.

No presente trabalho, a mercerização será utilizada como forma de facilitar a solubilização da celulose de linter em LiCl/DMAc.

2.7 Solventes para a celulose

O descobrimento e a investigação de mecanismos de dissolução, de sistemas de solvente para celulose, podem ser considerados como acontecimentos de extrema relevância, no que diz respeito à pesquisa deste polissacarídeo, pois estes novos sistemas de solvente viabilizam novos caminhos para a produção de fibras, para derivatização de celulose em condição homogênea, assim como para a caracterização desta macromolécula via métodos que exigem solubilização do polissacarídeo (NEHLS; WAGENKNECHT; PHILIPP, 1995).

De uma maneira geral, o processo de dissolução da celulose depende da sua acessibilidade ao solvente e da susceptibilidade da estrutura cristalina da celulose.

Assim é fundamental que o solvente seja capaz de desfazer as ligações hidrogênicas para que a celulose seja verdadeiramente solubilizada.

Para muitos sistemas de solvente, a dissolução deste polissacarídeo não pode ser feita em uma etapa, desde que a estrutura altamente ordenada da celulose nativa impede o acesso das moléculas de solvente. Então, antes da dissolução, em um processo de ativação, as regiões ordenadas (cristalinas) da celulose são transformadas em regiões menos ordenadas. Ao mesmo tempo, o sistema de ligações hidrogênio da celulose é desintegrado em alguma extensão. Estas alterações da estrutura da celulose são pré-requisitos para que as moléculas de solvente tenham acesso às cadeias da mesma. Geralmente, a ativação é feita por intumescimento em um meio altamente polar ou por tratamento termo-mecânico (D'ALMEIDA, 1988; KLEMM ET AL., 1998A; MORGENSTERN; KAMMER, 1999).

Do ponto de vista da química orgânica, os sistemas de solventes para a celulose são classificados como derivatizantes e não derivatizantes, dependendo do tipo de interação entre as moléculas de solvente e os grupos hidroxila da celulose. Os derivatizantes reagem com a celulose formando ligações covalentes, gerando produtos que são facilmente decompostos em celulose regenerada, pela mudança do meio ou do pH do sistema. Os sistemas não derivatizantes, por outro lado, são caracterizados por dissolverem a celulose, via formação de interações com as hidroxilas da celulose, que podem ser interações do tipo ácido-base (quando se utiliza solução aquosa de ácidos e bases fortes) ou formação de complexos (quando se utiliza solução de compostos que têm átomos de metais de transição ou solventes orgânicos) (DAWSEY; MCCORMICK, 1990; HEINZE; LIEBERT, 2001; KLEMM ET AL.,

1998A; MORGENSTERN; KAMMER, 1996; PHILIPP, 1993; TOSH; SAIKIA; DASS, 2000).

A Figura 13 mostra uma classificação para solventes usados na dissolução da celulose.

Figura 13 - Classificação de solventes para a celulose (HEINZE; KOSCHELLA, 2005).

Os solventes não derivatizantes e não aquosos são os mais adequados, quando se visa a solubilização da celulose para posterior derivatização, já que permitem que os grupos funcionais da celulose estejam disponíveis às moléculas de reagentes.

Estudos feitos por Fisher e colaboradores (2002) mostram que sais inorgânicos hidratados fundidos são eficientes solventes para a celulose. A dissolução deste polímero nesse meio ocorre sem derivatização, ou seja, os sais hidratados são chamados de solvente não derivatizantes. Estes novos solventes são divididos em puros e misturados. Os sais hidratados puros são $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e os misturados são uma combinação de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A dissolução da celulose e regeneração deste polissacarídeo com diferentes sais hidratados fundidos podem ser usados para modificar as propriedades do polímero. Por exemplo, a morfologia, a cristalinidade e as dimensões cristalinas dependem da composição da mistura. Isto pode ser uma consequência das diferentes interações entre o polímero dissolvido e as espécies fundidas do sal, assim como também o estado de solução. Sais fundidos do tipo $\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ atuam como intumescedores médios para a celulose. Ambos, graus de intumescimento e grau de substituição obtidos para a carboximetilação de celulose, dependeram da quantidade de água presente no sal hidratado (FISHER ET AL., 2002).

Wu e colaboradores (2004) estudaram a acetilação homogênea da celulose, a temperatura ambiente, no líquido iônico cloreto de 1-alil-3-cloreto de metilimidazol, na ausência de catalisador, tendo sido obtidos acetatos de celulose dentro de uma ampla de faixa de grau de substituição.

O mais recente estudo que se tem conhecimento correspondeu à obtenção de carboximetilcelulose (CMC) a partir das celulosas Avicel (microcristalina) e linter no sistema de solvente aquoso NaOH/uréia. Qi e colaboradores (2009) obtiveram carboximetilcelulose com GS entre 0,20 e 0,62, as quais se mostraram solúveis em água. Pesquisadores afirmam que o GS total da CMC pode ser controlado variando a razão molar entre os reagentes e as unidades anidroglicosídicas (UAG) e a temperatura da reação.

O progresso da química de celulose foi estimulado pela proposta de sistemas de solventes não-aquosos, usados como meio de reação para a funcionalização homogênea, a fim de se obter produtos com uma distribuição homogênea de grupos

funcionais. Dentre estes sistemas, pode-se destacar soluções consistindo de amidas N,N-dissubstituídas, tal como *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) e adição de um halogeneto de lítio, preferencialmente LiCl (**MORGENSTERN; KAMMER, 1996**).

O sistema LiCl/DMAc é de alta relevância para derivatização de celulose sob condições homogêneas. Após uma pré-ativação, mesmo celulose com alta massa molar pode ser dissolvida. Isto pode ser considerada como uma importante vantagem deste solvente para fins analíticos, bem como para a derivatização de celulose em meio homogêneo (**KLEMM ET AL., 1998A**).

Neste trabalho, o sistema de solventes LiCl/DMAc foi escolhido para síntese de acetatos de celulose, visando otimizar a derivatização da celulose neste sistema.

2.7.1 Sistema de solvente LiCl/DMAc

Em 1982, El-Kafrawy investigou o sistema celulose/LiCl/DMAc usando Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C . Ele observou e identificou sinais que correspondem aos seis átomos de carbono existentes na unidade repetitiva da celulose e através do espectro, ele pode evidenciar que LiCl/DMAc é um bom solvente, pois este não foi capaz de formar ligações químicas com a molécula de celulose. Esta conclusão é baseada no fato que o tempo de relaxação (T_1) de todos os carbonos do solvente DMAc não mudaram com a adição da celulose no sistema de solvente LiCl/DMAc (**STRIEGEL, 2003**).

Nos últimos anos o sistema LiCl/DMAc vem sendo utilizado como uma alta frequência não apenas para o estudo de polímeros naturais, mas também para os sintéticos (STRIEGEL, 2003). Este sistema pode dissolver celulose com massa molar média maior do que 10^6 g.mol⁻¹ sob condições ambientes ou sem reações laterais indesejáveis (ISHII; TATSUMI; MATSUMOTO, 2008). A popularidade do sistema LiCl/DMAc está associado a clara vantagem de ser um método de dissolução direta, onde a derivatização da celulose pode ser rápida, fácil e mais reprodutível (DUPONT, 2003).

Pionteck e colaboradores (1996) estudaram a influência de diferentes solventes na morfologia de vários tipos de celulose durante o processo de solubilização. As mudanças ocorridas na superfície da fibra e nas paredes celulares foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão eletrônica. Em LiCl/DMAc, as fibras de linter de algodão foram primeiramente separadas em lamelas e, em seguida, penetradas pelo solvente. O solvente atacou, preferencialmente, o fim ou começo das fibras, sítios onde a superfície apresentava poros ou rachaduras e as regiões menos ordenadas, sendo que sua dissolução ocorreu sem intumescimento da estrutura fibrilar.

Para o controle da dissolução da celulose é necessário ter um solvente ao qual seja inerte para a celulose e mesmo assim seja capaz de gerar uma dispersão molecular (BUCHARD, 2003). Morfologicamente, é proposto que a dissolução em LiCl/DMAc ocorre em cinco etapas (PIONTECK ET AL., 1996; EL SEOUD ET AL., 2000):

1. Penetração do solvente na parede da fibra,
2. Ruptura da estrutura da fibra,

3. Formação de fragmentos,
4. Isolamento de microfibras,
5. Dissolução de microfibras.

Dependendo da fonte que a celulose é extraída, para que a mesma seja dissolvida em LiCl/DMAc, é necessário um tratamento prévio da amostra com solução alcalina, sendo este processo chamado de mercerização (SHIBAZAKI; KUGA; OKANO, 1997). Isto acontece com celulose obtida de linter, sendo consequência da alta organização das cadeias e, portanto, alta cristalinidade deste polissacarídeo, o que dificulta a interação com solvente. Em muitos casos, a dissolução não leva a uma dispersão molecular, mas a um estado coloidal, o qual consiste de muitas cadeias agregadas (BUCHARD, 2003). A agregação da celulose governa em grande extensão sua acessibilidade e reatividade em reações de modificação química (HULT; LARSSON; IVERSEN, 2001).

O entendimento do mecanismo de dissolução necessita da compreensão das propriedades moleculares e da dissolução da celulose em solução de LiCl/DMAc (ISHII ET AL., 2006). As propriedades moleculares da celulose em solução de LiCl/DMAc tem sido extensivamente investigada por vários grupos de pesquisa (EL-KAFRAWY, 1982; MCCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; RÖDER ET AL., 2001; SCHULT ET AL., 2002; MATSUMOTO ET AL., 2002; TAMAI ET AL., 2003; TAMAI; TATSUMI; MATSUMOTO, 2004; AONO ET AL., 2004). Estes estudos foram feitos usando Espalhamento de Luz Dinâmico ou Estático (MCCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; RÖDER ET AL., 2001; MATSUMOTO ET AL., 2002; TAMAI ET AL., 2003; TAMAI; TATSUMI; MATSUMOTO, 2004; AONO ET AL., 2004), Reologia

(MATSUMOTO ET AL., 2002; TAMAI ET AL., 2003; TAMAI; TATSUMI; MATSUMOTO, 2004; AONO ET AL., 2004), Cromatografia por Exclusão de Tamanho (RÖDER ET AL., 2001; SCHULTZ; LAVIELLE, 1989) e medidas de RMN (EL-KAFRAWY, 1982). Estes métodos forneceram informações sobre a massa molecular média (McCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; RÖDER ET AL., 2001; SCHULTZ; LAVIELLE, 1989; MATSUMOTO ET AL., 2002; TAMAI ET AL., 2003; TAMAI; TATSUMI; MATSUMOTO, 2004; AONO ET AL., 2004) e sua distribuição (RÖDER ET AL., 2001; SCHULTZ; LAVIELLE, 2002), a dimensão da cadeia molecular da celulose (McCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; RÖDER ET AL., 2001; SCHULTZ; LAVIELLE, 1989; MATSUMOTO ET AL., 2002; TAMAI ET AL., 2003; TAMAI; TATSUMI; MATSUMOTO, 2004; AONO ET AL., 2004) e a interação entre a celulose e as moléculas do solvente (EL-KAFRAWY, 1982).

Vários modelos estruturais para o complexo celulose/solvente foram propostos (EL-KAFRAWY, 1982; TURBAK, 1984; McCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; MORGENSTERN; KAMMER, 1996; SPANGE ET AL., 1998), porém todos enfatizam como princípio básico que os íons lítio estão firmemente ligados ao grupo carbonila do solvente orgânico (DMAc) enquanto que os íons cloreto estão desimpedidos. Deste modo, o íon Cl^- é altamente ativo como base e tem um papel importante na quebra das ligações hidrogênio inter- e intramoleculares. Alguns autores atribuem ao íon Cl^- a formação de um par iônico solvatado, no qual o ânion cloreto interage com o próton hidroxílico da celulose através das ligações hidrogênio. Estas interações com o ânion cloreto fazem com que a celulose se comporte como um polímero aniônicamente carregado, sendo o $[\text{Li}^+(\text{DMAc})_x]$ o seu contraíon. Sugerem também a complexação

do cátion Li^+ pelo oxigênio da carbonila do solvente, resultando no cátion $[\text{Li}^+(\text{DMAc})_x]$ (McCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985).

Striegel (2003) propôs um mecanismo similar ao de Morgenstern e Kammer (1996), porém com duas importantes distinções. A Figura 14 representa o mecanismo proposto por Striegel.

Figura 14 – Possíveis mecanismos de dissolução da celulose em LiCl/DMAc, proposto por Striegel (2003)

A primeira diferença do sistema proposto por Striegel (2003) é que o íon Li^+ interage com os oxigênios dos grupos carbonila da molécula de DMAc e a segunda é que existe uma interação do macrocátion $[\text{DMAc}_n + \text{Li}]^+$ com os oxigênios da hidroxila e também com o oxigênio do anel. A interação entre o íon cloreto, o hidrogênio da hidroxila, o macrocátion e o oxigênio da hidroxila é representada na Figura 14A, e a interação entre o íon cloreto, o hidrogênio da hidroxila, o macrocátion e o oxigênio do anel na Figura 14B (STRIEGEL, 2003).

As soluções de celulose no sistema de solvente LiCl/DMAc são reportadas por serem estáveis e pouco degradativas (JOHNSON, 1985). Alguns pesquisadores

mostraram que nenhuma degradação acontece com a celulose em solução de LiCl/DMAc durante vários meses (TERBOJEVICH ET AL., 1985) e até mesmo anos a temperatura ambiente (TURBAK, 1983). Altas concentrações de LiCl (acima de 10%) foram reportadas não causar nenhuma degradação na celulose (KENNEDY ET AL., 1990). Em contraste, Jerosch, Lavédrine e Cherton (2001) estudaram a degradação da celulose ocorre em casos específicos, como no caso de dissolução de celulose isolada de papéis envelhecidos, em contato com o solvente por longos períodos (mais de duas semanas) a 40 °C.

A dissolução da celulose em solução de LiCl/DMAc depende de vários fatores como concentração da celulose, proveniência (algodão, madeira) e história química da celulose (polpação, branqueamento), concentração de LiCl, métodos de ativação da celulose, condições de dissolução (tempo, agitação) e conteúdo de água.

Um dos métodos de ativação da celulose descrito na literatura consiste na ativação por troca de solvente e ativação por aquecimento em DMAc. No método de ativação por troca de solventes, a celulose é previamente ativada em água, seguida de processos de troca de solventes que consiste em várias lavagens da celulose com metanol (ou acetona) e DMAc. Neste processo, a água intumescce e as ligações hidrogênios inter- e intramoleculares são substituídas por ligações hidrogênio com a água. A introdução subsequente da DMAc impede que as ligações hidrogênios inter- e intramoleculares reformem (DUPONT, 2003; ISHII; TATSUMI; MATSUMOTO, 2003; WEI; CHENG, 2007; ISHII; TATSUMI; MATSUMOTO, 2008). Comparado com outros métodos para a dissolução da celulose, o método de troca de solvente tem a

vantagem de ser menos degradativo para a celulose (ISHII; TATSUMI; MATSUMOTO, 2003).

O outro procedimento consiste na ativação da celulose em LiCl/DMAc por aquecimento à temperatura de 150 °C. O resfriamento e agitação da suspensão de celulose, à temperatura ambiente, leva a sua completa dissolução após 12 – 24h (McCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985). A ativação da celulose neste caso é baseada no fato de que próximo ao ponto de ebulição, a amida tem pressão de vapor suficientemente alta para penetrar na fibra, ocasionando seu intumescimento (DUPONT, 2003). Alguns pesquisadores, entretanto, encontraram dificuldades para alcançar a completa solubilização, assim como altos graus de substituição, da celulose seguindo este procedimento (EDGAR ET AL., 1995; DUPONT, 2003). Entretanto, destaca-se que principalmente no caso de solubilização da celulose visando posterior derivatização (a qual é também realizada em altas temperaturas) o método de ativação da celulose por aquecimento em DMAc é mais vantajoso do que o método de troca de solvente uma vez que o procedimento de solubilização é realizado em apenas uma etapa (DUPONT, 2003).

As propriedades físico-químicas de diferentes fontes de celulose podem ser diferentes no mesmo sistema de solvente. Estudos realizados com celulosas provenientes de fontes de crescimento rápido (sisal e linter de algodão) mostraram que devido a alta organização da estrutura cristalina, a celulose de linter pode ser completamente dissolvida no sistema LiCl/DMAc apenas depois da mercerização (tratamento com álcali). Este pré-tratamento reduz o índice de cristalinidade e o tamanho dos cristalitos consideravelmente e modifica a distribuição de tamanho de

poros, importantes fatores para a dissolução em LiCl/DMAc. No entanto para a celulose de sisal, a mercerização é desnecessária, e esta celulose pode ser diretamente dissolvida em LiCl/DMAc. Provavelmente, isto ocorre devido ao menor índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos da celulose de sisal, quando comparado à celulose de linter (RAMOS ET AL., 2005A).

2.7.2 Agregação de cadeias de celulose em solução

Em muitos casos, a dissolução da celulose não leva a uma dispersão molecular, mas a um estado coloidal, o qual consiste de muitas cadeias agregadas (BUCHARD, 2003). Soluções poliméricas livres de agregados são em geral difíceis de preparar, principalmente quando se trata de macromolécula com grupos polares.

A possibilidade de ocorrer agregação e/ou associação das cadeias de celulose e de seus derivados, no meio em que se estes materiais encontram-se dissolvidos, são fatores importantes no estudo da dissolução e derivatização da celulose (BUCHARD, 2003, 2003; SJÖHOLM ET AL., 2000). Define-se como agregação às interações macromolécula/macromolécula em solução que são irreversíveis, enquanto que a associação de cadeias poliméricas consiste em interações temporárias e reversíveis (TERBOJEVICH ET AL., 1985), embora nem sempre o uso destes termos se prendam a esta definição.

Resultados de espalhamento de luz, no caso de dissolução da celulose em LiCl/DMAc, indicam que a agregação é favorecida para amostras de celulose com menor grau de polimerização. Foi ainda observado que o aumento na concentração

de LiCl promove a desestabilização dos agregados, mas favorece a associação da celulose solvatada (TERBOJEVICH ET AL., 1985).

Potthast e colaboradores (2002) reportam que a presença de água na dissolução da celulose em solução de LiCl/DMAc induz a formação de agregados, os quais podem ser retidos ou permanentemente destruídos através da filtração com filtros de 0,45 µm. Pesquisas mostraram a presença de agregados em soluções de celulose tratada com NaOH, através de medidas de espalhamento de luz dinâmico, em soluções filtradas com filtros de 0,45 µm. No entanto, as estruturas de agregados não seriam decorrentes da presença de água, afirmam Aono e colaboradores, sendo que os resultados obtidos através de FT-IR mostraram que a agregação da celulose em soluções de LiCl/DMAc poderia ser causada pela mercerização prévia da celulose que modifica as interações intra- e intermoleculares via ligações hidrogênio (AONO ET AL., 2004).

Röder e colaboradores (2002) estudaram a influência da água no meio reacional. Através da análise de Cromatografia por Exclusão de Tamanho puderam verificar que a presença de água induz a agregação em soluções diluídas (0,9 % massa LiCl). Não apenas tempos prolongados de armazenamento, mas também a presença de água adicional pode diminuir a qualidade da solução de celulose, levando a formação de agregados. No entanto, tempo de armazenamento, porcentagem de LiCl, água e celulose são fatores importantes para a estabilidade da solução. Chrapava e colaboradores (2003) mostraram que a razão entre a mistura água e LiCl deve ser menor que 2:1, caso contrário a concentração de sal não é suficiente para a completa dissolução da celulose.

A estrutura de agregados de celulose em LiCl/DMAc tem sido descrita em termos de “micelas franjadas”, nas quais as dimensões estão relacionadas ao raio de giração, sendo (L) e (r) referentes ao comprimento e área de seção transversal da micela, respectivamente, com a parte central aproximadamente cilíndrica, como mostrado esquematicamente pela Figura 15. Pesquisas mostram a formação de estruturas de “micelas franjadas” de moléculas de celulose solvatadas por LiCl/DMAc (YAN; ZHU, 2002; LIEBERT; HEINZE, 2005; CIACCO ET AL., 2009).

Figura 15 – Modelo de “micela franjada” de agregado de celulose em LiCl/DMAc adaptado (CIACCO ET AL., 2009).

Normalmente, para que ocorra dissolução, a celulose deve passar por uma etapa prévia de ativação, por intumescimento ou por tratamento termo mecânico, que permita o acesso de moléculas de solvente aos domínios ordenados, conforme já mencionado. No entanto, este processo pode não desintegrar completamente as regiões ordenadas, dando origem a agregados em solução (MORGENSTERN; KAMMER, 1999; SJÖHOLM ET AL., 2000).

A concentração ótima de LiCl na mistura de solvente é descrita na literatura como sendo entre 5 e 9% em massa. Dependendo das condições do processo de dissolução, como concentração de sal e celulose, bem como a fonte da qual a

celulose foi extraída, agregados têm sido encontrados em solução (ASS; FROLLINI, 2001; CIACCO ET AL., 2003B; ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006B; ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006A).

Buchard (2003) questiona se uma dispersão molecular pode ser distinguida de uma coloidal, e como isto pode ser feito. Aparentemente, pela simples inspeção visual para tal diferenciação não pode ser feita. Um teste simples consiste em manter um tubo de ensaio com a solução contra a luz, e se a solução parecer límpida e completamente transparente, poderia se considerar o polímero como estando dissolvido. Entretanto, a análise da solução, por exemplo, via técnica de Espalhamento de Luz freqüentemente revela massas molares muito maiores que as esperadas, devido à agregação das cadeias.

El Seoud e colaboradores (2000) também descreveram que apenas a inspeção visual da solução de celulose não é um critério seguro para afirmar que ocorreu a completa dissolução do polímero.

A presença de água no sistema LiCl/DMAc, além de competir na complexação da celulose com o sistema de solventes, pode levar a hidrólise da DMAc, e promover a formação de agregados, sendo que, por se tratarem de materiais altamente higroscópicos e para se ter um controle maior da quantidade de água no sistema, é importante a secagem prévia de todos os componentes do sistema (DMAc, LiCl e celulose) (DUPONT, 2003; POTTHAST ET AL., 2002).

No presente trabalho, conforme será discutido posteriormente, a agregação da celulose em LiCl/DMAc será usada segundo uma perspectiva favorável, na preparação de filmes.

2.8 Esterificação da celulose

O interesse em converter celulose em ésteres de celulose surgiu por dois motivos: a celulose decompõe abaixo do seu ponto de fusão, tornando impossível o processamento no estado fundido, a celulose é insolúvel em água e em muitos outros solventes devido às ligações hidrogênio presentes. A conversão de celulose em ésteres produz materiais que podem ser processados no estado fundido, ou então, mais facilmente solubilizados (KOSAKA, 2007B).

Existem diversos ésteres que podem ser obtidos através da reação de esterificação da celulose, através da reação dos grupos hidroxilas com ácidos inorgânicos e orgânicos. Cerca de 80% da polpa celulósica utilizada na produção de ésteres corresponde a ésteres orgânicos, sendo os outros 20% correspondentes aos inorgânicos.

O principal éster inorgânico produzido comercialmente é o nitrato de celulose. Os ésteres de celulose de ácidos orgânicos foram os pioneiros na química da celulose e são os derivados de celulose com mais ampla aplicação. Dentre os ésteres orgânicos, o acetato de celulose é um dos mais produzidos (RINAUDO; REGUANT, 2000).

As propriedades dos ésteres de celulose dependem da natureza do grupo introduzido. O grau de substituição indica o número de grupos -OH derivatizados, atingindo um valor de 3,0 para completa conversão (BAETS; VANDAMME; STEINBUCHEL, 2002).

A introdução de grupos substituindo as hidroxilas rompe as ligações hidrogênio e introduz novas interações envolvendo os substituintes, o que depende do grau de substituição, do tipo e da natureza dos substituintes. Como consequência, os derivados de celulose, em geral, são solúveis em um número maior de solventes, com relação ao polissacarídeo de origem (GILBERT, 1994). A distribuição dos substituintes é governada principalmente pela acessibilidade do reagente aos três grupos hidroxilas da celulose durante a reação de obtenção dos derivados (D'ALMEIDA, 1988).

Ésteres de celulose têm sido amplamente utilizados como pastas, aditivos, filmes, aplicações automotivas, plásticos, revestimentos, dentre outros (EDGAR, 2007; BHATTACHARYA ET AL., 2007; AMIM JR KOSAKA; PETRI, 2008). Dentre os diversos derivados da celulose, pode-se citar o acetato de celulose, hidroximetilcelulose, butirato acetato de celulose, que são amplamente usados na indústria de revestimentos, porque são capazes de diminuir o tempo de secagem, aumentar a velocidade de escoamento e a estabilidade a luz UV, e mais recentemente em formulações farmacêuticas, entre outros benefícios (EDGAR ET AL., 2001; EDGAR, 2007).

2.8.1 Acetato de celulose

A acetilação da celulose foi feita pela primeira vez em 1865 por Schutzenberger. O produto permaneceu como de interesse principalmente acadêmico até 1894, quando Cross e Bevan descreveram um processo de acetilação

apropriado para uso industrial. Entretanto, o desenvolvimento comercial foi muito limitado devido a utilização de solventes relativamente tóxicos e caros.

A produção comercial de fibras e filmes a partir de acetato de celulose tornou-se viável a partir de 1954 (SAUNDERS, 1988). Na Figura 16 é mostrada a unidade estrutural do acetato de celulose:

Figura 16 - Estrutura do acetato de celulose

As principais aplicações dos acetatos ocorrem na forma de filmes (embalagens, membranas, isolamento elétrico), revestimento de superfícies (tintas metálicas para indústria automotiva), fibras (fibras têxteis, filtro de cigarros, membranas, esponjas), compostos de moldagem plástica (armações de óculos, viseiras, óculos de proteção, cabos de ferramentas, escovas, pentes, parte externa de luminárias, etc.) (RINAUDO; REGUANT, 2000).

A esterificação da celulose ocorre através de um ataque nucleofílico das hidroxilas da cadeia celulósica ao agente esterificante. A substituição pode variar de 0 a 3, dependendo de fatores como a natureza da celulose utilizada e as condições da reação. O grau de substituição (GS) dos derivados de celulose refere-se ao número de grupos substituintes introduzidos em cada unidade de glicose, sendo que o valor obtido é um valor médio (SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997). Portanto, no caso

dos acetatos de celulose, o GS refere-se ao número médio de grupos acetatos introduzidos nas unidades de glicose que constituem uma cadeia.

A introdução de substituintes ao longo da cadeia de celulose altera fundamentalmente as propriedades do polímero: rede das ligações hidrogênio, densidade, volume molar, capacidade específica, transição vítrea, estabilidade térmica, dentre outras propriedades **(BOCHEK; KALYUZHNYA, 2002)**.

Os parâmetros que definem as propriedades e aplicações dos acetatos de celulose são principalmente os graus de polimerização e de substituição **(RINAUDO; REGUANT, 2000)**. A solubilidade dos acetatos de acordo como o GS só é válida se houver uma distribuição suficientemente uniforme dos grupos acetato ao longo e entre as cadeias poliméricas, caso contrário, a completa solubilidade pode não ser atingida **(KLEMM ET AL., 1998B)**.

Pesquisas mostraram que a solubilidade dos acetatos de celulose em diferentes solventes orgânicos não depende apenas do GS, mas também das condições reacionais em que foram preparados. Esta observação pode ser uma consequência da presença de agregados de celulose que não foram desfeitos durante a dissolução e/ou agregados formados durante a reação **(ASS; FROLLINI; HEINZE, 2004)**.

Acetatos de celulose com GS entre 0,5 e 1,0 normalmente são solúveis em água, enquanto que aqueles com GS maior que tendem a ser insolúveis em meios aquosos, mas solúveis em solventes orgânicos **(PINTARIĆ; ROGOŠIĆ; MENCER, 2000)**. A introdução de substituintes hidrofóbicos na posição C3 rompe a ligação hidrogênio intramolecular $(OH)_3 \cdots O_5'$ e aumenta a mobilidade das cadeias **(KAMIDE**

ET AL., 1987). Isto é, quando o acetato de celulose é dissolvido em água, ligações hidrogênicas são formadas entre as moléculas do solvente e os grupos OH e C=O do substituinte acetila. Desta forma, a solubilidade dos acetatos em água, por exemplo, depende tanto de fatores como grau de cristalinidade do soluto e uniformidade de distribuição dos substituintes como de solvatação dos grupos hidroxila e acetila **(BOCHEK, KALYUZHNYAYA, 2002).**

O acetato de celulose se parece mais com um plástico sintético do que um material celulósico. Triacetato (GS 3,0) e diacetato (GS entre 2,0 e 2,5) exibem boas propriedades mecânicas e boa estabilidade sob condições atmosféricas, incluindo resistência à decomposição e à água. Podem ser processados, entretanto, somente via solução ou na presença de uma grande quantidade de plastificante. A fusão é acompanhada por decomposição devido ao alto ponto de fusão de 225-250 °C para diacetato e acima de 300°C para triacetato de celulose. **(KLEMM ET AL., 1998B).**

No presente trabalho acetatos de celulose de linter com GS diversificados foram obtidos, usando LiCl/DMAc como sistema de solvente e anidrido acético como reagente acetilante.

2.9 Filmes de acetatos de celulose, celulose de linter e biocompósitos

Filmes de ésteres de celulose foram amplamente utilizados na forma de filmes para janelas, embalagens e outras aplicações óticas, como resultado da sua

facilidade de processamento, propriedades mecânicas adequadas e superiores propriedades óticas (EDGAR ET AL., 2001).

Acetatos de celulose têm sido utilizados como membrana há muitos anos em osmose reversa, uma vez que este apresenta uma alta rejeição ao sal e um custo relativamente baixo. Estudos realizados com uma série de blendas de acetato de celulose com poliuretana foram realizados. Os resultados indicaram que uma forte ligação hidrogênio intermolecular ocorre entre o grupo hidroxila e carbonila do grupo acetato e as ligações uretana do poliuretana, especialmente nos filmes com maior porcentagem de acetato de celulose (ZHOU ET AL., 2003).

Valente e colaboradores (2005) estudaram a ligação existem entre as propriedades termodinâmicas e cinéticas de membranas de acetato de celulose em relação ao solvente. Os resultados indicaram que membranas de acetato de celulose obtidas em THF têm menor cristalinidade que aquelas obtidas a partir de acetato de celulose em solução de acetona.

Gemili, Yemenicioğlu e Altinkaya (2009) pesquisaram a obtenção de materiais para embalagem a partir da incorporação da enzima lisozima em filmes de acetato de celulose. Os resultados mostraram que a maior taxa de absorção e atividade antimicrobial foram obtidos para filmes preparados a partir de 5% de solução de acetato de celulose com 1,5% de lisozima. O aumento na proporção de acetato de celulose diminui a porosidades dos filmes e a incorporação da enzima não gerou significativa redução na resistência à tração e alongamento do filme, quando preparados com 15% de acetato de celulose.

A obtenção de filmes a partir de celulose desperta grande interesse devido às excelentes propriedades mecânicas, estabilidade química, características de permeação e compatibilidade biológica apresentadas pela celulose, que são requisitos importantes para a indústria alimentícia, aplicações médicas, dentre outras (ZHANG; YANG; XIAO, 1995).

Khare e colaboradores (2007) discutem sobre a maior facilidade de uso de derivados de celulose na fabricação de membranas. Porém, a solubilização da celulose no sistema de solvente LiCl/DMAc potencializou a possibilidade de obtenção de membranas de celulose. Os resultados apresentados por Khare e colaboradores (2007) mostraram que as propriedades mecânicas de filmes de celulose podem ser comparadas às aquelas obtidas para filmes de acetato de celulose.

Estudos feitos por Nayak, Chen e Kim (2008), visando à remoção do solvente LiCl/DMAc a partir de filmes de celulose regenerada, mostraram que uma superfície mais homogênea e com alta transmitância podem ser obtidas após a lavagem dos filmes com uma mistura de álcool isopropílico e água deionizada (60:40). A concentração dos íons Li^+ residuais também pode ser drasticamente reduzida, após exposição à água corrente durante um período de 24h.

A combinação de derivados de celulose com celulose pode gerar filmes com propriedades diferentes daquelas dos filmes de derivados ou celulose isoladamente. Neste caso, o material obtido pode ser classificado como biocompósito¹, devido ao fato de ser constituído por fases de origem natural (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006).

¹ Termos similares são atualmente usados também para outros biopolímeros, tendo o significado de "bio-based plastic" ou "renewable based plastics" [disponível em <[HTTP://www.ecoproducts.com](http://www.ecoproducts.com)>]

2.10 Filmes de quitosana, celulose de linter e biocompósitos

O crescente interesse na reciclagem e no uso de materiais biodegradáveis, com o objetivo de melhorar as propriedades termomecânicas e diminuir a sensibilidade dos polímeros à água, preservando a biodegradabilidade, tem intensificado o uso de polímeros naturais biodegradáveis (ALVAREZ, VÁZQUES, 2004).

As fortes interações físicas via ligação hidrogênio entre as cadeias de celulose, faz com que a celulose não passe por fusão e nem tenha transição vítrea, ou seja, faz com que filmes de celulose apresentem certas desvantagens quando comparada aos termoplásticos convencionais. A transição vítrea é uma característica de polímeros não-cristalinos e semicristalinos, consistindo na transição do polímero de um estado vítreo, no qual as cadeias do polímero não têm elasticidade e assumem características de vidro (rigidez e fragilidade), para um estado “borrachoso” (*rubbery state*), no qual o polímero passa a ter elasticidade.

A magnitude do fenômeno associado com a transição diminui com o aumento de regiões cristalinas, sendo difícil de ser detectado em polímeros altamente cristalinos. A faixa de temperatura na qual a T_g ocorre depende da natureza do polímero, de características de análise, como razão de aquecimento, empacotamento da amostra, dentre outros fatores (BOYER, 1977).

Quando se adiciona compostos orgânicos, como a tiouréia ou uréia, à solução de NaOH para a solubilização de celulose, visando-se por exemplo formação de filmes, pode-se aumentar a solubilidade do polímero (ISOGAI; ATALLA, 1998;

LASZKIEWICZ; CUCULO, 1993). Recentes estudos feitos por Zhang e colaboradores mostram que soluções aquosas de NaOH/tiouréia e NaOH/uréia podem dissolver a celulose direta e rapidamente, sendo que estes sistemas de solvente apresentam vantagem de serem de baixo custo **(JIN; CHUNXI; GU, 2007).**

Foi constatado que soluções aquosas de NaOH contendo tiouréia dissolvem melhor a celulose quando comparado com soluções aquosas de NaOH/uréia **(ZHANG; RUAN; GAO, 2002)**, o que torna, em princípio, o sistema aquoso NaOH/tiouréia mais adequado para preparação de filmes a partir de soluções.

O mecanismo de dissolução da celulose no sistema de solvente NaOH/tiouréia não foi ainda bem compreendido. Yan, Chen e Bangal **(2007)** estudaram os diferentes estágios do processo de dissolução da celulose em solução aquosa de NaOH/tiouréia através de microscopia eletrônica de varredura equipado com energia dispersiva (EDX) e microscopia de força atômica. Os resultados obtidos mostraram que tanto o NaOH como a tiouréia têm uma distribuição homogênea ao redor das fibras de celulose e que o processo de dissolução é contínuo, até se atingir a formação de uma solução.

As propriedades de um polímero podem ser alteradas com a introdução de um segundo polímero que pode melhorar as propriedades originais em alguns aspectos como, hidrofobicidade, diminuição da temperatura de fusão, dentre outras. Pode se associar a celulose com outro polímero, que forme filmes com melhores propriedades que os polímeros individuais e seja também derivado de fontes naturais, como a quitosana, que é um aminopolissacarídeo (Figura 17) de alta massa molar média que

é obtido a partir da desacetilação parcial ou total da quitina, que é o maior constituinte de exoesqueleto de crustáceos e outros animais marinhos.

Figura 17 - Estrutura da quitosana completamente desacetilada.

Normalmente, a reação de desacetilação da quitina ocorre em condições heterogêneas, e a distribuição do substituinte residual (grupo acetil) depende da fonte de quitina, condições de desacetilação. A solubilidade deste polímero depende diretamente do grau de acetilação e distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia polimérica (BRUGNEROTTO ET AL., 2001).

Como consequência de diferentes conteúdos de unidades acetilada, quitina e quitosana possuem diferentes graus de solubilidade. Enquanto, a quitina é insolúvel na maioria dos solventes, a quitosana é solúvel em soluções aquosas de ácidos orgânicos e inorgânicos graças a protonação do grupo amino ligado ao carbono 2 da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose. Devido à protonação dos grupos amino, o polissacarídeo adquire cargas positivas distribuídas ao longo de suas cadeias e exhibe as propriedades de polieletrólito (CAMPANA-FILHO; DÈSBRIERES, 2000; RINAUDO, 2006).

A quitosana é amplamente aplicada devido a sua biodegradabilidade e suas propriedades estruturais (DODANE; VILIVALAM, 1998; MATHUR; NARANG, 1990). Devido a sua biodegradabilidade e bioatividade, homopolímeros, copolímeros e

blendas de quitosana têm sido largamente usados em aplicações diversas (COMA ET AL., 2002; KWEON; KANG, 1999; ZHANG; RUAN; GAO, 2002; TRINDADE NETO ET AL., 2005; WU ET AL., 2004).

A similaridade da estrutura primária da celulose e da quitosana pode facilitar a formação de filmes homogêneos (WU ET AL., 2004). A habilidade de associação da quitosana com compostos poliméricos é demonstrada, por exemplo, por blendas de quitosana com poli(vinil álcool) (HASEGAWA ET AL., 1992). Esta blenda apresentou valores máximos de resistência mecânica na presença de 15-30% de quitosana. A partir deste resultado, e daqueles de espectroscopia Raman e análises de microscopia eletrônica, foi sugerido que as interações intermoleculares entre poli(vinil álcool) e quitosana levaram a uma maior estabilidade das blendas (LIMA; LARAZIN; AIROLDI, 2005).

Phisalaphong e Jatupaiboon (2008) produziram filme de celulose bacteriana (*Acetobacter xylinum*) com quitosana de baixa massa molar média. Os resultados mostraram que a adição de 0,75% (w/v) de quitosana levou a um diâmetro de poro menor e uma maior área de superfície, quando comparado com os filmes que continham apenas a celulose. No entanto, os resultados mostraram que a adição de quitosana na concentração considerada não levou a alterações significativas em algumas propriedades dos filmes, como propriedades de barreira à vapor de água, índice de cristalinidade e anti-microbiais.

No presente trabalho, filmes foram preparados a partir de soluções de quitosana e celulose de linter no sistema de solvente NaOH/tiouréia

(CSN₂H₄) os quais foram considerados como biocompósitos, em que a celulose consistiu de reforço e a quitosana de matriz.

2.11 Análises e carcterizações

2.11.1 Avaliação da estrutura cristalina por difração de raios X

O grau ou índice de cristalinidade dos polímeros (I_c) expressa a porção de regiões cristalinas presentes na molécula com relação às não cristalinas. A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos.

Esse método baseia-se no fato de que os comprimentos de onda destes raios são comparáveis às distâncias interatômicas dos cristais, sendo possível haver interações e os consequentes efeitos de interferência. Quando a estrutura é ordenada, possuindo certa regularidade, como no caso dos cristalitos, as interferências são acentuadas, podendo-se distinguir essas estruturas das desordenadas. Portanto, a difração de raios X pode ser utilizada para avaliar as mudanças estruturais provenientes de tratamentos do material celulósico e seus derivados **(AWADEL-KARIM; NAZHAD; PASZNER, 1999).**

Considerando uma amostra cristalina que apresente dois ou mais planos cristalinos, as condições para que ocorra difração de raios X dependerão da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância

interplanar é d . O ângulo de incidência (θ) que é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão difração, isto é, se a diferença entre os caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, um feixe de raios X será observado. Caso contrário, não se observará qualquer sinal. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos (Figura 18).

Figura 18 – Representação esquemática da Lei de Bragg.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo, e estes estão distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos da estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, assim desta forma as intensidades difratadas dependem dos planos cristalinos.

Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose são representados por picos de diferentes intensidades no difratograma de raios X. A celulose I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano

021), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101). Para a celulose II (celulose regenerada ou mercerizada) as difrações em 23° (plano 002) e 20° (plano $10\bar{1}$) têm intensidades semelhantes e espera-se encontrar difração próxima à $2\theta = 13^\circ$ (plano 101), que muitas vezes pode ficar obscura devido ao ruído (TASKER ET AL., 1994).

No presente trabalho, esta técnica foi usada para caracterizar celulose e materiais obtidos a partir da mesma, assim como a quitosana.

2.11.2 Análise térmica

A análise térmica é definida como "grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica" (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).

Para que uma técnica térmica seja considerada como termo-analítica alguns critérios devem ser levados em consideração, isto é, a técnica deve medir uma propriedade física (massa, temperatura, entalpia), a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura e a medida deve ser realizadas através de um programa controlado de temperatura (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004). Algumas das principais técnicas termo- analíticas estão resumidas na Figura 19:

Figura 19 – Algumas das principais técnicas termo-analíticas.

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais, assim como para o desenvolvimento de novos materiais. Dentre os diferentes tipos de materiais poliméricos existentes, pode-se citar os termoplásticos, compósitos, blendas, dentre outros que podem ser estudados através das técnicas existentes. Importante ressaltar que é comum complementar os dados de uma técnica com outra, como os dados de DSC com TG.

No presente trabalho, as técnicas termo-analíticas que foram utilizadas correspondem a Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA).

2.11.2.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) corresponde a uma técnica onde a variação da massa de uma amostra é determinada em função da temperatura (modo dinâmico) ou tempo (modo isotérmico), enquanto a amostra é submetida a uma programação

controlada. Esta técnica permite compreender as alterações que o aquecimento e/ou resfriamento podem provocar na massa do material em análise. A TG é comumente empregada para avaliar as reações que podem ocorrer no material assim como estabelecer uma faixa de temperatura para reações como decomposição, desidratação e/ou oxidação, dentre outras.

Existem três modos de obtenção de dados termogravimétricos que podem ser utilizados: (1) TG isotérmica, em que a massa da amostra é obtida em função do tempo a uma temperatura constante; (2) TG quase-isotérmica, neste caso a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento pré-determinada até o patamar em que não se observa variação de massa e, a partir do momento em que a massa varia, a temperatura é mantida constante até que se atinja um novo patamar, característico de massa constante para a amostra; (3) TG dinâmica consiste no aquecimento ou resfriamento de maneira pré-determinada, à razão de aquecimento ou resfriamento linear (**WENDLANDT, 1986**).

As curvas termogravimétricas obtidas fornecem informações quanto a estabilidade térmica da amostra, composição, umidade e estabilidade térmicas dos compostos intermediários formados assim como do produto final. O emprego de cada um dos modos de análise TG depende das informações que se busca do material a ser analisado.

No presente trabalho utilizou-se a TG dinâmica para a avaliação dos eventos térmicos dos materiais de partida e preparados.

2.11.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise via DSC permite determinar as temperaturas em que ocorrem eventos térmicos, endotérmicos e exotérmicos, sendo avaliado o fluxo de calor (perda e ganho de calor) em função da temperatura, que é diretamente proporcional à mudança na energia interna (entalpia) da amostra (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Dentre as aplicações do DSC, pode-se citar a determinação de temperatura de transição em polímeros (transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão) e medidas quantitativas (calor específico, calor de fusão, calor de reação) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Existem dois grupos de DSC: (1) DSC de fluxo de calor e (2) DSC de compensação de potência. No DSC de fluxo de calor, a amostra e a referência são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia, e a diferença de temperatura entre a amostra e referência são medidas em função da temperatura. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de calor se estabelece entre os cadinhos da base de platina. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura, gerando assim um sinal proporcional a diferença de capacidade térmica da amostra e a referência. O DSC de compensação de potencia é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referencia são aquecidas ou resfriadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimentos individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina, atuando assim como termômetros (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).

No presente trabalho utilizou-se o DSC de fluxo de calor para a avaliação dos eventos térmicos dos materiais de partida e preparados.

2.11.2.3 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação macroscópico e molecular. Esta análise térmica possui uma sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA etc.) **(CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).**

A técnica DMTA correlaciona a estrutura e as propriedades de sólidos e líquidos viscoelásticos. Para os materiais poliméricos que são viscoelásticos, isto é, apresentam simultaneamente, em condições deformacionais, componentes elásticos e plásticos por meio de seus módulos dinâmicos de elasticidade e de amortecimento. Em particular, variações nesses parâmetros são estudadas em função da temperatura e frequência aplicada **(CIACCO, 2003A).**

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica **(CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).**

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros são sensíveis à ação da temperatura. Na região em que o módulo de armazenamento da curva de DMTA

apresenta um ponto de inflexão, a curva de fricção interna ($\tan \delta$) passa por um máximo. Esta dispersão ocorre na região da temperatura de transição vítrea (T_g) (MURAYAMA, 1982, BILIADERIS; LAZARIDOU; ARVANITOLYNNIS, 1999).

Na região de transição vítrea, o amortecimento ($\tan \delta$) torna-se alto devido ao início dos movimentos cooperativos de segmentos de cadeias. Em polímeros, normalmente alguns segmentos têm maior grau de imobilização (rígido), e podem armazenar muito mais energia para uma dada deformação do que um segmento mais livre para se movimentar (estado borrachoso). Desta forma, cada vez que um segmento mais rígido torna-se mais livre, o excesso de energia é dissipado como calor (MURAYAMA, 1982).

O máximo de dissipação de calor por deformação unitária ocorre a uma temperatura em que o módulo de perda (E'') é máximo e, a 1 Hz de frequência essa temperatura é próxima à temperatura de transição vítrea, determinada por outros métodos (MURAYAMA, 1982).

No presente trabalho, os filmes preparados a partir dos sistemas de solvente LiCl/DMAc e NaOH/tiouréia foram caracterizados através desta técnica.

2.11.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (Size Exclusion Chromatography - SEC)

As amostras poliméricas são constituídas de cadeias de tamanhos diferentes, isto é, se tem uma distribuição de comprimentos de cadeia diferentes. Através desta

técnica cromatográfica pode-se determinar as massas molares médias ($\overline{Mn}$, $\overline{Mw}$), a polidispersividade ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$) e a curva de distribuição de massas molares do polímero.

A massa molar numérica média ($\overline{Mn}$) está relacionada ao número de moléculas com uma determinada massa molar, e é dada por (Equação 1)(YAU; KIRKLAND; BLY, 1979):

$$\overline{Mn} = \frac{\sum W_i}{\sum Ni} \quad \text{Eq. 1}$$

sendo: $W_i = N_i M_i$ = massa total de todas as espécies i de massa molar M_i ; $\sum W_i = \sum N_i M_i$ = massa total (de todas as espécies); $\sum N_i$ = número de mol total (de todas as espécies)

A massa molar mássica média, $\overline{Mw}$, depende do número e da massa molar das moléculas presentes na solução do polímero, sendo obtida através da expressão (Equação 2)(YAU; KIRKLAND; BLY, 1979):

$$\overline{Mw} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad \text{Eq. 2}$$

Se todas as moléculas tiverem a mesma massa molar, todos os valores de massas molares previamente serão iguais, e o polímero será monodisperso (YAU; KIRKLAND; BLY, 1979). A razão $\overline{Mw}/\overline{Mn}$, chamada polidispersividade, indica quão polidisperso é o polímero, ou seja, quanto maior o valor desta razão, maior o número de moléculas com massa molar diferente.

Na técnica de SEC, a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular. O mecanismo de separação é ilustrado na Figura 20. A coluna de

separação é preenchida com um gel ou similar que consiste de polímeros entrecruzados ou material inorgânico poroso, intumescido pelo solvente. Esta coluna é constituída de partículas contendo poros de diferentes tamanhos. Uma solução polimérica que contem moléculas de diferentes tamanhos é injetada na coluna.

Figura 20 – Representação esquemática do processo de separação por SEC (PLASTICS E-LEARNIGN, 2009).

Moléculas cujo tamanho são maiores do que o tamanho dos poros da coluna de separação não conseguem penetrar e se difundir nesses poros, e são totalmente excluídas dos poros, ou seja, não são retidas pelos poros. Assim, estas moléculas serão eluídas primeiro. Por outro lado, moléculas pequenas são capazes de se difundir completamente na coluna de separação, ou seja, são capazes de entrar na maioria dos poros e, conseqüentemente, possuem um caminho mais longo para percorrer o que reflete em um maior tempo de retenção.

Nos experimentos, as moléculas de polímero de diferentes tamanhos são separadas e suas concentrações detectadas automaticamente, como uma função do

volume de retenção. As curvas cromatográficas obtidas são, portanto, curvas de distribuição de tamanho molecular.

Devido ao fato do SEC ser uma técnica de separação, para que se possa determinar a massa molar de uma amostra polimérica é necessário construir uma curva de calibração. Para isto, utilizam-se padrões de polímeros monodispersos de massas molares conhecidas e preferencialmente, de mesma natureza química da substância a ser estudada.

Para a celulose, na literatura não se encontra qualquer indicação da calibração da coluna com amostras de celulose, encontrando-se referências em que a massa molar da celulose pode ser estimada através da calibração com poliestireno comercial ([SCHULT ET AL, 2002](#); [ISHII ET AL, 2006](#)) ou padrões de pullulan ([SJOHOLM ET AL, 2000](#); [ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006A](#)).

No presente trabalho, SEC foi usado para caracterizar celulose de linter e derivados, assim como para avaliar processos de agregação em LiCl/DMAc.

2.11.4 Viscosimetria

O estudo viscosimétrico de polímeros em solução avalia o comportamento de fluxo das cadeias poliméricas como consequência de uma tensão de cisalhamento. Avalia-se um comportamento macroscópico que não depende diretamente da estrutura química dos polímeros, mas da fricção das moléculas de solvente com a cadeia principal do polímero.

Cadeias poliméricas podem assumir formas e conformações variadas em soluções e estado sólido dependendo da sua estrutura primária, mas parâmetros como massa molar, concentração, temperatura e solvente utilizado afetam sua conformação. Devido ao fato de algumas propriedades específicas e funcionalidades poliméricas afetarem sua conformação, a determinação da conformação molecular de polímeros em certas condições é importante para elucidar e projetar propriedades e funcionalidades dos sistemas poliméricos. Ao mesmo tempo, o estudo conformacional leva a elucidação de propriedades intrínsecas do polímero **(YANAGISAWA; ISOGAI, 2005)**.

No entanto, a aplicação do estudo conformacional de polímeros, no caso da celulose, pode dificultar a obtenção de informações devido a algumas propriedades inerentes as amostras de celulose, como agregação ou associação entre as cadeias e distribuição de massa molar não uniforme. Adicionalmente, a rigidez da cadeia, a expansão e o volume requerido pelo novelo polimérico em solução determinam o volume hidrodinâmico de uma molécula individual, o que consequentemente afeta o fluxo de uma solução polimérica, comparado com o do solvente puro **(CLASEN; KULICKE, 2001)**.

Na literatura encontra-se um número considerável de teorias que estudaram o comportamento reológico de soluções poliméricas de celulose e seus derivados **(GHZAOUH ET AL., 2001; KHULLAR ET AL., 2005; KUANG ET AL., 2008; GERICKE ET AL., 2009)**. Dentre estas teorias, os modelos moleculares são particularmente interessantes porque são úteis na caracterização da massa molar polimérica, rigidez das cadeias e interações com os solventes. Estes modelos moleculares estão

baseados no comportamento viscoelástico linear de soluções diluídas, onde cada molécula de polímero é tratada independentemente das outras sem interações intermoleculares (KUANG ET AL., 2008).

No presente trabalho, o estudo viscométrico de soluções de celulosas e acetatos de celulosas com diferentes GS no sistema de solvente LiCl/DMAc serão considerados, assim como a avaliação da interação polímero-solvente.

2.11.4.1 Definição de viscosidade

A viscosidade, η , de um polímero em solução é descrita pela razão entre a tensão de cisalhamento, τ , e a velocidade de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ (Equação 3):

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta \quad \text{Eq. 3}$$

Fundamentalmente, a viscosidade de uma solução polimérica é uma medida do tamanho hidrodinâmico da macromolécula. A viscosidade pode ou não depender da tensão aplicada (tensão de cisalhamento) e da velocidade de cisalhamento. Se a viscosidade independe das condições de deformação, o fluido é chamado de newtoniano. Se, no entanto, a viscosidade variar com a velocidade e tensão de cisalhamento, diz-se que o sistema apresenta comportamento de fluido não-newtoniano. A viscosidade de um sistema polimérico depende de vários fatores, como massa molar, tensão e velocidade de cisalhamento, temperatura, concentração e natureza do solvente, no caso de soluções poliméricas.

Em soluções de polímeros, a contribuição do grau de orientação para a viscosidade diminui consideravelmente com a diluição. O efeito da mobilidade térmica na viscosidade torna-se mais importante, isto é, o efeito da tensão e velocidade de cisalhamento é bem menor em sistemas diluídos e o sistema comporta-se como um fluido newtoniano. Estas condições são fundamentais para a determinação da viscosidade limite do fluido, ou seja, a viscosidade intrínseca (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, corresponde a viscosidade reduzida de uma molécula individual, na velocidade de cisalhamento zero, e representa uma medida do volume requerido pelo novelo polimérico na solução. A viscosidade intrínseca pode ser descrita pela relação (Equação 4):

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Eq. 4}$$

considerando-se que:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \quad \text{Eq. 6}$$

sendo: η_{red} = viscosidade reduzida; η_{sp} = viscosidade específica; η_s = viscosidade do solvente; η_0 = viscosidade da solução a cisalhamento zero; c = concentração da solução.

A viscosidade intrínseca independe da concentração da concentração da solução. Varias equações empíricas podem ser utilizadas para a determinação da viscosidade intrínseca, como por exemplo, a equação de Huggins que fornece o valor

da viscosidade a partir da extrapolação de uma série de diluições à concentração zero ($c \rightarrow 0$):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 \cdot c \quad \text{Eq. 7}$$

sendo: K_H a constante de Huggins

Através do conhecimento da constante de Huggins, pode-se determinar a qualidade do solvente. A natureza do solvente afeta diretamente as propriedades do polímero em solução, isto é, o novelo polimérico sofre expansão menor ou maior dependendo das interações polímeros-solvente. Quanto maior for a afinidade polímero-solvente, maior será o volume efetivo do novelo polimérico em solução, tornando assim maior a viscosidade da solução.

A Figura 21 representa um novelo polimérico expandido e encolhido. No caso do solvente interagir pouco com o polímero, esta ausência de contato faz com que o novelo de encolha (Figura 21A). Ao contrario, se o polímero interage bem com o solvente, o polímero apresenta-se em um estado de expandido (Figura 21B). A cadeia quando está encolhida oferece menos resistência hidrodinâmica (resistência ao fluxo) e, portanto, sua solução apresenta menor viscosidade do que uma solução contendo um polímero expandido de mesma massa molar média.

Figura 21 – Esquema da conformação de um nóvelo polimérico em função da afinidade com o solvente: (A) encolhido e (B) expandido (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A qualidade do solvente, para um determinado polímero, é de grande importância tanto para investigações a respeito das propriedades dos polímeros e de suas soluções, bem como para aplicações tecnológicas, como adesivos, finalizantes de superfície, dentre outras (DORT, 1988).

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para caracterizar soluções de celulose de linter e derivados no sistema de solvente LiCl/DMAc.

2.11.5 Solvatocromismo

Solvatocromismo é definido como o deslocamento na posição da banda de absorção ou emissão eletrônica de uma molécula ocasionado pela mudança da polaridade do meio. Isto quer dizer que o meio altera o espectro de absorção ou emissão de substâncias que são particularmente sensíveis a solvatação. Dentre estas

substâncias, destacam-se as sondas solvatocrômicas que são facilmente perturbadas pelo meio, originando mudanças de comprimento de onda, intensidade ou formato da banda. Através do estudo do espectro eletrônico destas substâncias, pode-se obter informações específicas sobre interações intermoleculares, como por exemplo, ligações hidrogênio. (MARTINS, 2008; LOPES, 2007).

Há muito tempo a influência do solvente no curso das reações químicas tem sido alvo de estudos, destacando principalmente a correlação de constantes de equilíbrio e constantes de razão reacional com a polaridade do solvente. Inúmeros parâmetros físicos como constante dielétrica e momento de dipolo estão relacionados com a polaridade do solvente, entretanto, esta não pode ser definida simplesmente por esses termos, uma vez que interações específicas entre o soluto e o solvente devem ser levadas em consideração. Sendo assim, escalas empíricas de polaridade foram desenvolvidas, como por exemplo, a escala E_T , que leva em conta a energia de transição de sondas solvatocrômicas, de acordo com a equação 8:

$$E_T(\text{sonda}) = h\nu N_A = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{máx}}} = \frac{28591,5}{\lambda_{\text{máx}}} \quad \text{Eq. 8}$$

sendo h a constante de Planck ($h = 1,58 \times 10^{-34}$ cal.s), ν a frequência da luz absorvida, N_A é o número de Avogadro ($N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹), e c a velocidade da luz no vácuo ($c = 2,99 \times 10^{17}$ nm.s⁻¹). O termo $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda da banda de transferência de carga intramolecular da sonda. O emprego de dados com unidades adequadas permite o cálculo do E_T em kcal mol⁻¹ (REICHARD, 2003).

No entanto, a aplicação de uma escala empírica de polaridade baseada em um único parâmetro assume que a combinação das interações solvente-soluto entre o indicador e o solvente é o mesmo que o soluto em particular. Para resolver este problema, equações correlacionando multi-parâmetros foram introduzidas. Cada um deles relacionando-se a um aspecto da capacidade de solvatação de um solvente como polarizabilidade, polaridade, acidez e basicidade (NIGAM; RUTAN, 2006).

Kamlet e Taft foram os primeiros a desenvolver equações que correlacionam multi-parâmetros baseados em medidas solvatocrômicas. Sua escala de dipolaridade/polarizabilidade (π^*) é baseada no deslocamento induzido do solvente na frequência máxima de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de uma série de indicadores padrões. Estes valores são normalizados, considerando o π^* do ciclohexano igual a zero e do dimetilsulfóxido igual a 1 (TAFT; KAMLET, 1976; KAMLET, TAFT, 1976; KAMLET; ABBOUD; TAFT, 1977).

Na escala π^* de dipolaridade/polarizabilidade do solvente assumem-se apenas as interações soluto-solvente na ausência de forças fortes, como ligação de hidrogênio e interações íon-dipolo, isto é, indica apenas a capacidade do solvente em estabilizar os dipolos do soluto. A escala α de acidez do solvente é gerada através da capacidade do solvente em doar ligações hidrogênio para o soluto. A escala β corresponde a basicidade do solvente, ou seja, a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio do soluto. O resultado da combinação dos parâmetros de solventes resulta na equação 9 que correlaciona a dipolaridade/polarizabilidade, acidez e basicidade do solvente:

$$\nu_{\max} = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha_{\text{sol}} + b\beta_{\text{solv}} \quad \text{Eq. 9}$$

sendo: $\nu_{\max}$ é a frequência máxima de absorção do indicador padrão no solvente de interesse, ν_0 é o intercepto e s , a e b os valores dos coeficientes de regressão que correspondem a suscetibilidade das interações sonda-solvente para a dipolaridade/polarizabilidade, acidez e basicidade de solvente, respectivamente (NIGAM; RUTAN, 2006).

O solvatocromismo, aliado à equação de multi parâmetros de Kamlet e Taft, torna-se uma poderosa ferramenta na caracterização de solventes e estudos de solvatação de espécies. Entretanto, sua aplicabilidade não se resume a apenas substâncias líquidas, uma vez que é possível a determinação de propriedades de superfície de sólidos, por exemplo, filmes de derivados de celulose (SPANGE; VILSMEIER; ZIMMERMANN, 2000).

A quantificação e compreensão das propriedades de superfície de um filme, por exemplo, acetato de celulose, é um fator importante para o entendimento da aplicabilidade do mesmo, uma vez que são elucidados propriedades como solubilidade, miscibilidade com outros polímeros, reatividade química do composto (SPANGE ET AL., 2003).

A aplicação de sondas solvatocrômicas apresenta diversas vantagens, como a necessidade de pequenas quantidades de amostras a serem analisadas e a reprodutibilidade dos resultados (SPANGE ET AL., 2005).

No presente trabalho, diferentes sondas solvatocrômicas foram utilizadas para caracterizar a superfície dos filmes de acetato de celulose, celulose de linter e biocompósitos.

2.11.6 Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy - AFM)

Através da AFM pode-se obter imagens das superfícies dos materiais sob diferentes ambientes (ar, vácuo), além de permitir a avaliação das superfícies dos materiais em micro e nano-escala. A AFM possibilita o estudo das superfícies de polímeros com resolução superior à obtida com a microscopia de eletrônica de varredura, além de propiciar a obtenção de dados adicionais, como força magnética, força elétrica e rugosidade (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

As imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM estão relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão colombiana (modo contato), forças de van der Waals (modo não contato e contato intermitente), força magnética, força elétrica, dentre outras.

O funcionamento de aparelho de AFM pode ser comparado aos antigos toca-discos. No lugar da agulha, tem-se o cantilever que consiste de uma haste flexível cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de algumas micras. Durante a varredura da superfície, emprega-se um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre o cantilever e reflete em um sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de localização para o sistema, que corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra e, assim permitir a obtenção da imagem (Figura 22). A imagem obtida na AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do cantilever. Esta é uma das principais fontes de artefatos de imagem nesta técnica.

Figura 22 – Representação esquemática do funcionamento do microscópio de força atômica (BRAGA, RICCI, 2003).

Os diferentes modos de obtenção de imagens variam de acordo com a amostra a ser analisada, tipo de cantilever e tipo de varredura. No modo contato, a imagem é obtida com a agulha tocando suavemente a amostra sem danificá-la. No modo força lateral, a varredura da amostra é feita através da torção do cantilever, proveniente da força atrito entre a agulha e a amostra. Este tipo de modo é uma ferramenta muito útil na identificação de regiões compostas por diferentes materiais, pois a força atrito pode variar significativamente em função dos materiais. No caso do modo contato intermitente (TappingModeTM), a agulha do cantilever vibra em alta frequência, tocando suavemente a superfície da amostra (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de AFM para a análise da superfície e medidas de rugosidade média quadrática dos filmes preparados.

2.11.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônico de varredura (MEV) é, sem dúvidas, uma das técnicas mais versáteis devido às suas varias características. É geralmente empregada para o estudo de estruturas superficiais de amostras. As imagens obtidas possuem alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra. Na Figura 23 é apresentado um diagrama esquemático mostrando os componentes de um MEV:

Figura 23 – Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um MEV (INEPO, 2009).

A coluna de microscópio eletrônico consiste de uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, esta coluna opera em alto vácuo. A fonte de elétrons é normalmente um filamento de tungstênio, que produz elétrons que são acelerados a uma energia na faixa de 1 a 40KeV. Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons interage com a amostra. Este feixe deve ter tamanho menor que 10 nm e

uma corrente suficiente para que uma imagem definida seja formada. A profundidade que o feixe de elétrons penetra na amostra é diretamente dependente da magnitude da sua energia e inversamente dependente do número atômico dos átomos da amostra. Os formadores mais comuns de imagem de MEV são aqueles provenientes dos elétrons secundários, porém os elétrons retroespalhados também contribuem para a formação da imagem (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de AFM para a análise da morfologia da celulose assim como dos filmes preparados.

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- ❖ Preparar e caracterizar filmes de quitosana, celulose de linter e biocompósitos (quitosana/celulose) obtidos a partir de soluções aquosas de NaOH/tiouréia;
- ❖ Solubilização e acetilação de linter previamente mercerizado no sistema de solvente cloreto de lítio/dimetilacetamida a fim de preparar acetatos de celulose com diferentes graus de substituição em meio homogêneo;
- ❖ Preparar e caracterizar filmes de acetatos de celulose, linter mercerizado e biocompósitos (acetato de celulose/celulose), estes últimos a partir de acetatos com diferentes graus de substituição e diferentes porcentagens de celulose a partir de soluções preparadas no sistema de solvente cloreto de lítio/dimetilacetamida.

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Fonte de celulose utilizada

A celulose utilizada neste trabalho correspondeu à **celulose de linter de algodão**, de baixa massa molar média (usada para fins têxteis), gentilmente fornecida pela Indústria Fibra S.A. (Americana, São Paulo). A amostra foi recebida na forma prensada, necessitando de prévia trituração em liquidificador. A celulose foi posteriormente triturada em um moinho de facas (modelo Wiley MA 048) com peneira de aço inox de 10-mesh e seca em estufa à vácuo à 60°C até massa constante, antes de ser utilizada.

4.2 Fonte de quitosana utilizada

A quitosana utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida pela indústria France Chitine (Marseille, França).

4.3 Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes, todos de grau analítico:

- ❖ Dimetilacetamida, DMAc, (Synth), destilada na presença de CaH_2 (Aldrich) e estocada com peneira molecular 4Å ativada (2h à 300°C), visando a eliminação de água;
- ❖ Cloreto de lítio, LiCl, (Mallinckrodt), seco em estufa à vácuo (12h à 60°C);
- ❖ Anidrido acético, (Mallinckrodt), destilado com pentóxido de fósforo e estocado com peneira molecular 4Å ativada (2h à 300°C), visando eliminação de água;
- ❖ Hidróxido de sódio, cuproetilenodiamina, metanol, etanol, tiouréia, dimetilsulfóxido deuterado, ácido trifluor acético, água oxigenada, ácido sulfúrico, acetato de potássio, cloreto de magnésio, carbonato de potássio, cloreto de sódio e cloreto de potássio foram utilizados conforme recebidos.

4.4 Pré-tratamento da celulose

O tratamento descrito a seguir teve como objetivo facilitar o intumescimento da celulose em solventes, o que no presente trabalho significa solubilizar a celulose de linter em LiCl/DMAc, através da diminuição do grau de cristalinidade.

4.4.1 Tratamento alcalino (mercerização)

A mercerização da celulose consistiu em submetê-la à agitação mecânica com solução de NaOH 20% em massa, à 0°C, durante 1h. Para um volume de 1L de solução foram adicionados 20 g de celulose. A celulose foi então submetida a

sucessivas lavagens com água destilada até que um pH igual ao da água de lavagem fosse obtido. Na sequência, o material foi filtrado, sendo secado inicialmente à temperatura ambiente e depois em estufa de circulação de ar, à 105°C.

A partir deste ponto, a celulose de linter que passou por tratamento alcalino (mercerização) será denominada de **linter mercerizado**.

4.5 Preparação dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.

Esta parte deste trabalho está relacionada ao estágio realizado no exterior (Laboratoire de Chimie des Substances Végétales, Université de Bordeaux I, Bordeaux, França) sob supervisão de Prof. Alain Castellan e Profa. Véronique Coma, por um período de seis meses.

4.5.1 Filme de celulose de linter

O processo de preparação de filmes de celulose de linter consistiu em adicionar 3,0g de celulose a 97,0g de solução aquosa de NaOH/tiouréia (6:5). A solução foi agitada durante 5min a temperatura ambiente, sendo então depositada sobre uma placa de polietileno (11,8 x 11,8 cm). O filme permaneceu em repouso por uma noite, sendo então se lavado com água até pH igual ao desta. Após este procedimento, o filme foi secado por uma noite em estufa à 20°C, com umidade de 65%.

4.5.2 Filme de quitosana

Foram adicionados 1,5g de quitosana a 98,5g de solução aquosa de NaOH/tiouréia (6:5). O procedimento seguido a partir deste ponto é o mesmo que o descrito no item 4.5.1.

4.5.3 Filme de biocompósito (quitosana/celulose)

Para a preparação dos filmes de biocompósitos de celulose de linter e quitosana, foram preparadas separadamente as soluções conforme descrito anteriormente para cada polissacarídeo. Filmes com diferentes proporções de quitosana e de celulose foram preparados, sendo o componente majoritário a quitosana, conforme mostra a Tabela 2:

Tabela 2 - Filmes de biocompósitos preparados a partir de diferentes proporções entre quitosana e celulose de linter

Proporção quitosana	Proporção celulose	Código biocompósito (BC _{%quitosana/%celulose})
50	50	BC _{50/50}
60	40	BC _{60/40}
70	30	BC _{70/30}
80	20	BC _{80/20}
90	10	BC _{90/10}

Após a mistura dos componentes, seguiu-se o procedimento já descrito (item 4.5.1). Nestes filmes, considera-se a quitosana como matriz e a celulose como agente de reforço, a partir do pressuposto que as cadeias de celulose prefiram interagir entre si, gerando “domínios” de cadeias de celulose. Também por este motivo, o termo biocompósito é usado.

4.6 Síntese dos acetatos de celulose

4.6.1 Método de dissolução e acetilação (Marson; El Seoud, 1999)

4.6.1.1 Dissolução

Adicionou-se 2,0g de linter mercerizado e 5,0g de LiCl a um balão de quatro bocas equipado com: uma torneira com três saídas ligadas a bomba de vácuo e a nitrogênio; um funil de adição, sem braço lateral de equalização, com a torneira fechada; um condensador de refluxo com a saída tampada e um agitador mecânico. A Figura 24 lustra de forma esquemática o sistema usado no processo de solubilização:

Figura 24 - Representação esquemática das etapas do processo de solubilização da celulose (RAMOS, 2005B).

O sistema foi imerso em um banho de óleo, sendo a pressão no balão reduzida a 2 mmHg e a temperatura de óleo (controlada por um controlador digital Flyever FE50RP, São Carlos, SP) foi elevada até 110°C em 30min (Figura 24A). Após permanecer nesta temperatura por mais 30min, o sistema foi isolado da bomba de vácuo, conservando-se a pressão interna reduzida. O funil de adição foi carregado rapidamente com DMAc destilada, tomando-se o cuidado de manter a torneira fechada. Com o funil tampado, a torneira foi aberta e o solvente adicionado sob pressão reduzida (Figura 24B). Adicionou-se 100 mL do solvente. O sistema foi conectado a uma linha de nitrogênio seco e, após equalização da pressão interna com N₂, a tampa do condensador foi substituída por um tubo secante (Figura 24C). O sistema foi aquecido a 150°C sob intensa agitação, por 1,5h. Após este período, mantendo a agitação, o sistema foi resfriado lentamente, até temperatura ambiente, pelo período de uma noite.

4.6.1.2 Acetilação

A solução de celulose obtida foi aquecida até 110°C. Adicionou-se o reagente acetilante (anidrido acético destilado) e o sistema permaneceu nessa temperatura por 4h, sob agitação mecânica, refluxo e na presença de N₂ seco. O volume de anidrido acético foi diversificado, visando-se obtenção de produtos com diferentes graus de substituição (GS). Deixou-se a solução resfriar até temperatura ambiente e adicionou-se metanol para que ocorresse precipitação do acetato de celulose. O produto foi purificado sob refluxo, durante três dias. O acetato foi seco à 60°C em estufa à vácuo, até massa constante e moído em um moinho de facas analítico Analysenmühle A 10 Janke & Kunkel, para posterior caracterização.

Na Tabela 3 constam as características das reações realizadas:

Tabela 3 – Condições de dissolução e acetilação do linter mercerizado.

Celulose	Razão molar reagente esterificante/mol UAG
Linter mercerizado	1,5
	2,0
	3,0
	4,0
	5,0
	6,0
	9,0
	12,0

4.7 Preparação dos filmes de acetato de celulose, linter mercerizado e biocompósitos (acetato de celulose/celulose)

4.7.1 Filme de acetato de celulose

Os acetatos de celulose foram solubilizados no sistema de solvente LiCl/DMAc seguindo o procedimento experimental descrito no item 4.6.1.1. Foram utilizados 2,5g de acetato de celulose, 2,5g de LiCl e 50,0mL de DMAc destilado. A solução foi filtrada, sob pressão positiva, em membrana de vidro de 47 mm de diâmetro e depositada em placa de petri (diâmetro 5,8 cm) permanecendo em repouso por uma noite. Após o período de uma noite, lavou-se exaustivamente o filme com água destilada. A fim de se verificar a total eliminação dos solventes determinou-se a condutividade da água de lavagem com um condutímetro da Schott modelo Handylab LF1. O filme foi secado em estufa com circulação de ar pelo período de uma semana, a temperatura de 40°C, com os filmes entre placas de teflon.

4.7.2 Filme de linter mercerizado

Filmes de linter mercerizado foram preparados no sistema de solvente LiCl/DMAc seguindo o procedimento experimental descrito no item 4.7.1. Foram utilizados 2,5g de linter mercerizado, 2,5g de LiCl e 50,0 mL de DMAc destilado.

4.7.3 Filme de biocompósitos (acetato de celulose/celulose)

Para a preparação destes filmes seguiu-se o procedimento descrito no item 4.7.1. Foram preparados filmes de acetato de celulose com porcentagens diversificadas (5, 10, 15%) de linter mercerizado. Por exemplo, para uma porcentagem de 10% de linter mercerizado, foram adicionados 0,25g de celulose, 2,25g de acetato de celulose, 2,5g de LiCl e 50,0mL de DMAc destilado. A Tabela 4 mostra os filmes preparados a partir de diferentes porcentagens de celulose, e acetatos de celulose com diferentes GS.

Tabela 4 - Filmes de biocompósitos preparados a partir de diferentes porcentagens de linter mercerizado e acetatos de celulose com diferentes GS.

% Linter mercerizado	GS Acetato	Código do Biocompósito (BC _{GS/%celulose})
5	0,8	BC _{0,8/5%}
	1,5	BC _{1,5/5%}
	2,1	BC _{2,1/5%}
	2,9	BC _{2,1/5%}
10	0,8	BC _{0,8/10%}
	1,5	BC _{1,5/10%}
	2,1	BC _{2,1/10%}
	2,9	BC _{2,9/10%}
15	0,8	BC _{0,8/15%}
	1,5	BC _{1,5/15%}
	2,1	BC _{2,1/15%}
	2,9	BC _{2,9/15%}

Nestes filmes, os acetatos de celulose são considerados como matriz e a celulose como reforço, se tendo como pressuposto que as cadeias de celulose formarão agregados em solução, os quais serão mantidos nos filmes. Também por este motivo, o termo biocompósito foi adotado.

4.8 Análises e caracterizações

4.8.1 Grau de polimerização viscosimétrico ($\overline{GP}_V$) e massa molar viscosimétrica ($\overline{M}_V$) médios.

O grau de polimerização médio ($\overline{GP}_V$) e massa molar média ($\overline{M}_V$) das amostras de celulose de linter tratadas ou não foram determinados através de medidas viscosimétricas (**TAPPI PRESS, 1990; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983; IPT, 1996**), utilizando-se um viscosímetro capilar do tipo Ostwald, modelo Cannon Fenske 150 (Shop Lab), à 25°C (temperatura controlada por um banho e circulador termostático 2095, Masterline™ Forma Scientific). O solvente utilizado para a dissolução das amostras foi o cuproetilenodiamina (CUEN)

Primeiramente, determinou-se o tempo de escoamento do solvente diluído (10 mL CUEN/10 mL água destilada). Para determinar o tempo de escoamento da solução, dissolveu-se 0,2g da amostra em 50 mL de solução (25 mL CUEN/ 25 mL água destilada), sendo necessários aproximadamente 30 min de agitação magnética para a completa dissolução do polímero. Para cada ensaio, solvente e solução, foram cronometrados cinco tempos de escoamento. A celulose é sensível à degradação

pelo oxigênio atmosférico neste meio de solução de cobre fortemente alcalina. Assim tomou-se o cuidado de expulsar o ar do frasco de dissolução, através da passagem de uma corrente no nitrogênio (BROWNING, 1967).

4.8.2 Determinação do teor de α -celulose (BROWNING, 1967)

Adicionou-se 10 mL de solução de hidróxido de sódio (17,5% em massa), à temperatura ambiente a 1,0g de celulose. Deixou-se em repouso por 2min e após este período triturou-se com bastão de vidro por mais 8 min. Após os 10min da primeira adição, acrescentou-se mais 10 mL de solução NaOH, misturou-se bem e deixou-se em repouso por 20 min. Em seguida, adicionou-se 40 mL de água destilada e filtrou-se em cadinho de porosidade (nº2), previamente seco e tarado. Secou-se o cadinho a 105°C até massa constante. As medidas foram realizadas em duplicata.

4.8.3 Análise por Difração de raios X

A cristalinidade das amostras foi determinada através de medidas de difração de raios X, realizadas em Difrátômetro Universal de raios X, modelo URD-6, CARL ZEISS JENA, à potência 40 kV/20 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406\text{\AA}$. As amostras foram previamente secas em estufa de circulação à 105°C durante 2h. O índice é dado pela equação de Buschle-Diller-Zeronian (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992):

$$I_c = 1 - \frac{I_{\min}}{I_{\max}} \quad \text{Eq. 10}$$

sendo que $I_{\min}$ é um mínimo de difração, correspondente à parte não-cristalina da celulose e $I_{\max}$ é um máximo de difração, correspondente à parte cristalina, conforme descrito na parte introdutória deste texto.

4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura supramolecular das amostras foi avaliada com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 440 ZEISS/LEICA, aplicando-se uma tensão de 20 kV. As amostras foram colocadas sobre uma fita adesiva de carbono, em porta-amostras de alumínio, recobertas com uma fina camada (20 μm) de material condutor (ouro), utilizando-se para o recobrimento o equipamento Coating System MED 020 BAL-TEC.

Foram analisadas as superfícies das amostras de celulose de linter que passaram ou não pelo tratamento de mercerização. A superfície e o corte transversal dos filmes obtidos foram também avaliados. Para a obtenção do corte transversal dos filmes as imagens foram obtidas a partir de um ângulo de 80°.

4.8.5 Análise térmica

4.8.5.1 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram feitas no Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA-50. Foram pesadas aproximadamente 8,0 mg de amostra em um porta-amostra, sendo a análise realizada sob atmosfera de N₂, com um fluxo de gás de 20 mL.min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 25 a 600°C.

4.8.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Um Calorímetro Exploratório Diferencial Shimadzu DSC-50 foi utilizado, sob atmosfera de N₂, com fluxo de gás de 20 mL.min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. O porta-amostra utilizado foi de alumínio contendo cerca de 4,0 mg de amostra. O intervalo de temperatura foi de 25 a 450°C.

4.8.5.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Os filmes foram analisados em equipamento TA instruments DMA 2980. As garras utilizadas foram do tipo *Tension film* (Figura 25), com as seguintes dimensões dos filmes: (comprimento / largura / espessura): 10,0 / 6,3 / 0,3 mm, sendo a frequência de 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0,25 N e razão de aquecimento de 3 °C.min⁻¹. Para os filmes de acetato de celulose, celulose de linter e biocompósitos, a fim de eliminar-se a água e/ou solvente residual da amostra, fez-se um primeiro ciclo de aquecimento de 25 a 110°C. Após este período, a amostra foi

resfriada, sendo feita então a varredura de interesse. O segundo ciclo de aquecimento correspondeu ao intervalo de temperatura de 50 a 250°C.

Figura 25 - Garra utilizada para análise dos filmes no equipamento de DMTA

4.9 Resistência à tração

Os ensaios de tração dos filmes obtidos foram realizados em equipamento DMA, modelo 2980 da TA Instruments, nas seguintes condições:

- Método: 1 Newton.min⁻¹ até 18 Newton
- Pré-carga: 0,001 Newton
- Dimensões (comprimento/largura /espessura): 10,0/6,3/0,3 mm
- Garra: Tensão para filme (apropriada também para fibras, Figura 25)

Os filmes foram previamente secos em estufa com circulação de ar durante 2h a 105°C.

4.9.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (^1H NMR)

Os acetatos de celulose preparados foram analisados via ^1H NMR com o objetivo de determinar o grau de substituição (GS). Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um equipamento de marca BRUCKER AC200, operando a 200 MHz (392 varreduras). Em um tubo de 5 mm de diâmetro solubilizou-se cerca de 5,0 mg do acetato em 0,5 mL de dimetilsulfóxido deuterado ($\text{d}_6\text{-DMSO}$). Após a solubilização, foram adicionados 2 gotas de ácido trifluoracético (TFA). A adição do TFA permite o deslocamento de banda água residual da área de interesse, sem perturbar a ressonância dos prótons da cadeia de celulose. As análises foram realizadas à 80°C.

O grau de substituição é calculado pela relação das integrais dos picos relativos à ressonância dos prótons metílicos (1,75 a 2,25 ppm) e a dos prótons dos anéis de glicose (2,70 a 5,50 ppm). Pode-se observar que os prótons ligados a oxigênio que não possuem substituição com o grupo acetila apresentam ressonância entre 3,8 e 2,9 ppm, com exceção do H ligado ao carbono de anel. A Figura 26 ilustra um espectro de ^1H -RMN de um acetato de celulose, com as áreas de integração indicadas:

Figura 26 – Espectro de ^1H RMN característico de acetato de celulose, com as áreas de integração para cálculo do grau de substituição delimitado (CIACCO, 2003A).

A quitosana utilizada para a preparação de filmes no sistema de solvente NaOH/tiouréia foi caracterizada quanto ao grau médio de acetilação (GA) via ^1H NMR. A quitosana foi caracterizada antes e após a solubilização. Utilizou-se uma solução de HCl em D_2O a 1% (v/v), meio no qual a quitosana é solúvel. A solução foi agitada previamente a análise por 24h. Os espectros de ressonância foram obtidos em um equipamento de marca BRUCKER AC200, operando a 200 MHz. A análise foi realizada à 80°C.

O grau de acetilação (GA) é calculado pela relação entre as áreas atribuídas aos hidrogênios da metila dos grupos acetamido e do próton ligado ao carbono 2 do anel glicosídico, segundo a equação 11:

$$GA (\%) = \frac{a}{3b} \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

sendo:

a: valor da integral referente aos hidrogênios da metila dos grupos acetamido (δ 2,0 ppm)

b: valor da integral referente ao hidrogênio ligado ao carbono 2 do anel glicosídico (δ 3,1 ppm)

4.9.2 Determinação da massa molar média (Cromatografia de Exclusão por Tamanho)

Avaliou-se a massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) da celulose, dos acetatos de celulose, antes e após preparação de biocompósitos, os quais foram redissolvidos e analisados. Foi utilizado um sistema cromatográfico Shimadzu, com detecção por índice de refração diferencial, RID-6A, com pré-coluna Plgel+coluna Plgel Mixed (10 μ m). Utilizou-se como fase móvel DMAc/0,5% LiCl, em um fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, pressão 41 kgf.cm⁻², temperatura de 60°C.

A concentração das amostras foi de 2mg.mL⁻¹ LiCl/DMAc. O sistema foi aquecido a 160°C sob intensa agitação, por 1,5h. Após este período, o sistema foi resfriado lentamente, mantendo-se a agitação. A solução obtida é então mantida sob agitação, a temperatura ambiente, por mais 22,5h.

Antes de serem injetadas, as soluções foram filtradas através de membranas Glassfaser Mikrofilter-GMF 3 de 47 mm de diâmetro e 1,2 μ m de poro. A curva de calibração foi construída com padrões de Pullulan de massas molares: 1.600.000, 380.000, 212.000, 100.000, 48.000, 23.700, 12.200, 5.800, 738 e 180 g.mol⁻¹

Dentre os padrões comerciais disponíveis, o Pullulan é o mais adequado para análise de derivados de celulose, por ser o que apresenta maior semelhança estrutural com estes derivados. O Pullulan ou polimaltotriose é um polissacarídeo linear, constituído de unidades de maltotriose ligadas entre si. A Figura 27 ilustra a estrutura desse polissacarídeo.

Figura 27 - Estrutura do Pullulan

4.9.3 Viscosimetria de soluções de celulose e acetatos de celulose em LiCl/DMAc

Celulose de linter mercerizado e acetato de celulose com diferentes graus de substituição foram analisados por viscosimetria no sistema de solvente LiCl/DMAc. Foram realizadas medidas reológicas de soluções poliméricas diluídas.

Preparou-se inicialmente a solução de LiCl/DMAc com concentração de 5,3% em massa, à 80°C, sob agitação durante o período de 1h. O linter mercerizado e os acetatos foram dissolvidos na concentração desejada (solução estoque). Para a dissolução do linter mercerizado ou acetato de celulose na solução LiCl/DMAc

previamente preparada, a mistura (linter mercerizado + solução LiCl/DMAc ou acetato + solução LiCl/DMAc) foi aquecida, sob refluxo, à 160°C por 2h. Após este período, a solução permaneceu sob agitação durante 22h para completa solubilização do acetato no sistema de solvente. Após o período de 24 h, a solução estoque foi então filtrada, sob pressão positiva, em membrana de vidro de 47 mm de diâmetro e em seguida preparou-se as soluções de análise.

Utilizou-se um reômetro TA AR 1000-N, ligado a um banho termostático Julabo, FS 18 (análises realizadas no IQSC, USP). As soluções foram analisadas utilizando-se a geometria Couette, sistema DG41 (dois cilindros concêntricos com espaço entre os raios internos de 3,95 mm). As análises foram realizadas na faixa de velocidade de cisalhamento de 0,1 - 1000s⁻¹, à temperatura 25 e 50°C, sendo a temperatura controlada em ±1,0°C.

Em todos os casos, a viscosidade aparente dos sistemas de solventes e das soluções foi determinada, em cada temperatura em questão. A partir desta, foi determinada a viscosidade específica.

A equação de Huggins (Equação 12) foi utilizada para se determinar a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e a constante de Huggins, k_H :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot c \quad \text{Eq. 12}$$

sendo que:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s}$$

η_{sp} = viscosidade específica;

η_s = viscosidade do solvente;

η_0 = viscosidade da solução à velocidade de cisalhamento extrapolada para zero;

c = concentração da solução.

4.9.4 Espectroscopia na região de infravermelho (IV)

O linter tratado e o não tratado, acetatos de celulose com diferentes graus de substituição e os filmes produzidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia e cloreto de lítio/dimetilacetamida foram caracterizados por espectroscopia na região de infravermelho. O equipamento utilizado para as análises de espectroscopia na região de infravermelho foi de marca BOMEM, modelo MB-102. À cada 1,0 mg de amostra adicionou-se 100,0 mg de brometo de potássio (KBr) para a preparação das pastilhas. As amostras e o KBr foram previamente secos em estufa de circulação de ar à 105°C.

4.9.5 Análise elementar

Os filmes foram caracterizados por análise elementar, a fim de detectar eventual presença do elemento enxofre (proveniente da tiouréia) nos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos e o elemento nitrogênio (proveniente da DMAc) nos filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósitos. Utilizou-se de nitrogênio líquido para se obter um pó a partir dos filmes. A análise foi realizada no equipamento Parkin Elmer "Elemental Analysis 2400".

4.9.6 Absorção atômica

Os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos foram analisadas por absorção atômica, visando detectar eventual presença de sódio residual, decorrente do sistema de solvente NaOH/tiouréia. O espectrofotômetro utilizado para esta análise foi da marca Hitachi, modelo Z-8100, equipado com atomizador por chama e com polarizador Zeemam.

Os filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósitos visando detectar a eventual presença de lítio residual, decorrente do sistema de solvente LiCl/DMAc. O espectrofotômetro utilizado para esta análise foi da marca Varian, modelo AA240FS, equipado com atomizador por chama e com polarizador Zeemam.

A vidraria utilizada para essa determinação foi previamente lavada com água mili-Q, seguida de lavagem com ácido nítrico, para que eventual presença de íons na vidraria fosse eliminada.

A análise foi feita em duplicata, sendo a massa média utilizada para cada amostra de aproximadamente 2 mg. Adicionou-se à amostra um pequeno volume de ácido sulfúrico concentrado, obtendo-se uma amostra escurecida, adicionando-se então peróxido de hidrogênio, até que a solução ficasse incolor. Após este processo, levou-se a solução ao aquecimento. Depois do aquecimento, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com solução de cloreto de potássio (2 ppm).

4.9.7 Sorção de umidade

Os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia, assim como os filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósitos obtidos no sistema de solvente LiCl/DMAc foram armazenados em potes de vidro que continham soluções saturadas de sais. Previamente à análise, os filmes foram secos em estufa de circulação à 105°C durante 24 h. Para a preparação das soluções aquosas saturadas dos sais, seguiu-se a norma ASTM-E104-02. Os sais utilizados foram: LiCl (12%), CH₃COOK (23%), MgCl₂ (33%), K₂CO₃ (43%), NaCl (75%), KCl (85%). Os filmes foram armazenados durante um período de trinta dias.

4.9.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As superfícies dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia foram analisadas utilizando-se um Microscópio de Força Atômica (AFM) da VEECO-Digital Instruments, modelo Nanoscope III-a Multimode. As imagens foram obtidas no modo contato intermitente em ar a temperatura ambiente, usando *cantilevers* de silício com frequência de ressonância próxima de 190 KHz. A área varrida foi de (10x10) μm² com uma resolução de 512x512 pixels.

As superfícies dos filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósitos obtidos no sistema de solvente LiCl/DMAc foram analisadas utilizando-

se um Microscópio de Força Atômica (AFM) VEECO, modelo Nanoman5. As imagens foram obtidas nas mesmas condições dos filmes obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia. A área varrida foi de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ com uma resolução de 512×512 pixels.

O processamento das imagens e a determinação da rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes analisados foram feitas com o uso do Software Gwyddion

4.9.9 Biodegradação

Os testes de biodegradação foram realizados pelo Professor Dr. Derval Rosa (Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo).

O solo simulado utilizado nos testes de biodegradação foi preparado com 23% de terra, 23% matéria orgânica, 23% areia e 31% de água destilada em massa.

O solo preparado apresentava um pH de 8,2, umidade de $40 \pm 3\%$, matéria orgânica de $(18,3 \pm 1,4)\%$, carbono total de $(14,3 \pm 0,8)\%$ e $(0,9 \pm 0,1)\%$ de nitrogênio e a relação carbono/nitrogênio de 15,9. De cada formulação foram utilizados três quadrados, de área superficial de 1 cm^2 , e enterrados separadamente em pequenos recipientes já preenchidos do solo preparado anteriormente descrito.

As medições foram realizadas a cada trinta dias, durante o período de 210 dias, visando-se determinar a perda de massa de cada amostra no decorrer do tempo. Para as medições, as amostras eram retiradas, lavadas com água destilada e deixadas em repouso durante trinta minutos, à temperatura ambiente, a fim de

serem completamente secas. Em seguida, as amostras foram pesadas em uma balança analítica modelo B-TEC-210A e novamente enterradas. Para o cálculo da porcentagem de massa retida utilizou-se a equação 13:

$$M = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

sendo: M a massa retida (%), M_f a massa no tempo considerado (g) e M_i massa inicial da amostra (g)

4.9.10 Solvatocromismo

As análises solvatocrômicas dos filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósitos foram realizadas no Grupo de Tensoativos e Polímeros, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, sob a supervisão do Professor Dr. Omar A. El Seoud.

As sondas usadas foram WB, [2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenilpiridínio-1-il)fenolato]; *N,N*-dimetil-4-nitroanilina ; 4-nitroanilina, e 4-nitroanisol. Estas foram dissolvidas em etanol e as concentração empregadas foram 0,023; 0,0064; 0,00017 e 0,00039 mol.L⁻¹, respectivamente. Estas soluções foram aplicadas na superfície do filme, e a refletância foi medida usando um espectrofotômetro de UV-vis Shimadzu UV-2550. O intervalo de comprimento de onda analisado foi de 700 a 210 nm.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises e caracterizações das celuloses

Pré-tratamentos da celulose podem provocar mudanças na estrutura morfológica, assim como a desintegração de fibras agregadas, intumescimento, separação das fibrilas e aumento da superfície acessível. Desta forma, tratamentos da fibra da celulose podem afetar as propriedades da mesma, incluindo morfologia, estabilidade térmica, massa molar e índice de cristalinidade.

Através do tratamento alcalino (mercerização) da celulose de linter pretendeu-se avaliar com que extensão a mercerização provoca alterações nos parâmetros importante deste polímero. Adicionalmente, para a celulose de linter usada no presente trabalho, este tratamento é necessário para a sua posterior dissolução no sistema de solvente LiCl/DMAc.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a celulose de linter não tratada e linter mercerizado quanto à massa molar viscosimétrica ($\overline{M}_v$), grau de polimerização viscosimétrico médio ($\overline{GP}_v$), teor de α -celulose e índice de cristalinidade:

Tabela 5 – Características estruturais das celulosas investigadas: $\overline{GP}_v$ (grau de polimerização viscosimétrico médio), $\overline{MM}_v$ (massa molar viscosimétrica média), teor de α -celulose e I_c (índice de cristalinidade).

Celulose	$\overline{MM}_v$ (g.mol⁻¹)	$\overline{GP}_v$	Teor de α-celulose (%)	I_c (%)
Linter não tratado	66200±260	408,0±1,6	92±0,3	78
Linter mercerizado	58000±220	358,0±1,3	95±0,5	73

* Os erros indicados foram obtidos a partir de análises realizadas em duplicata, calculando-se a média aritmética.

Os resultados na Tabela 5 indicam que o tratamento alcalino (mercerização) levou a uma diminuição da massa molar média do polímero. Essa diminuição de massa provém da degradação parcial das cadeias. A degradação refere-se à quebra das ligações glicosídicas das cadeias de celulose, fazendo com que diminua o valor da massa molar. A redução na massa molar média da celulose do linter mercerizado ocorrida foi suave, pois para uma macromolécula esta variação na massa molar média não provoca alterações no comportamento químico e físico-químico da mesma em extensão significativa. A Figura 28 mostra dois possíveis mecanismos de degradação da celulose em meio alcalino:

Figura 28 - Mecanismo de degradação da celulose em meio alcalino: (A) Mecanismo 1: ruptura de ligações glicosídicas, (B) Caminho 2: reação de substituição nucleofílica (FROLLINI, 2002).

O mecanismo mostrado na Figura 28A envolve deslocamento intramolecular, formando oligômeros (frações de baixa massa molar) contendo unidades de 1,2 ou 1,6-anidro-açúcares e o mostrado em Figura 28B corresponde a um deslocamento típico de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). No presente trabalho, a mercerização foi realizada a temperatura de 0°C, o que minimiza o efeito da degradação.

Para a determinação do teor de α -celulose a equação 14 foi usada:

$$\text{teor } \alpha\text{-celulose} = \frac{\text{massa de } \alpha\text{-celulose seca}}{\text{massa de celulose seca}} \times 100 \quad \text{Eq. 14}$$

O tratamento de mercerização leva ao aumento do teor de α -celulose (Tabela 5), principalmente pela eliminação de ceras e pectinas, no caso da celulose de linter, em que as hemiceluloses estão praticamente ausentes.

A Figura 29 mostra os espectros na região de infravermelho para o linter não tratado e linter mercerizado:

Figura 29 - Espectro na região de infravermelho do linter não tratado e linter mercerizado.

Analisando os espectros de infravermelho mostrados na Figura 29 verificou-se a presença de uma banda larga e intensa na região de 3400 cm^{-1} que corresponde à banda de absorção da vibração do grupo OH, presente nesta macromolécula. Essa banda é característica de qualquer amostra de celulose devido à presença de hidroxilas na sua formula estrutural. Verifica-se a presença de deformação axial da ligação CH na região de 2900 cm^{-1} e na região de 1040 cm^{-1} ocorre a deformação axial da ligação CO.

Os dois espectros são similares, indicando que os tratamentos não provocaram nenhuma alteração drástica estrutura da celulose. No entanto, segundo Ouajai ([OUAJAI; SHANKS, 2009](#)) alterações da estrutura da celulose I para a celulose II podem ser observadas através de uma pequena alteração na intensidade na

vibração da banda em 896 cm^{-1} que é proveniente da modificação da estrutura paralela (celulose I) para a antiparalela (celulose II).

Após o tratamento da celulose de linter com solução alcalina, algumas mudanças importantes acontecem com as fibras, que se tornam mais intumescidas, aumento do número de regiões não cristalinas e conseqüentemente uma diminuição no índice de cristalinidade (VARKA ET AL., 2009). Adicionalmente, a mercerização é um tratamento químico capaz de provocar uma mudança irreversível da estrutura cristalina da celulose I nativa para a celulose II. A celulose nativa (celulose I) consiste de uma mistura de conformações, porém de formas estruturais diferentes, denominadas de formas $I\alpha$ e $I\beta$.

Neste processo, o álcali penetra na fibra de celulose, causando uma mudança de uma estrutura cristalina de cadeia paralela (celulose I) para uma antiparalela (celulose II). Isto pode ocorrer sem uma mudança notável na aparência da fibra (NISHIMURA; SARKO, 1987). Assim, pode-se observar de que forma a mercerização modifica a estrutura cristalina da celulose, assim como calcular o índice de cristalinidade para cada celulose modificada.

Os índices de cristalinidade foram calculados utilizando-se a equação descrita por Buschle-Diller e Zeronian (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992) (Equação 10), já discutida anteriormente. A figura 30 mostra o difratograma de raios X para o linter não tratado e linter mercerizado:

Figura 30 - Difratomogramas de raios X para o linter não tratado e linter mercerizado.

O difratograma para o linter não tratado (Figura 30) apresenta as difrações típicas da forma polimórfica atribuída à celulose I, ou seja, difrações em 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101). Para os cálculos do índice de cristalinidade do linter não tratado (I_c) utilizou-se a intensidade máxima de difração $I_{\text{máx}}$ ($2\theta \approx 22-23^\circ$), correspondente as regiões cristalinas da amostra, e a intensidade mínima de difração I_{min} ($2\theta \approx 18-19^\circ$), atribuída as regiões amorfas da amostra.

O difratograma do linter mercerizado (figura 30) apresenta as difrações típicas da forma polimórfica atribuída à celulose II, ou seja, difrações em $2\theta \approx 20^\circ$ (plano $10\bar{1}$), $2\theta \approx 22^\circ$ (plano 002) e em $2\theta \approx 13^\circ$ (plano 101). Para o cálculo do índice de cristalinidade do linter mercerizado (I_c) utilizou-se a intensidade mínima de difração I_{min} ($2\theta \approx 15^\circ$) e como se deseja comparar o I_c das celulosas mercerizadas com a não mercerizada, considerou-se a intensidade máxima de difração $I_{\text{máx}}$ ($2\theta \approx 22-23^\circ$).

Observando-se os valores de índices de cristalinidade (Tabela 5) pode-se concluir que o tratamento alcalino aplicado à amostra de celulose levou a uma

diminuição na proporção de regiões cristalinas presentes na celulose, evidenciado pela queda no I_c destes materiais, e uma modificação da estrutura polimórfica da celulose I para a celulose II, conforme evidenciado nos difratogramas apresentados na Figura 30.

A penetração do NaOH ocorre primeiramente nas regiões não cristalinas da celulose, as quais são mais acessíveis, ocorrendo em seguida difusão para as regiões cristalinas, o que provoca separação de parte das cadeias, diminuindo portanto a cristalinidade.

Se as regiões não cristalinas da celulose são atacadas, uma cisão das cadeias ocorre as quais reduzem a porção total de celulose não cristalina e conseqüentemente um aumento na cristalinidade da celulose. Ao mesmo tempo, existe também a possibilidade que quebras aleatórias de cadeias de celulose ocorrer nas cadeias mais acessíveis dentro do domínio cristalinos (GÜMÜSKAYA; USTA; KIRCI, 2003).

A diminuição da cristalinidade e o aumento de regiões não cristalinas decorrente do tratamento alcalino (mercerização) leva a um aumento na acessibilidade aos grupos hidroxilas reativo da celulose as quais podem atuar como sítios reativos onde diferentes derivados de celulose podem ser obtidos (ŠAUPERL; STANA-KLEINSCHKE; RIBITSCH, 2009).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis para a verificação e análise de características morfológicas e microestruturais de materiais, incluindo as fibras. MEV pode ser também uma ferramenta para investigar o efeito de tratamentos na superfície de fibras, como no

presente trabalho. Tratamento alcalino (mercerização) pode modificar a morfologia da fibra da celulose.

Através das imagens obtidas por MEV (Figura 31) foi possível obter informações sobre a morfologia da celulose de linter e o efeito da mercerização.

Figura 31 - Micrografias do linter não tratado (ampliação A = 5.000 x; ampliação B = 10.000 x) e linter mercerizado (ampliação C = 5.000 x; ampliação D = 10.000 x).

Comparando-se as micrografias do linter não tratado (Figura 31A-B) com o linter mercerizado (Figura 31C-D) pode-se observar que a mercerização altera a

morfologia da superfície das fibras, tornando-as mais lisas, isto é, sem fragmentos aderidos às fibras, os quais foram eliminados pela mercerização.

5.1.1 Celuloses: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O entendimento do comportamento da decomposição térmica da celulose é fundamental para a conversão termoquímica de biomassa (SHEN; GU, 2009). No presente trabalho, a estabilidade térmica da celulose antes e após o tratamento alcalino (mercerização) foi investigada através termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A perda de massa de celulose no intervalo de temperatura de 100 a 220°C é principalmente devido à perda de água absorvida. Pastorova e colaboradores (PASTOROVA ET AL., 1994) aqueceram a celulose durante 2,5h à 190 e 220°C sob fluxo de nitrogênio e observaram uma perda de massa de 8 e 10%, respectivamente. Em geral, no entanto, a temperatura de 220°C parece ser a temperatura mínima a qual a água pode evoluir da celulose devido a processos químicos (SCHEIRS; CAMINO; TUMIATTI, 2001).

Na celulose, a água pode causar cisão hidrolítica entre as ligações glicosídicas levando a uma diminuição do grau de polimerização e perda de propriedades físicas. Além do mais, a água é o produto chave em algumas etapas da decomposição térmica da celulose como a desidratação e aquelas que levam a formação de compostos furânicos e gases (SCHEIRS; CAMINO; TUMIATTI, 2001).

O mecanismo mais aceito para a decomposição da celulose envolve uma reação de iniciação com uma redução dramática do grau de polimerização da celulose, seguida por duas reações competitivas. A temperatura abaixo de 300°C, anidrocélulose é produzida através de uma reação de eliminação intramolecular de água, enquanto que acima de 300°C, uma rápida despolimerização resulta na formação da levoglucosana (Figura 32). A anidrocélulose e a levoglucosana continuam a se decompor gerando cinzas, gases e outros produtos voláteis proveniente de reações secundárias (LI ET AL., 2001).

Figura 32 – Anidroglucoses e enonas, produtos da decomposição térmica da celulose.

O mecanismo de decomposição térmica da celulose revela a importância do grupo hidroxila ligado ao C6, envolvido na reação que leva a formação da levoglucosana (Figura 32).

A levoglucosana (1,6-anidro- β -D-glicopirranose) é o produto primário da pirólise da celulose. Entretanto, outras anidroglicoses (1,2-, 1,4-anidroglicose, 1,6-anidroglicofuranose, enonas), furano e derivados furânicos são também produzidos (FENGEL; WEGENER, 1989; LI ET AL., 2001).

As curvas TG para o linter não tratado e linter mercerizado, no intervalo de 25 a 600°C, com suas respectivas derivadas (DTG), são mostradas na Figura 33.

Figura 33 - Curvas TG/DTG do linter não tratado e linter mercerizado (fluxo de N_2 de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹).

Tanto o linter não tratado como o linter mercerizado apresentam uma perda de massa em dois estágios conforme pode-se observar nas curvas TG da

Figura 33. O primeiro estágio, que ocorre entre 25°C e cerca de 110 °C pode ser atribuído a perda de umidade adsorvida (ou absorvida) pela celulose, e corresponde ao processo de desidratação física (HUANG; LI, 1998; FLAQUÉ; MONTSERRAT, 1999). O segundo estágio é caracterizado por uma diminuição de massa brusca, dentro de um curto intervalo de temperatura, e corresponde ao processo decomposição da celulose através de uma série de reações químicas.

Características referentes à estabilidade térmicas das celulosas obtidas a partir das curvas TG/DTG das celulosas são exibidas na Tabela 6:

Tabela 6 - Resultados da análise termogravimétrica (TG).

Celulose	1º estágio (25-110°C)	T_i (°C)	T_f (°C)	2º estágio (T_i - T_f)	T_p (°C)
Linter não-tratado	3,0	368	417	66	399
Linter mercerizado	5,0	307	407	82	379

Ti: temperatura inicial de decomposição; Tf: temperatura final de decomposição; Tp: temperatura do pico da curva DTG

A perda de massa no primeiro estágio está entre 3 e 5% (Tabela 6) para as celulosas analisadas. A massa de água absorvida é maior na celulose com menor índice de cristalinidade, ou seja, no linter mercerizado. Isto mostra que o diferente caráter higroscópico da celulose pode ser atribuído ao fato que a umidade é absorvida mais facilmente nas regiões não cristalinas (FLAQUÉ; MONTERRAT, 1999). O linter não tratado começa a se decompor a uma temperatura maior que a celulose mercerizada (Tabela 6). A taxa de decomposição é mais rápida nas regiões não cristalinas, existentes entre as áreas cristalinas, sendo que a taxa de decomposição não é uniforme dentro das regiões não cristalinas (FLAQUÉ; MONTERRAT, 1999). Consequentemente, a temperatura em que ocorre a decomposição máxima, indicada como Tp na Tabela 6, é maior para o linter não tratado quando comparado com o linter mercerizado. Quanto maior o caráter não cristalino da celulose tem-se um deslocamento da temperatura máxima de degradação que ocorrerá em uma

temperatura menor. As regiões não cristalinas são mais ativas que as cristalinas frente à decomposição térmica, adicionando assim uma maior complexidade a decomposição térmica da celulose (DUMITRIU, 2005).

Métodos quantitativos podem ser aplicados às curvas termogravimétricas para obter parâmetros cinéticos relacionados à decomposição térmica como a energia de ativação (E_a). No entanto, estes parâmetros são altamente dependentes de condições experimentais, tais como razão de aquecimento, morfologia da amostra e atmosfera. Então, devem somente ser considerados para comparação parâmetros cinéticos obtidos em condições de análise idênticas, ou muito próximas, sempre levando em conta eventuais diferenças.

Devido a complexidade nas reações de decomposição térmica da celulose, um extenso intervalo de valores é reportado como energia de ativação deste processo. Estes valores foram determinados por diferentes métodos, sob diferentes condições e diferentes razões de aquecimento, portanto, não são diretamente comparáveis.

Antal e colaboradores descrevem que a decomposição da celulose ocorre em uma única etapa irreversível, em que a celulose apresenta uma energia de ativação alta (238 kJ.mol^{-1}) (ANTAL; VARHEGYI, 1995). Nada e Hassan investigaram a celulose e alguns de seus derivados, concluindo que a energia de ativação da celulose é igual a 182 kJ.mol^{-1} em atmosfera de nitrogênio (NADA; HASSAN, 2000).

Os parâmetros cinéticos de uma reação de decomposição térmica podem ser avaliados através de experimentos dinâmicos e isotérmicos. No método dinâmico, a amostra é aquecida da temperatura ambiente até sua complete decomposição, sendo a temperatura variada a uma razão constante, enquanto no isotérmico várias

isotermas à temperatura próxima de decomposição da amostra são analisadas (BRITTO; CAMPANA FILHO, 2004).

Capart, Khezami e Burnham (2004) estudaram os parâmetros cinéticos da celulose microgranular usando os métodos dinâmicos e isotérmicos em atmosfera de nitrogênio e encontraram como valores de energia de ativação de 202 kJ.mol⁻¹ e 255 kJ.mol⁻¹, respectivamente (CAPART; KHEZAMI; BURNHAM, 2004).

Para se determinar os parâmetros cinéticos, particularmente a energia de ativação, vários métodos podem ser aplicados. Em uma análise cinética, o grau de conversão para a decomposição térmica de um polímero de acordo com o tempo, em um experimento isotérmico, é dado por:

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad \text{Eq. 15}$$

sendo n a ordem da reação, k a constante de reação que obedece a equação de Arrhenius para o início da reação:

$$k = A e^{-Ea/RT} \quad \text{Eq. 16}$$

e α é o grau de decomposição:

$$\alpha = \frac{W_e}{W_o} \quad \text{Equação} \quad \text{Eq. 17}$$

sendo que W_e é a massa de fragmentos que se volatiliza durante a decomposição e W_o é a massa inicial.

No caso de um experimento isotérmico, McCallum (1989) propôs a seguinte expressão para a Equação 15:

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = kf(1-\alpha)^n \quad \text{Eq. 18}$$

sendo que f é uma função relacionado ao mecanismo de reação (DAHIA ET AL., 2008). Integrando a Equação 18 e substituindo na Equação 15:

$$f(1-\alpha) = Ae^{\frac{-E}{RT}} t \quad \text{Eq. 19}$$

se chega a:

$$\frac{E_a}{RT} + \ln[f(1-\alpha)] - \ln A = \ln t \quad \text{Eq. 20}$$

Se um valor arbitrário de α for assumindo, a curva $\ln t$ versus $1/T$ permite a determinação de E_a (Equação 20).

Em um experimento dinâmico, como considerado no presente trabalho, a temperatura T varia linearmente a partir de uma temperatura inicial T_0 , uma determinada razão de aquecimento u , durante um tempo t . Então:

$$T = T_0 + ut \quad \text{Eq. 21}$$

Combinando-se as equações 16, 17 e 22, chega-se a:

$$\frac{d(1-\alpha)}{(1-\alpha)^n} = -\frac{A}{u} e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad \text{Eq. 22}$$

A equação 22, de acordo com Broido (1969) pode ser reescrita como:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] = \frac{-E_a}{RT} + \ln\left[\left(\frac{R}{E_a}\right)\left(\frac{Z}{u}\right)T_m^2\right] \quad \text{Eq. 23}$$

sendo T_m a temperatura máxima de reação de decomposição do polímero, Z corresponde a uma constante, U é a taxa de aquecimento e R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

A curva $\ln[\ln[1/(1-\alpha)]]$ versus $1/T$ permite determinar o valor de E_a da reação de decomposição térmica da amostra.

O gráfico de $\ln[\ln[1/(1-\alpha)]]$ versus $1/T$, para o intervalo de temperatura em que ocorre a degradação principal da celulose (aproximadamente 260 a 480°C) é

mostrado na Figura 34, para o linter não tratado. Curva semelhante foi obtida para o linter mercerizado (curva não mostrada).

Figura 34 - Gráfico de $\ln[\ln(1/(1-\alpha))]$ versus $1/T$ de acordo com a equação de Broido (1969), para o linter não tratado.

A energia de ativação encontrada para o linter não tratado (158 kJ.mol^{-1}) é menor do que para o linter mercerizado (176 kJ.mol^{-1}). Na celulose I (linter não tratado), as cadeias estão orientadas de forma paralela (Figura 10A), os grupos CH_2OH das cadeias adjacentes têm a mesma conformação, enquanto que na celulose II (linter mercerizado) as cadeias adjacentes possuem estes grupos em diferentes posições (estrutura anti-paralela, Figura 10B).

Apesar da menor cristalinidade do linter mercerizado, devido à diferente orientação dos grupos $\text{-CH}_2\text{OH}$ na celulose II, as ligações hidrogênio entre as cadeias são mais fortes do que àquelas das cadeias da celulose I, o que torna a estrutura da celulose II mais estável que a celulose I. Este fator deve contribuir para a maior E_a da decomposição térmica do linter mercerizado.

Considerando os valores E_a obtidos a partir de análises termogravimétricas descritos na literatura, pode-se concluir que os dados obtidos no presente trabalho estão dentro da escala mencionada para celuloses obtida a partir de diferentes fontes (*Ulex parviflorus*, *Pinus halepensis*), isto é, entre 179,5 a 190,6 KJ.mol^{-1} (KALOUSTIAN; PAULI; PASTOR, 2001), e entre 140 a 155 KJ.mol^{-1} (MILOSAVLJEVICT; SUUBERG, 1995).

As curvas DSC do linter não tratado e mercerizado são mostradas na Figura 35.

Figura 35 - Curvas DSC do linter não tratado e linter mercerizado (fluxo de N_2 de 20 mL.min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$).

Devido à forte intensidade das ligações hidrogênio existente entre as cadeias de celulose, é impossível determinar o seu ponto de fusão, uma vez que o polímero se degrada antes de fundir (FENGEL; WEGENER, 1989). Portanto no caso da análise da celulose via DSC, o evento que pode ser detectado (Figura 35) é o referente à decomposição do polímero.

Nas curvas DSC do linter não tratado e linter mercerizado pode-se verificar a presença de picos endotérmicos entre 50 e 100°C, que podem ser atribuídos a vaporização de água residual. Aproximadamente em torno de 300°C, para o linter mercerizado e 325°C para o não-tratado são observados picos exotérmicos decorrentes da decomposição térmica da celulose, que conforme mencionado, forma principalmente levoglucosana, cuja decomposição gera produtos voláteis, originando na sequência picos endotérmicos (SOARES; CAMINO; LEVCHIK, 1998). A completa decomposição da celulose pode ser atribuída a reações rápidas de desvolatilização, resultando em pouco resíduo sólido deixado.

Picos referentes à vaporização de água podem ocorrer em amplo intervalo de temperatura, já que a água pode interagir com a cadeia de celulose com diferentes graus de intensidade, dependendo inclusive da região em que estas moléculas se encontram (cristalina ou não cristalina).

5.2 Propriedades dos acetatos de celulose

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear ^1H (^1H NMR)

O grau de substituição (GS) é o número médio de substituintes por unidade de anidroglicose (AGU). O GS do acetato de celulose pode ser determinado por diversas técnicas analíticas (EDGAR ET AL, 1995; LUCENA ET AL., 2003; LIEBERT; HEINZE, 2005; BISWAS ET AL., 2006; ASS; BELGACEM, FROLLINI, 2006B; BARUD ET AL., 2008), dentre as mais comuns são a titulação (condutimétrica e

potenciométrica), espectroscopia na região de infravermelho e a ressonância magnética nuclear ^1H NMR. No presente trabalho, a determinação do GS dos acetatos de celulose foi feito através da ressonância magnética nuclear ^1H NMR.

O GS pode ser calculado através da relação entre a área correspondente à ressonância dos prótons do anel de glicose ($\delta \sim 2,90\text{-}5,10$ ppm) e a área correspondente à ressonância dos prótons metílicos do grupo acetato ($\delta \sim 1,70\text{-}2,20$ ppm) (EDGAR ET AL., 1995), sendo obtido através da Equação 24:

$$GS = \frac{7 \times I_{H, \text{metila}}}{3 \times I_{H, \text{UAG}}} \quad \text{Eq. 24}$$

sendo que $I_{H, \text{metila}}$: integral do pico dos prótons metílicos do substituinte acetato e $I_{H, \text{UAG}}$: integral do pico dos prótons da unidade anidroglicosídica (UAG).

A Figura 36 mostra o espectro de ^1H RMN obtido para o acetato $\text{Ac}_{0,8}$ (Tabela 3). Os espectros (não mostrados) de ^1H RMN para os demais acetatos apresentaram o mesmo padrão, variando apenas as intensidades conforme a variação do GS.

Figura 36 - Espectro de ^1H RMN de acetato de celulose ($\text{Ac}_{0,8}$, Tabela 3).

Na Tabela 7 estão descritos os resultados de GS referentes aos acetatos de linter, obtidos no sistema de solvente LiCl/DMAc, usando os espectros de ^1H RMN (Figura 36) e Equação 24:

Tabela 7 - GS dos acetatos de celulose de linter mercerizado preparados no sistema de solvente LiCl/DMAc.

Razão molar reagente esterificante / mol UAG	GS	Código Acetato (AC_{GS})
1,5	0,8	$\text{AC}_{0,8}$
2,0	1,1	$\text{AC}_{1,1}$
3,0	1,2	$\text{AC}_{1,2}$
4,0	1,3	$\text{AC}_{1,3}$
5,0	1,5	$\text{AC}_{1,5}$
6,0	1,9	$\text{AC}_{1,9}$
9,0	2,1	$\text{AC}_{2,1}$
12,0	2,9	$\text{AC}_{2,9}$

As condições de acetilação podem afetar as propriedades da celulose, alterando a morfologia e estabilidade térmica da mesma (BERTOTI; LUPORINI; ESPERIDIÃO, 2009). Pesquisas mostraram o tempo de reação não influenciou no grau de acetilação da celulose de linter em solução de LiCl/DMAc, porém os valores encontrados para grau de substituição foram abaixo daqueles calculados estequiometricamente. A agregação das cadeias de celulose em reação em meio homogêneo pode explicar este resultado, pois isto torna os grupos hidroxilas menos acessíveis para o ataque do reagente acetilante (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006A).

Estudos revelaram a influência da composição do sistema de solvente LiCl/DMAc no processo de solubilização de celuloses obtidas a partir de diferentes fontes (sisal, bagaço de cana de açúcar e celulose microcristalina), assim como a posterior acetilação. Através de uma diversificação da quantidade de LiCl adicionado ao meio reacional, os pesquisadores puderam avaliar a influência do sal no grau de substituição dos acetatos produzidos. Concluíram que tanto a composição do sistema de solvente e a natureza da celulose influíram na dissolução da celulose e nas características dos produtos obtidos (CIACCO ET AL., 2008).

A dependência do GS em relação à quantidade de reagente acetilante está ilustrada na Figura 37:

Figura 37 – Dependência do GS em função da razão molar reagente esterificante/UAG.

Visualmente, a solução de celulose em LiCl/DMAc pode se apresentar como sendo homogênea, no entanto, cadeias de celulose podem estar agregadas em solução, impedindo a derivatização completa das mesmas. Por isso, o GS obtido pode

não ser o esperado pela estequiometria da reação. Observa-se que a relação entre o número de moles de reagente esterificante (anidrido acético) e o GS obtido é linear para a celulose de linter mercerizado (Figura 37), o que permite calcular a quantidade de moles de anidrido para obtenção de determinado GS entre 0,8 e 2,9. A possibilidade de controlar a estequiometria da reação, em meio homogêneo, tem grande importância, pois derivados com GS neste intervalo dificilmente podem ser obtidos em meio heterogêneo de forma controlada.

Destaca-se que os acetatos $Ac_{0,8}$, $Ac_{1,1}$ e $Ac_{1,2}$ foram obtidos através de cálculos estequiométricos entre o número de moles de reagente por UAG. Acima deste ponto tem-se anidrido em excesso, ou seja, tem-se mais de um mol de anidrido para cada hidroxila reativa na UAG (uma vez que em cada UAG há três hidroxilas reativas).

5.2.2 Difração de raios X

O índice de cristalinidade dos acetatos de celulose foi calculado através da mesma relação utilizada para a celulose segundo a equação de Buschle-Diller-Zeronian (**BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992**) (Equação 10), ou seja, a relação de intensidade do máximo e do mínimo de difração no difratograma de raios X. A Figura 38 apresenta os difratogramas do acetato de celulose ($Ac_{0,8}$, Tabela 7). Os demais difratogramas (não mostrados) apresentaram comportamentos similares.

Figura 38 - Difratograma de raios X do acetato de celulose Ac_{0,8}.

Na Tabela 8 se encontram os resultados dos índices de cristalinidade calculados para os acetatos de celulose (Tabela 7), comparando-se com a celulose à partir da qual foram preparados.

Tabela 8 - Índices de cristalinidade (I_c) para acetatos de celulose, obtidos por difração de raios X.

Celulose	I_c (%)	Acetato código	I_c (%)
Linter mercerizado	73	Ac _{0,8}	55
		Ac _{1,1}	66
		Ac _{1,2}	65
		Ac _{1,3}	52
		Ac _{1,5}	59
		Ac _{1,9}	66
		Ac _{2,1}	51
		Ac _{2,9}	48

Os acetatos de celulose apresentam um índice de cristalinidade menor que a celulose mercerizada (Tabela 8). Esta redução no valor da cristalinidade ocorre devido à substituição dos grupos hidroxilas pelos grupos acetila que possuem um volume maior, o que leva a um afastamento entre as cadeias, tornando as interações intermoleculares menos intensas, levando a uma diminuição da cristalinidade dos acetatos, comparativamente à da celulose. Pode-se observar também que o acetato de celulose com maior GS ($Ac_{2,9}$) tem o menor índice de cristalinidade do que os demais acetatos.

5.2.3 Análise térmica

5.2.3.1 Termogravimetria (TG)

A decomposição térmica dos acetatos de celulose com diferentes GS obtidos a partir do linter mercerizado no sistema de solvente LiCl/DMAc foram investigados através de TG. A Figura 39 mostra a curva TG do acetato com GS 0,8 ($Ac_{0,8}$, Tabela 7), com a respectiva derivada (DTG). As curvas TG (não mostradas) dos demais acetatos com diferentes GS apresentaram o mesmo padrão.

Figura 39 – Curvas TG/DTG do acetato de celulose $Ac_{0,8}$ (fluxo de N_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

A curva TG para o acetato de celulose (Figura 39), assim como para os demais acetatos, apresentou o mesmo perfil daquela do linter mercerizado (Figura 33), ou seja, um primeiro estágio de perda entre 25 e 110°C , atribuído a perda de água residual, e um segundo estágio atribuído a decomposição térmica da amostra.

A Tabela 9 mostra as características do processo de decomposição térmica para os acetatos de celulose com diferentes GS, assim como os valores de energia de ativação (E_a), determinadas de acordo com o procedimento considerado para o estudo da decomposição térmica da celulose.

Tabela 9 - Resultado obtido via TG para acetatos de celulose com diferentes GS.

Acetato Código	Perda de massa 1º estágio (25-110°C) (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa 2º estágio (T _i - T _f)(%)	T _p (°C)	Ea (KJ.mol ⁻¹ UAG)
AC _{0,8}	2,6	235	292	40	270	135
AC _{1,1}	5,0	306	438	80	392	154
AC _{1,2}	3,0	261	313	42	290	162
AC _{1,3}	2,3	231	292	50	270	173
AC _{1,5}	0,5	240	293	40	276	189
AC _{1,9}	3,1	369	404	66	389	213
AC _{2,1}	4,2	220	360	38	260	--
AC _{2,9}	2,9	270	410	72	332	--

T_i e T_f referem-se às temperaturas inicial e final de decomposição;

T_p refere-se à temperatura do pico da curva DTG.

A decomposição térmica dos acetatos de celulose consiste de uma série de eventos. Abaixo de 110°C ocorre a vaporização da água residual, evento também observado para o linter mercerizado, reações de desacetilações em torno de 320°C e decomposição térmica a partir de 220°C. Reações de desacetilações consistem na clivagem da ligação éster e simultânea remoção do grupo acetila (HUANG; LI, 1998; LI ET AL., 2001).

Os resultados obtidos, a partir das curvas TG (Tabela 9), mostram que não se pode correlacionar o grau de substituição dos acetatos com sua respectiva estabilidade térmica.

A correlação entre os valores de E_a para o linter mercerizado e seus acetatos não é trivial, porque a presença dos grupos acetila introduz possibilidades de outras reações acontecerem. No entanto, levando-se em conta que o C6 normalmente é o carbono mais reativo e também a importância do grupo C6OH na decomposição térmica da cadeia principal, conforme já mencionado, algumas considerações podem ser feitas.

Nas derivatizações da celulose, como na acetilação, normalmente, o grupo C6OH é o sítio mais reativo, quando comparado com C2 e C3. A reatividade do grupo OH na posição C6 é favorecida porque este é o menos impedido estericamente da unidade UAG. Os acetatos foram preparados no sistema de solvente LiCl/DMAc seguindo trabalho anterior (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006A; RAMOS ET AL., 2005B), onde diversas amostras foram preparadas, e a ordem de reatividade observada para todas foi $C6 > C2 > C3$, confirmando a maior reatividade de OH-C6.

A menor reatividade do C3OH quando comparado com C2OH pode ser relacionada ao fato que o primeiro grupo hidroxila pode estar ainda envolvido em ligação hidrogênio intramolecular (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006B). O grupo C6OH participa da primeira etapa de decomposição da celulose, levando a formação da levoglucosana (Figura 32).

A E_a diminui do linter mercerizado (187 KJ.mol^{-1}) para os acetatos, e nestes, considerando GS 0,8 - 1,2, sendo que E_a está no intervalo de 130 para 160 KJ.mol^{-1} (Figura 32). Considerando que a acetilação ocorre principalmente no C6 (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006B), do GS 0,8 para 1,2, pode-se considerar que aumenta

o grau substituição de C6 que é o mais substituído, quando comparado com C2 e C3 (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006B).

Os valores de E_a sugerem que a decomposição térmica envolvendo o grupo $C6COOCH_3$ pode contribuir para a menor E_a , quando comparado com a formação da levoglucosana que ocorre a partir do grupo $C6OH$, ou seja, quando C6 não está substituído.

Considerando apenas os resultados obtidos para E_a dos acetatos de celulose com um intervalo de GS entre 0,8 e 1,9, nas condições consideradas no presente trabalho, existe uma boa correlação entre E_a e GS, com E_a aumentando com GS (Figura 40). O intervalo de GS escolhido teve como objetivo avaliar acetatos com diversificadas substituições nos carbonos C6, C3 e C2.

Figura 40 – Energia de ativação (E_a) versus grau de substituição (GS) para os acetatos de celulose.

Conforme o GS dos acetatos aumenta, aumenta o grau de substituição de C2 e C3, e observa-se (Figura 40) também aumenta E_a . O acetato que possui um GS igual a 1,9 tem um valor de E_a (próximo de 210 kJ.mol^{-1}) maior que o linter

mercerizado. C2OH e C3OH participam das reações de decomposição que levam, por exemplo, ao 1,2 anidroglicose e 3-dexosiglicosanona (Figura 32), respectivamente. Quando os grupos acetila são introduzidos nesses carbonos, o mecanismo de decomposição térmica muda, e os valores encontrados para E_a no presente trabalho indicam que a decomposição envolvendo o $C2COOCH_3$ e $C3COOCH_3$ requer uma maior energia, quando comparado com $C6COOCH_3$, contribuindo para uma maior E_a .

5.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 41 mostra as curvas DSC dos acetatos $Ac_{0,8}$; $Ac_{1,2}$; $Ac_{1,3}$ (Tabela 7). As curvas DSC (não mostradas) para os demais acetatos apresentaram o mesmo padrão de eventos térmicos.

Figura 41 - Curvas DSC dos acetatos de celulose $Ac_{0,8}$; $Ac_{1,2}$; $Ac_{1,3}$ (fluxo de N_2 de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹).

Em algumas curvas observa-se um pico endotérmico em torno de 90 - 100 °C, provavelmente decorrente da volatilização de água residual. A partir de aproximadamente 225 – 250 °C nota-se em todas as figuras picos decorrentes das reações de decomposição mencionadas previamente, na discussão sobre curvas TG.

Algumas curvas mostram picos endotérmicos referentes à liberação de voláteis como sub produtos do processo de decomposição, e em todas as curvas (Figura 41) picos exotérmicos, referentes ao processo geral de decomposição.

5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A Figura 42 mostra o espectro na região de infravermelho do linter mercerizado e do acetato de celulose ($Ac_{0,8}$, Tabela 7). Os espectros (não mostrados) na região de infravermelho para os demais acetatos apresentaram o mesmo padrão, variando somente a intensidade das bandas de absorção conforme a variação do GS.

Figura 42 – Espectros na região de infravermelho para o linter mercerizado e o acetato de celulose ($Ac_{0,8}$).

Os dados espectrais do linter mercerizado e do acetato de celulose estão resumidos na Tabela 10, com as principais bandas de absorção assinaladas.

Tabela 10 – Principais bandas de absorção de infravermelho para o linter mercerizado e acetato de celulose (Ac_{0,8}).

Linter mercerizado	Acetato de celulose	Banda
Nº de ondas (cm ⁻¹)		
3339	3564	Deformação axial -OH
2964	2997	Deformação axial -CH (grupos CH ₂ e CH ₃)
--	1814	Deformação axial C=O
1485	1445	Deformação angular -CH
--	1366	Deformação axial C-CH ₃
--	1227	Deformação axial C-O

A banda de deformação axial da ligação O-H característica da celulose está ainda presente no espectro de infravermelho do acetato de celulose (Figura 42), uma vez que se trata de um acetato parcialmente substituído. Pode-se observar também bandas características do grupo acetato que correspondem à deformação axial da ligação C=O próximo a região de 1750 cm⁻¹, deformação axial da ligação C-O em 1240 cm⁻¹ e a deformação angular da ligação C-CH₃ em torno de 1366 cm⁻¹.

5.2.5 Viscosimetria de soluções de celulose e acetatos de celulose em LiCl/DMAc

O entendimento das propriedades reológicas da celulose e derivados no sistema de solvente LiCl/DMAc, assim como de que maneira ocorre a organização molecular da celulose neste sistema de solvente é de fundamental importância para futuras aplicações.

No estudo viscosimétrico de polímeros em soluções se avalia o comportamento de fluxo das cadeias poliméricas, como consequência de uma tensão de cisalhamento. Avalia-se um comportamento macroscópico que não depende diretamente da estrutura química dos polímeros, mas sim da fricção das moléculas de solvente com a cadeia do polímero. Adicionalmente, no presente trabalho, o estudo viscosimétrico foi usado para se obter informações importantes para a preparação de filmes a partir do mesmo sistema de solvente, que será discutido posteriormente.

A viscosidade e o comportamento reológico de soluções poliméricas dependem do tamanho das cadeias poliméricas e das interações entre eles juntamente com a concentração polimérica. Uma diferença entre o comportamento viscosimétrico para soluções diluídas e concentradas implica em diferentes interações. Nas concentrações baixas, as interações dependem do volume ocupado pelas cadeias isoladas (soluções diluídas com fluxo tipo Newtoniano) e/ou o grau de sobreposição das cadeias (TIRRELL, 1994). Nas concentrações altas, interações são causadas pelas interações segmento-segmento entre as cadeias (GHZAOU ET AL., 2001).

A estrutura molecular e a conformação do polímero em solução são também crucialmente importantes para a compreensão do comportamento do escoamento de soluções poliméricas. A conformação de um polímero em solução depende primariamente da estrutura química do polímero. A massa molar média, concentração, temperatura e solvente são parâmetros que afetam a estrutura polimérica em solução. A rigidez da cadeia, a expansão e o espaço ocupado pelo polímero determinam o volume hidrodinâmico da molécula individualmente, o qual altera o comportamento da solução polimérica quando comparado com o solvente puro **(CLASEN; KULICKE, 2001)**.

Para soluções poliméricas é possível se definir três domínios de concentração (c): diluído, semi-diluído e concentrado. A concentração c^* separa o regime diluído do semi-diluído e corresponde ao limite acima do qual ocorre interação entre as cadeias poliméricas. Utilizando-se medidas de viscosidade pode-se aproximar o valor de c^* como a concentração crítica acima da qual se tem um desvio da relação de Huggins (Equação 12) **(HIRRIEN; DESBRIÈRES; RINAUDO, 1996)**.

A formação de agregados ou associados de celulose e seus derivados em solução tem sido investigada através de medidas viscosimétricas **(DORT, 1988; MCCORMICK; NONAKA; JOHNSON, 1988; ROY; BUDTOVA; NAVARD, 2003)**. Os parâmetros utilizados nestes estudos são a viscosidade da solução polimérica e a constante de Huggins (k_H).

No que se refere ao presente trabalho, o efeito da velocidade de cisalhamento nas faixas de concentrações consideradas para as temperaturas de 25 e 50°C são apresentadas na Figura 43 para o linter mercerizado. As pequenas variações que são

observadas (Figura 43) são decorrentes de flutuações inerentes ao equipamento usado. Importante ressaltar que o linter sem tratamento não se dissolve no sistema de solvente LiCl/DMAc, portanto as medidas viscosimétricas correspondem ao linter mercerizado, também usado na preparação dos acetatos de celulose.

Figura 43 – Viscosidade aparente em função da velocidade de cisalhamento das soluções do linter mercerizado com diferentes concentração à temperaturas de 25 e 50°C.

No presente trabalho, o efeito da temperatura foi avaliado através da $[\eta]$ e k_H para cada solução de celulose. Os valores da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e k_H (Equação 12) podem ser obtidos através do gráfico de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ versus concentração, $[\eta]$ a partir do coeficiente linear da curva, e k_H do coeficiente angular (Figura 44)

Figura 44 – Viscosidade reduzida ($\frac{\eta_{sp}}{c}$) versus concentração a diferentes temperaturas (25 e 50°C).

A partir das curvas da Figura 45, pode-se obter os valores de viscosidade intrínseca e constante de Huggins, 25 e 50°C, para o linter mercerizado (Tabela 11):

Tabela 11 - Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e constante de Huggins (k_H) para linter mercerizado.

Temperatura (°C)	$[\eta]$ (mL.g ⁻¹)	k_H
25	98,0	1,8
50	61,0	3,8

Em bons solventes, em que as cadeias poliméricas estão solvatadas e as interações polímero-solvente são dominantes, o valor da constante de Huggins atinge valores até aproximadamente 0,40. Com o decréscimo da qualidade do solvente a constante de Huggins aumenta para valores acima de 0,55. Altos valores

para a constante de Huggins são atribuídos a presença de estruturas supramoleculares (agregados ou associados) em solução.

Os valores da constante de Huggins (k_H) para as soluções de linter mercerizado (Tabela 11) indicam que a 25 e 50°C se tem agregação (ou associação) entre cadeias de celulose devido às interações entre hidroxilas.

A presença dos grupos hidroxila na estrutura da celulose pode levar a agregação entre as cadeias até mesmo em sistemas supostamente diluídos, ou seja, a celulose pode não estar presente como cadeias individualmente solvatadas, mas como agregados solvatados (EL SEOUD ET AL., 2000), dificultando a obtenção de soluções “verdadeiras”. Consequentemente, um número reduzido de soluções foram consideradas no presente trabalho. Mesmo se encontrando correlações lineares entre viscosidade reduzida e concentração (Figura 44), os valores da constante de Huggins (Tabela 11), indicaram que cadeias agregadas (ou associadas) estavam presentes.

O cisalhamento considerado pode não ser suficiente para desfazer a agregação de cadeias de celulose em solução. Assim, a viscosidade da solução pode aparecer independente da velocidade de cisalhamento, e um comportamento similar ao Newtoniano é verificado (KUANG ET AL., 2008).

Sendo expressa em unidade de volume por unidade da massa, a $[\eta]$ está diretamente relacionada ao volume hidrodinâmico da cadeia. Quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será $[\eta]$. Portanto, $[\eta]$ depende da massa molecular e das interações entre os segmentos da cadeia e as moléculas de solvente.

Os acetatos de celulosas analisados quanto ao seu comportamento viscosimétrico correspondem aos acetatos com grau de substituição determinado por

^1H RMN igual a 0,8; 1,2 e 2,1($\text{Ac}_{0,8}$; $\text{Ac}_{1,2}$ e $\text{Ac}_{2,1}$; Tabela 7). Estes acetatos foram escolhidos por representarem diferentes intervalos de graus de substituição.

No presente trabalho, em relação ao efeito da velocidade de cisalhamento no intervalo permitido pela configuração do sistema usado, observou-se que todas as soluções de acetato de celulose estudadas apresentaram comportamento newtoniano, ou seja, a viscosidade das soluções é independente da velocidade de cisalhamento, conforme ilustra a Figura 45. As variações que são observadas (Figura 45) são decorrentes de flutuações inerentes ao equipamento usado.

Figura 45 - Viscosidade aparente em função da velocidade de cisalhamento das soluções de acetato de celulose/LiCl/DMAc ($\text{Ac}_{2,1}$, temperaturas 25 e 50°C).

A equação considerada no presente trabalho foi a equação de Huggins para se obter a viscosidade intrínseca. Através do gráfico de $\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$ versus concentração pode-se obter a $[\eta]$ através do coeficiente linear da curva e k_H do coeficiente angular.

A Figura 46 mostra o gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração para o acetato com GS igual a 2,1. Os outros acetatos apresentaram comportamento similar (figuras não mostradas).

Figura 46 – Viscosidade reduzida versus concentração das soluções de acetato de celulose/LiCl/DMAc (Ac_{2,1}, temperaturas 25 e 50°C).

Diferentes intervalos de concentrações foram utilizados para diferentes acetatos, pois através de um estudo detalhado para cada acetato de celulose, verificou-se que graus de substituição diferentes requisitam intervalos de concentrações diferentes para se inserir no domínio que se espera corresponda ao regime diluído, como é necessário para avaliação da viscosidade intrínseca.

Novamente, devido às hidroxilas e grupos acetato presentes na estrutura dos acetatos de celulose, a agregação entre cadeias é muito favorecida. Este fato explica o número reduzido de soluções que puderam ser consideradas no presente estudo. No entanto, mesmo se encontrando correlações lineares entre viscosidade reduzida e concentração, alguns valores da constante de Huggins, discutidos a seguir, indicaram que cadeias agregadas (ou associadas) estavam presentes.

A Tabela 12 mostra os valores de viscosidade intrínseca e constante de Huggins, 25 e 50°C, para cada acetato:

Tabela 12 - Viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e constante de Huggins (k_H) para os acetatos de celulose em LiCl/DMAc.

GS acetato	Temperatura (°C)	$[\eta]$ (mL.g ⁻¹)	k_H
0,8	25	45,0	0,31
	50	41,0	0,80
1,2	25	103,0	0,20
	50	81,0	0,60
2,1	25	101,0	0,80
	50	98,0	0,70

Vários parâmetros devem ser levados em conta para avaliar as propriedades de derivados de celulose em solução, como o tipo de substituinte introduzido, o grau de substituição, assim como a distribuição dos grupos substituintes nas posições C2, C3 e C6 da celulose (CLASEN; KULICKE, 2001).

A introdução de grupos acetatos pode levar a dois efeitos opostos:

1. Expansão das cadeias ou de estruturas associadas, devido a repulsão estérica entre os grupos acetatos, o que, em princípio aumentaria as interações polímero/solvente (LiCl/DMAc);

2. Diminuição das interações polímero/solvente, uma vez que a substituição de H pelos grupos acetatos diminuiria as interações cel-OH---Cl⁻, as quais são importantes no processo de solubilização da celulose em LiCl/DMAc, e provavelmente de seus derivados.

Um destes efeitos pode superar o outro, ou se compensarem, dependendo das condições consideradas (RAMOS, 2005B). No presente trabalho, é necessário

inicialmente uma análise considerando cada amostra com diferente grau de substituição.

❖ GS 0,8

Para este grau de substituição médio, predominam os grupos OH não substituído. Os valores da constante de Huggins (k_H) indicam que a 25°C pode-se considerar que se tem uma solução molecularmente dispersa. Conforme já mencionado, o carbono mais substituído é o C6. Para este GS, praticamente só este grupo praticamente estaria substituído, gerado a partir de um álcool primário (C_6C_2OH). A projeção deste acetato ($C_6C_2OCOCH_3$) pode facilitar interações intramoleculares, as quais podem leva à menor $[\eta]$. Na celulose não substituída, a presença somente de grupos $-OH$ favorece as interações intermoleculares, e a esta temperatura as cadeias estão agregadas (Tabela 11).

O valor obtido para 50°C indica agregação (ou associação) entre cadeias. Estes resultados parecem indicar que a maior agitação térmica favorece agregação/associação. Foi proposto que agregados de celulose formados em sistemas de solvente orgânico polar e sal inorgânico (como LiCl/DMAc) ocorrem seguindo um alinhamento lateral de cadeia, com uma parte central aproximadamente cilíndrica (Figura 47).

Figura 47 - Representação esquemática de agregação/associação de cadeias de celulose em sistemas de solvente orgânico/sal inorgânico (L: comprimento do cilindro, r: comprimento da secção transversal) (MORGENSTERN; KAMMER, 1999).

A 25°C, com as cadeias individuais solvatadas pelo solvente, pode-se considerar que a conformação preferencial da celulose se aproxima daquela de um novelo aleatório (Figura 48).

Figura 48 - Representação esquemática de conformação de cadeia polimérica enovelada aleatoriamente (S: raio de giração, r: distância extremo-extremo) (STEVENS, 1990).

A viscosidade intrínseca obtida para 25°C refletiria aproximadamente esta conformação enovelada, da cadeia individual. O valor obtido a 50°C não pode, rigorosamente, ser considerado como viscosidade intrínseca, já que se refere as cadeias agregadas/associadas. No entanto, a tendência frente à diminuição (41,0 mL.g⁻¹), quando comparada ao valor para 25°C (45,0 mL.g⁻¹), pode ser tomado como uma indicação que a estrutura mais compacta das cadeias agregadas/associadas (Figura 47) comparativamente ao novelo aleatório (Figura 48) pode fazer com que cadeias agregadas ocupem menor volume em solução. Comparativamente, as cadeias de celulose, a 50°C, parecem mais agregadas, e o valor de $[\eta]$ aumenta, relativamente a este acetato.

❖ GS 1,2

Para este grau de substituição médio, o número de hidroxilas substituídas e não substituídas é aproximadamente igual. Em termos de coeficiente, para este acetato, o valor de K_H obtido (Tabela 12) também indica que a 25°C se tem uma solução “verdadeira” com cadeias molecularmente dispersas, enquanto que a 50°C se tem cadeias agregadas/associadas. Para este acetato, a diminuição do volume ocupado em solução, devido a formação de agregados/associados é mais acentuada que para o acetato com GS igual a 0,8, pois a viscosidade intrínseca diminui de 103,0 para 81,0 mL.g⁻¹ (Tabela 12), reforçando o que foi discutido anteriormente.

Comparando-se os valores de viscosidade intrínseca obtidos a 25°C, temperatura em que cadeias estão molecularmente dispersas, se observa que a introdução de maior número de grupos acetatos (GS 1,2) leva a uma conformação mais expandida, comparativamente a GS igual a 0,8, conforme indicado pelo aumento expressivo de 41,0 para 103,0 mL.g⁻¹. Pode-se considerar também que para GS 1,2, C2 e C3 começam a ser substituídos, o que também influencia no valor de $[\eta]$.

❖ GS 2,1

Para este acetato, o número de hidroxilas não substituídas é menor que o de substituídas por grupo acetato. Os valores de k_H obtidos (Tabela 12) indicam que a 25°C as cadeias já se encontram agregadas/associadas. Este resultado indica que a introdução de um maior número de grupos acetatos favorece a agregação/associação. O maior volume do grupo acetato (-COCH₃), comparativamente a hidroxila (-OH), pode expandir as cadeias devido a repulsão estérica, ainda faz com que a interação entre cadeias não requisite muita

aproximação, comparativamente a interação via ligação hidrogênio, entre hidroxilas de cadeias adjacentes, o que pode facilitar a agregação/associação (Figura 49).

Figura 49 - Representação esquemática da interação entre grupos hidroxilas (A) e a grupo acetato e o grupo hidroxila (B), de cadeias adjacentes.

Outra possibilidade é que o menor número de hidroxilas livres prejudica a interação com o sistema de solvente LiCl/DMAc, favorecendo a interação entre cadeias.

Comparando os valores de viscosidade intrínseca obtidos para o acetato com GS igual a 2,1 (98,0 mL.g⁻¹), que na realidade reflete o volume ocupado por cadeias agregadas/associadas, com aquele obtido para GS igual a 1,2 (81,0 mL.g⁻¹, 50°C) e 0,8 (41,0 mL.g⁻¹, 50°C), que também reflete este tipo de estrutura, se observa maior valor para o primeiro acetato (Tabela 12), indicando que maior volume dos grupos acetatos leva a maior afastamento entre cadeias que estão interagindo, aumentando o valor de *r* mostrado na representação esquemática destes agregados/associados (Figura 47) e, portanto, o volume da respectiva estrutura.

Os resultados obtidos para a viscosimetria de soluções de celulose assim como para acetatos de celulose com diferentes GS mostraram que o processo de formação

de agregados no sistema de solvente utilizado (LiCl/DMAc) é dependente da temperatura em que a solução se encontra, assim como do GS, no caso dos acetatos.

A agregação e/ou associação entre cadeias de celulose e de seus derivados em solução, representa um problema para análises destas macromoléculas feitas a partir de soluções. Ainda, reações realizadas em solução serão afetadas devido a menos acessibilidade dos reagentes aos sítios reacionais. No presente trabalho, buscou-se usar como benefício este inconveniente, quando filmes foram preparados a partir de soluções de celulose e de acetatos em LiCl/DMAc.

5.3 Análise e caracterização da quitosana

A quitosana possui grupos hidrofóbicos ($-\text{CH}_3$) e grupos que favorecem a formação de ligações hidrogênio ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{C}=\text{O}$). A solubilidade da quitosana é principalmente governada por três parâmetros: grau de acetilação, distribuição dos grupos acetila e grau de polimerização. Através do controle destes três parâmetros, pode-se aumentar a solubilidade da quitosana (FAN; HU; SHEN, 2009). Pesquisas mostraram que a presença de uréia em soluções de quitosana afeta somente as interações polímero-polímero através do enfraquecimento das ligações hidrogênio à baixas temperaturas (CHO ET AL., 2006).

5.3.1 Ressonância Magnética Nuclear ^1H (^1H NMR)

A quitosana foi caracterizada quando ao grau de acetilação (GA) antes e depois da solubilização no sistema de solvente NaOH/tiouréia. O GA obtido para a quitosana antes da solubilização foi de 30% e após a solubilização de 26,6%. Os resultados mostram que o sistema de solvente utilizado provoca uma ligeira desacetilação da quitosana, provavelmente devido a ação do ânion hidroxila sobre os grupos acetilamida.

5.4 Filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos (quitosana/celulose)

5.4.1 Difração de raios X

O índice de cristalinidade é calculado através da mesma relação utilizada para a celulose, ou seja, a relação de intensidade do máximo e do mínimo de difração no difratograma de raios X, conforme já descrito.

A Figura 50 apresenta os difratogramas do filme de celulose de linter e o filme de quitosana obtidos a partir de solução aquosa de NaOH/tiouréia, assim como a celulose de linter e quitosana de partida.

Figura 50 - Difrátogramas de raios X da celulose de linter e quitosana e seus respectivos filmes obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia.

Comparando os difratogramas da celulose de linter antes e após a dissolução no sistema de solvente empregado, pode-se observar uma alteração da estrutura cristalina da celulose I (antes da dissolução) para celulose II (após dissolução), sendo que a celulose II apresenta uma estrutura termodinamicamente mais estável que a celulose I. Resultados semelhantes foram encontrados por Chen et al. após dissolução da celulose no mesmo sistema de solvente (CHEN ET AL., 2006).

Os difratogramas da quitosana antes e após a dissolução em solução aquosa de NaOH/tiouréia também mostraram alteração na estrutura cristalina das amostras. Isto indica que a dissolução da quitosana pode ser alterada e assim obter uma forma mais ordenada da estrutura cristalina. Uma tendência similar em filmes de quitosana e metilcelulose foi observada por Garcia e colaboradores (2009). No entanto, desde

que o copolímero se torna positivamente carregado, devido à protonação dos grupos amino livres, as interações polímero-polímero via efeito hidrofóbico e/ou ligações hidrogênicas podem ser dificultadas devido a repulsão eletrostática (CHO ET AL., 2006).

A Figura 51 apresenta os difratogramas dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (Tabela 2).

Figura 51 - Difratogramas de raios X dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC_{50/50}, BC_{60/40}, BC_{70/30}, BC_{80/20} e BC_{90/10}).

A Tabela 13 mostra os índices de cristalinidades obtidos a partir dos difratogramas dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos, assim como as amostras de partidas (celulose de linter e quitosana).

Tabela 13 - Índices de cristalinidade para os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Celulose de linter	79
Filme de celulose de linter	77
Quitosana	64
Filme de quitosana	58
BC _{50/50}	76
BC _{60/40}	77
BC _{70/30}	59
BC _{80/20}	66
BC _{90/10}	65

Os resultados obtidos para o índice de cristalinidade dos filmes de celulose e quitosana mostraram que a exposição ao sistema de solvente NaOH/tiouréia e posterior obtenção de filmes, levou a uma pequena diminuição na proporção de regiões cristalinas presentes (Tabela 13). Após dissolução, as interações entre cadeias de celulose, quitosana e quitosana/celulose, podem levar a diferentes arranjos quando estes materiais são isolados do meio, o que pode alterar a cristalinidade.

Observa-se que até a proporção de 60/40 (Tabela 13), a cristalinidade se aproxima daquela da celulose, enquanto que para maiores proporções de quitosana, a cristalinidade se aproxima a desta macromolécula. De acordo com a literatura, a presença da quitosana em filmes é capaz de limitar a cristalinidade da celulose (CAI; KIM, 2008; ISOGAI; ATALLA, 1992; HASEGAWA ET AL., 1994).

Zhang e colaboradores (2005) mostraram que ocorre a transição da celulose I para celulose II após a solubilização desta macromolécula em solução aquosa de NaOH/uréia. Os resultados para os filmes preparados no presente trabalho mostraram que os índices de cristalinidade variaram no intervalo de 48 a 56%, que foi menor que a celulose de origem (73%).

5.4.2 Absorção atômica de sódio

Os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos, assim como a celulose e quitosana de partida foram analisados via absorção atômica, a fim de verificar o eventual teor de sódio residual nos filmes, proveniente do hidróxido de sódio utilizado na preparação dos mesmos. Na Tabela 14 constam os teores de sódio das amostras analisadas:

Tabela 14 - Absorção atômica para a celulose de linter e quitosana de partida e filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.

Amostra	Teor de sódio (%)
Celulose de linter	0,31±0,05
Filme de celulose de linter	0,30±0,02
Quitosana	0,18±0,03
Filme de quitosana	0,21±0,02
BC _{50/50}	0,55±0,01
BC _{60/40}	0,92±0,04
BC _{70/30}	0,91±0,05
BC _{80/20}	0,80±0,05
BC _{90/10}	0,72±0,06

Os valores para o teor de sódio mostrados na Tabela 14 indicam que a dissolução da celulose e da quitosana no sistema de solvente NaOH/tiouréia, e posterior eliminação do sistema de solvente, praticamente não deixa resíduo na amostra, pois as amostras recebidas originalmente também apresentaram um certo teor de sódio, que pode ser proveniente de impurezas arrastadas com o material ou ainda de tratamentos prévios realizados nas indústrias que forneceram os materiais.

Nos filmes de biocompósitos se verifica que a dissolução simultânea de celulose e quitosana em solução aquosa de NaOH/tiouréia, e posterior eliminação do sistema de solvente, deixa resíduo de sódio nos filmes obtidos a partir da solução, apesar de estes serem exaustivamente lavados. No geral, as quantidades de sódio

residual não são altas, já que a celulose e quitosana de partida já continham sódio. A maior proporção de quitosana parece favorecer a retenção de sódio (Tabela 14).

5.4.3 Análise Elementar

Realizou-se a análise elementar dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos, para verificar se existe resíduo de tiouréia nos mesmos. A Tabela 15 mostra a porcentagem dos elementos N e S nos filmes analisados.

Tabela 15 - Porcentagem dos elementos N e S na celulose de linter e quitosana de partida e nos filmes.

Amostra	%N	%S
Celulose de linter	0,14	0,00
Filme de celulose de linter	0,13	0,00
Quitosana	7,11	0,00
Filme de quitosana	8,39	0,00
BC _{50/50}	1,89	1,75
BC _{60/40}	4,51	2,13
BC _{70/30}	3,70	0,00
BC _{80/20}	4,10	2,63
BC _{90/10}	4,89	2,60

Em alguns biocompósitos observa-se a presença do enxofre proveniente do solvente utilizado (tiouréia) (Tabela 15). Idealmente, não deve haver resíduo de

solvente nos filmes. A análise de N envolve também os átomos presentes na estrutura da quitosana. Idealmente, o solvente deve ser totalmente eliminado. O resultado para o filme BC_{70/30} mostra que é possível eliminar totalmente resíduos de tiouréia nos filmes preparados a partir de quitosana e celulose.

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 52 mostra as imagens de MEV da superfície dos filmes de celulose de linter e quitosana.

Figura 52 - Imagens da superfície dos filmes de celulose de linter (A) e quitosana (B) (ampliações 1.000 e 5.000x).

As imagens apresentadas na Figura 52 mostram que o filme de quitosana possui uma superfície mais homogênea quando comparado ao filme de celulose. A Figura 53 mostra as imagens de MEV de um corte transversal dos filmes de celulose e quitosana.

Figura 53 - Imagens do corte transversal dos filmes de celulose de linter (A) e quitosana (B) (ampliações 1.000 e 5.000x).

Ao observar o corte transversal dos filmes de quitosana e celulose (Figura 53), pode-se observar que este apresenta características mais homogêneas, quando comparado ao de celulose, conforme também foi observado para as imagens da superfície dos mesmos (Figura 52). Pode-se observar no filme de celulose estruturas supramoleculares que sugerem a formação de filmes com espessura entre aproximadamente 3 e 5 μm após a eliminação do solvente. Deve-se ressaltar que isto

vem de encontro a um dos objetivos da preparação destes materiais, ou seja, que a celulose atue como reforço da matriz quitosana.

Devido ao fato de a celulose e a quitosana apresentarem estruturas semelhantes, é esperada a obtenção de filmes com excelente compatibilidade e miscibilidade, a partir de soluções mistas de quitosana/celulose. A Figura 54 mostra as imagens MEV da superfície dos filmes de biocompósitos (Tabela 2).

Figura 54 - Imagens da superfície dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter, (A) BC_{50/50}, (B) BC_{60/40}, (C) BC_{70/30}, (D) BC_{80/20} e (E) BC_{90/10} (ampliação 1.000x).

As imagens MEV (Figura 54) mostram uma superfície de filme dos biocompósitos homogênea e lisa. Porém, com uma ampliação maior, em alguns filmes de biocompósitos, podem-se visualizar estruturas que sugerem fibras de celulose, como mostra a Figura 55:

Figura 55 - Imagens da superfície dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter, (A) BC_{50/50r} (B) BC_{60/40r} (C) BC_{70/30r} (D) BC_{80/20} e (E) BC_{90/10} (ampliação 10.000x).

As superfícies dos filmes de biocompósitos com proporção de quitosana/celulose igual a 60/40, 70/30 e 80/20 mostram a presença de fibras, provavelmente, de celulose (Figura 55). Estas fibras, ou não foram solúveis no sistema de solvente, ou foram geradas por arranjos de cadeias após eliminação do solvente. A Figura 56 mostra as imagens MEV de um corte transversal dos filmes obtidos a partir de biocompósitos.

Figura 56 - Imagens do corte transversal dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter, (A) BC_{50/50}, (B) BC_{60/40}, (C) BC_{70/30}, (D) BC_{80/20} e (E) BC_{90/10} (ampliação 10.000x).

Pode-se observar que praticamente todos os filmes apresentaram rugosidade no corte transversal, em menor extensão nos filmes com proporção 70/30 e 80/20, ou seja, com maior proporção de quitosana, os filmes se mostraram mais uniformes.

5.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através da Microscopia de Força Atômica pode-se avaliar em detalhe a morfologia da superfície, espessura e rugosidade dos filmes de quitosana e biocompósitos. O filme de celulose de linter não pode ser analisado uma vez que é necessário superfície lisa e homogênea que a apresentada por este filme. A Figura 57 mostra as imagens de AFM obtidas para o filme de quitosana e a Figura 58 para os filmes de quitosana/celulose com diferentes proporções com os respectivos valores de rugosidade média quadrática (RMS):

Figura 57 – Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (10x10 μm²) para o filme de quitosana com o respectivo valor de RMS.

Figura 58 – Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) para os filmes de biocompósitos (A) $\text{BC}_{50/50}$, (B) $\text{BC}_{60/40}$, (C) $\text{BC}_{70/30}$, (D) $\text{BC}_{80/20}$ e (E) $\text{BC}_{90/10}$ com os respectivos valores de RMS.

A imagem de AFM (Figura 57) mostra que a superfície do filme de quitosana se mostra mais homogênea quando comparada à superfície dos filmes de biocompósitos (Figura 58), conforme já observado nas imagens MEV (Figura 52 e Figura 54).

Comparando-se as imagens 3D do filme de quitosana com os filmes de, pode-se observar que os filmes de biocompósitos são mais espessos que o filme de quitosana ($0,21\ \mu\text{m}$), sugerindo que a introdução da celulose nos filmes aumenta a espessura dos filmes, sendo que o filme de biocompósito com proporção 90/10 é o filme mais espesso ($1,2\ \mu\text{m}$) quando comparado com os demais. Adicionalmente, o filme BC_{50/50} é o filme que apresenta um valor de espessura ($0,37\ \mu\text{m}$) mais próximo do filme de quitosana.

Observando-se os valores de rugosidade média quadrática (RMS) para os filmes de quitosana e biocompósitos observa-se novamente que a introdução de celulose no filme de biocompósito modifica a rugosidade dos mesmos. Esta alteração ocorre de maneira mais intensa no filme BC_{90/10} ($\text{RMS} = 0,167\ \mu\text{m}$).

Este conjunto de resultados parece refletir a formação de estruturas fibrosas quando a celulose está presente. Quando uma porcentagem maior de celulose está presente, pode acontecer de forma mais intensa interações entre cadeias de quitosana e celulose já nas soluções a partir das quais os filmes foram gerados. Uma consideravelmente menor porcentagem de cadeias de celulose interagiria entre si, formando agregados de cadeias de celulose, os quais gerariam as estruturas fibrosas originadas nos filmes. Quando uma menor porcentagem de celulose está presente, as interações entre cadeias de celulose são preferenciais, provavelmente já nas

soluções, gerando as estruturas fibrosas em maior extensão, quando o solvente é eliminado, comparativamente às amostras com maior porcentagem de celulose. Este conjunto de fatores levaria a filmes no geral com maior rugosidade e mais espessos, conforme diminui a proporção de celulose.

5.4.6 Sorção de umidade

A Tabela 16 mostra os valores obtidos nos experimentos de sorção de umidade dos filmes de biocompósitos, a diferentes umidades relativas produzidas por soluções aquosas saturadas com diferentes sais. Os filmes de quitosana e celulose de linter não foram avaliados por esta técnica.

Tabela 16 - Filmes de biocompósitos à diferentes umidades relativas.

Filme	LiCl (12%)	K ₂ CO ₃ (43%)	NaCl (75%)	KCl (85%)
BC _{50/50}	0,34	0,04	0,16	0,17
BC _{60/40}	0,02	0,01	0,14	0,16
BC _{70/30}	0,03	0,05	0,14	0,17
BC _{80/20}	0,13	0,01	0,43	0,16
BC _{90/10}	0,05	0,02	0,35	0,39

Os resultados obtidos não são todos compatíveis com o esperado, ou seja, aumento de sorção de umidade, conforme aumenta a umidade relativa. A Figura 59

mostra graficamente os resultados de sorção dos filmes de biocompósitos a diferentes umidades relativas:

Figura 59 – Sorção dos filmes de biocompósitos versus umidade relativa.

Devido ao fato de os resultados de sorção de umidade dos filmes de biocompósitos não terem sido os esperados, realizou-se a análise da superfície de alguns filmes de biocompósitos, após os mesmos terem sido submetidos às diferentes atmosferas, via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de verificar se os sais poderiam estar adsorvidos à superfície dos filmes, alterando assim os resultados. A Figura 60 mostra a superfície do filme BC_{50/50} antes da análise e após a introdução do filme no sal de KCl (umidade relativa 85%):

Figura 60 – Imagens da superfície do filme BC_{50/50} (A) antes e (B) após a análise de sorção de umidade (KCl 85%)

A Figura 61 mostra a superfície do filme BC_{70/30} antes da análise e após a introdução do filme no sal de NaCl (umidade relativa 75%):

Figura 61– Imagens da superfície do filme BC_{70/30} (A) antes e (B) após a análise de sorção de umidade (NaCl 75%)

A Figura 62 mostra a superfície do filme BC_{80/20} antes da análise e após a introdução do filme no sal de KCl (umidade relativa 85%):

Figura 62 – Imagens da superfície do filme BC_{80/20} (A) antes e (B) após a análise de sorção de umidade (KCl 75%)

As imagens da superfície dos filmes foram analisadas através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Energy Dispersive X-Ray – EDX). Esta técnica permite uma análise quantitativa dos elementos presentes na superfície das amostras analisadas através da aplicação de raios X e posterior análise fluorescente de raios X emitidos. Os resultados de EDX confirmaram a presença dos elementos: potássio (Figura 60), sódio (Figura 61) e cloro (Figura 62).

No recipiente em que os experimentos foram feitos, os filmes estavam em placas, de tal forma que nenhum contato direto com as soluções fosse possível. Estes resultados indicam que o vapor de água gerado continha material particulado, o qual, em alguns casos, se depositou sobre a superfície dos filmes, alterando logicamente as respectivas massas dos filmes. Assim, as massas avaliadas em alguns casos não refletirá somente a capacidade de absorção de umidade do respectivo filme. A quitosana interage com íons metálicos, o que pode ter favorecido este processo. Estes resultados são importantes e ressaltam o cuidado que se deve ter na análise destes experimentos.

5.4.7 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A Figura 63 mostra o espectro na região de infravermelho para a celulose e quitosana de partida, ou seja, antes da dissolução no sistema de solvente NaOH/tiouréia, e para os respectivos filmes de biocompósitos. Os espectros para os filmes BC_{60/40}, BC_{70/30} e BC_{80/20} (não mostrados) apresentaram comportamento similar aos filmes da Figura 63.

Figura 63 – Espectros na região de infravermelho da (A) celulose de linter e (B) quitosana de partida, assim como os respectivos filmes e (C) biocompósitos (BC_{50/50} e BC_{90/10}).

Ao comparar os espectros da celulose de linter e quitosana antes da dissolução em NaOH/tiouréia e depois da dissolução (Figura 63A e B), pode-se verificar que o sistema de solvente não provocou nenhuma alteração significativa na estrutura das mesmas, ou seja, pode ser considerado como um solvente não derivatizante. Por outro lado, conforme mencionado pode provocar degradação, ou seja, diminuição da massa molar média. A fácil dissolução tanto da celulose como da quitosana em NaOH/tiouréia pode estar relacionada a diminuição da massa molar média dos polímeros neste sistema de solvente.

Em um trabalho realizado paralelamente a este, filmes de celulose de sisal, quitosana e biocompósitos foram obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia. O impacto do solvente na massa molar média dos polímeros foi avaliada antes e após a dissolução no sistema de solvente via cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Os resultados mostraram que a solubilização em NaOH/tiouréia leva a despolimerização das cadeias de celulose e da quitosana, principalmente devido as reações com os ânions hidroxilas (ALMEIDA, 2009).

Os dados do espectro de infravermelho dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos estão resumidos na Tabela 17, com as respectivas possíveis atribuições.

Tabela 17 – Possíveis atribuições de absorção na região do infravermelho para os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos.

Composição filme quitosana/celulose							Possíveis atribuições
100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	0:100	
3432	3434	3434	3439	3442	3434	3368	Deformação axial –OH e –NH
2916	2916	2904	2904	2904	2908	2906	Deformação axial –CH (grupos CH ₂ e CH ₃)
2850	2850	2849	2849	2848	2850	2855	Deformação axial –CH
1654	1650	1648	1646	1640	1634	--	Deformação angular –NH e deformação axial C=O (amida I)
1414	1420	1424	1432	1450	1450	1436	Deformação angular –CH e –OH
1152	1154	1158	1158	1162	1168	1168	Deformação axial C–O
1082	1064	1064	1074	1072	1066	1062	Deformação axial C–O
--	1062	1062	1062	1070	1068	1062	Deformação axial C–O do álcool primário

Analisando o espectro de infravermelho mostrado na Figura 63A juntamente com os dados apresentados na Tabela 17, correspondente ao filme de celulose, verifica-se a presença de uma banda larga e intensa na região de 3368 cm^{-1} que corresponde à banda de absorção da vibração axial do grupo OH, presente nesta macromolécula. Essa banda é característica de qualquer amostra de celulose devido à presença de hidroxilas na sua fórmula estrutural. Verifica-se também a presença de deformação axial da ligação CH na região de 2906 cm^{-1} . Na região de 1062 cm^{-1} ocorre a deformação axial da ligação CO.

A Figura 63B mostra o espectro do filme de quitosana em que se tem a presença de uma banda larga em 3432 cm^{-1} e uma banda mais fraca em aproximadamente 1654 cm^{-1} , que correspondem às vibrações angular do grupo NH. Nesta região pode estar presente também a deformação axial C=O, conhecida como banda de amida I, que pode ser provenientes dos grupos amida presentes na quitosana. Na região de $2916 - 2850\text{ cm}^{-1}$ observa-se a banda de absorção da ligação CH e na região de 1082 cm^{-1} ocorre a deformação axial da ligação CO.

A partir dos espectros de infravermelho apresentados (Figura 63C) pode-se verificar que as bandas características da celulose e da quitosana estão presentes nos filmes de biocompósitos preparados, e as intensidades das bandas variam com sua composição na mistura. Os resultados obtidos para os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos para a espectroscopia de infravermelho estão de acordo com aqueles apresentados na literatura (YIN ET AL., 2006; CAI; KIM, 2008).

5.4.8 Análise térmica

5.4.8.1 Termogravimetria (TG)

Na Figura 64 são apresentadas as curvas TG/DTG para o filme de celulose de linter e quitosana obtidos na forma de filme e após serem pulverizados (forma pó):

Figura 64 - Curvas TG/DTG dos filmes de celulose de linter (A) após pulverizados (forma pó), (B) filme e (C) filmes de quitosana obtido após trituração (forma pó), (D) filme (fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹).

Na Figura 65 são apresentadas as curvas TG/DTG para os filmes de biocompósitos previamente pulverizados. As curvas TG (não mostradas) obtidas para as amostras na forma de filme apresentaram um comportamento similar ao filmes que foram pulverizados.

Figura 65 - Curvas TG/DTG dos filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC_{50/50}, BC_{60/40}, BC_{70/30}, BC_{80/20} e BC_{90/10}) na forma de pó previamente pulverizados (fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹).

A Tabela 18 mostra os dados referentes à decomposição térmica das amostras obtidas via TG. O primeiro estágio, em torno de 100°C, corresponde à perda de água residual. A volatilização da água pode ocorrer em um amplo intervalo de temperatura, devido às fortes ligações hidrogênio que podem ocorrer entre a água e os grupos polares da quitosana e/ou celulose. O segundo estágio corresponde a uma série de reações de decomposições (térmicas e oxidativas), vaporização e eliminação de produtos voláteis.

A temperatura do pico da curva DTG (derivada) é indicada como T_d (Tabela 18), sendo a temperatura na qual a taxa de decomposição atinge um valor máximo.

Tabela 18 - Dados sobre a decomposição térmica das amostras obtidas via TG.

Amostra	Perda de massa 1º estágio (25-110°C) (%)		T _i (°C)		T _f (°C)		Perda de massa 2º estágio (T _i - T _f) (%)		T _d (°C)	
	Pó	Filme	Pó	Filme	Pó	Filme	Pó	Filme	Pó	Filme
Celulose de linter	3,3	--	368,3	--	417,4	--	66,1	--	399	--
Filme de celulose	1,4	3,4	211,3	260,0	397,3	413,0	64,3	56,4	352	363
Quitosana	6,4	--	228,0	--	417,6	--	47,2	--	306	--
Filme de quitosana	2,2	8,0	219,0	262,0	404,1	421,0	46,4	47,1	310	317
BC _{50/50}	0,4	1,6	191,2	221,6	473,2	376,4	63,2	47,4	347	289
BC _{60/40}	0,03	8,2	226,8	248,8	408,4	416,6	57,8	37,4	310	319
BC _{70/30}	0,1	3,2	225,0	267,0	426,6	430,0	54,8	51,2	308	335
BC _{80/20}	1,6	2,8	195,8	231,8	408,4	409,3	52,7	44,2	275	316
BC _{90/10}	0,1	3,4	189,5	222,8	415,7	362,6	53,2	40,0	273	285

Ti e Tf refere-se à temperatura inicial e final de decomposição; Td refere-se à temperatura de decomposição

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que o filme de celulose apresenta a temperatura de decomposição maior quando comparada com os demais filmes. Pode-se observar uma diminuição na temperatura de início de decomposição da celulose e da quitosana, após a dissolução destas em solução aquosa de NaOH/tiouréia e obtenção dos filmes, principalmente para a celulose. Além das modificações que ocorrem em massa molar média, cristalinidade, devido à preparação de filmes, amostras na forma de pó e filme têm diferentes áreas superficiais, o que pode influenciar nos dados TG.

Adicionalmente, os resultados de TG podem também indicar que uma grande quantidade de voláteis foram produzidos durante a decomposição térmica da quitosana, devido à presença de unidade acetiladas neste polissacarídeo. A Figura 66 mostra um gráfico da temperatura de máximo de decomposição versus proporção quitosana/celulose nos filmes de biocompósitos quando previamente pulverizados:

Figura 66 - Temperatura de decomposição (Td) versus proporção quitosana/celulose nos filmes de biocompósitos previamente pulverizados.

A Figura 66 mostra que conforme aumenta a proporção de quitosana, diminui o valor de Td, seguindo uma correlação linear. A maior estabilidade térmica da celulose, com relação à quitosana, parece influir nos filmes preparados a partir de ambas.

5.4.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 67 mostra as curvas DSC para os filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos com diferentes proporções quitosana/celulose (Tabela 2), respectivamente. Importante ressaltar que para as análises de DSC as amostras estavam na forma de filme.

Figura 67 - Curvas DSC dos filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos com diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC_{50/50}, BC_{60/40}, BC_{70/30}, BC_{80/20} e BC_{90/10}) (fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹).

A partir de aproximadamente 225-250°C notam-se em todas as curvas picos decorrentes das reações de decomposição mencionadas previamente,

na análise das curvas TG. Em algumas curvas observam-se picos endotérmicos, referentes à liberação de voláteis como subprodutos do processo de decomposição e em todas as curvas (Figura 67) picos exotérmicos referentes ao processo geral de decomposição. Estes picos aparecem nos intervalos detectados na análise das curvas TG para início e término de decomposição (T_i e T_f , Tabela 18)

No geral, reações de termólise da celulose ocorrem pela clivagem de ligações de ligações glicosídicas, ligações C-H, C-O-C, assim como por desidratação, descarboxilação e descarbonilação. Na curva DSC para o filme de quitosana (Figura 67) observa-se um pico exotérmico próximo a 318°C, que pode ser também observado nas curvas TG/DTG (Figura 64).

Ou e colaboradores (2008) estudaram o processo de decomposição térmica de quitosana em atmosfera de nitrogênio no intervalo de temperatura de 30 a 600°C. As curvas de DSC mostraram que a decomposição térmica da quitosana ocorreu em dois estágios. O primeiro estágio (160-400°C) correspondeu a um pico exotérmico a 278°C e está relacionado à desacetilação da cadeia principal e à quebras das ligações glicosídicas da quitosana. No segundo estágio (400-600°C) outro pico exotérmico ocorreu a 593°C, devido à decomposição total do anel de piranose e de resíduos.

As propriedades térmicas da quitosana dependem de algumas características, como o grau de acetilação, cristalinidade, massa molar média e origem.

As curvas DSC relacionadas ao filmes de biocompósitos (Figura 67) mostram picos exotérmicos que estão relacionados ao processo de decomposição. Observa-se que para os filmes BC_{70/30}, BC_{80/20} e BC_{90/10} o pico exotérmico é mais intenso quando comparados aos filmes BC_{60/40}, BC_{70/30}. Este deslocamento de temperatura de decomposição no pico exotérmico dos filmes de biocompósitos é um indicativo de que as interações entre a quitosana e a celulose influenciam o processo de decomposição destes polissacarídeos.

5.4.8.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A Figura 68 mostra as curvas DMTA (módulo de armazenamento e perda) para os biocompósitos com diferentes proporções de quitosana e celulose de linter. Os filmes de quitosana e celulose de linter não puderam ser analisados, uma vez que estes se apresentaram muito frágeis para esta análise. Este resultado já indica a melhora de propriedades quando os dois materiais estão simultaneamente presentes nos filmes.

Figura 68 - Curvas DMTA dos filmes de biocompósitos com diferentes proporções de quitosana/celulose de linter (BC_{50/50}, BC_{60/40}, BC_{70/30}, BC_{80/20} e BC_{90/10}), (A) módulo de armazenamento e (B) módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4μm, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹).

Para os filmes de biocompósitos com proporção de quitosana/celulose igual a 80/20 e 90/10 tem-se um aumento no módulo de armazenamento após a volatilização de água residual presente no filme, o que torna o

material mais rígido, levando a um aumento no módulo de armazenamento, indicando alta retenção de umidade por parte deste material, mesmo tendo passado por prévia secagem. Este resultado evidencia a alta higroscopicidade da quitosana, presente em maior proporção nestes filmes.

Comparando-se os filmes em que este efeito não está presente de forma acentuada, se observa que uma maior proporção de celulose leva a filmes mais rígidos (BC_{50/50} e BC_{60/40}). Estes filmes também têm maior valor de cristalinidade (Tabela 13) o que contribui para menor absorção de umidade, assim como para maior rigidez.

As curvas referentes ao módulo de perda mostram um único pico, o que pode ser tomado como um indicativo da compatibilidade entre celulose e quitosana. As análises ficaram prejudicadas nos casos em que houve perda de água durante a varredura uma vez que a água tem efeito plastificante.

5.4.9 Resistência à tração

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos para resistência à tração e alongamento dos filmes de biocompósitos (Tabela 2). Os filmes de celulose e quitosana não foram analisados quanto à resistência a tração, devido à alta fragilidade, que inviabilizou a análise.

Tabela 19 – Resistência à tração e alongamento dos filmes de biocompósitos.

Filme	Resistência (MPa)	Alongamento (%)
BC _{50/50}	4,0±1,0	0,76±0,02
BC _{60/40}	8,0±1,0	0,54±0,07
BC _{70/30}	10,4±0,9	1,26±0,09
BC _{80/20}	19,1±0,6	1,35±0,15
BC _{90/10}	23,8±1,3	2,14±0,10

Enquanto o aumento de celulose leva a filmes mais rígidos, conforme mostrado na análise de DMTA (item 5.4.8.3), o aumento de quitosana leva a filmes com maior resistência a tração e porcentagem de alongamento (Tabela 19). Há que se ressaltar que a presença de umidade nos filmes com maior proporção de quitosana leva a efeito plastificante, o que influencia nos resultados de resistência à tração e alongamento.

5.4.10 Biodegradação

Biodegradação pode ser definido como a conversão catalítica microbiana de substratos poliméricos em biogás em condições aeróbicas (dióxido de carbono) e anaeróbicas (metano) em biologicamente ativos (CALIL ET AL., 2006). A busca de novos materiais que provoquem menor impacto ambiental, resistência a degradação biológica deve ser considerada como um aspecto importante. Por exemplo, nos produtos para embalagens, o descarte

no meio ambiente deve ser avaliado uma vez que é fundamental um material que apresente uma maior velocidade de biodegradação neste meio (SAIN; PANTHALPULAKKAL, 2006; MODELLI ET AL., 2004).

Os filmes de biocompósitos obtidos no sistema de solvente NaOH/tiouréia foram submetidos à biodegradação biológica, através em solo simulado.

A Figura 69 mostra os resultados obtidos para a biodegradação dos filmes de biocompósitos com diferentes proporções entre a quitosana e celulose (Tabela 2). Os filmes de celulose de linter e quitosana não foram analisados.

Figura 69 – Biodegradação em solo simulado dos filmes de biocompósitos (BC_{50/50}, BC_{60/40}, BC_{70/30}, BC_{80/20} e BC_{90/10}).

Analisando-se as curvas obtidas (Figura 69) para os filmes de biocompósitos, pode-se observar que o filme BC_{60/40} apresenta maior biodegradabilidade em relação ao demais filmes. Em princípio, este comportamento pode ser consequência da presença de uma maior superfície acessível, isto é, uma maior porcentagem de regiões não cristalinas.

No entanto, o filme BC_{60/40} apresenta o maior valor de índice de cristalinidade (I_c 77%, Tabela 13) dentre os filmes de biocompósitos, ou seja, uma maior proporção de regiões cristalinas. Esperava-se que o filme com menor índice de cristalinidade, o filme BC_{70/30} (I_c 59%, Tabela 13) apresentasse a maior velocidade de biodegradação. Porém, com exceção do filme BC_{60/40}, pode-se observar que conforme se aumenta o valor de índice de cristalinidade dos filmes (Tabela 13), se tem uma diminuição na velocidade de biodegradação.

5.5 Filmes de acetato de celulose, celulose de linter mercerizada e biocompósitos (acetato de celulose/celulose) obtidos a partir de soluções em LiCl/DMAc

Este sistema de solvente foi escolhido devido ao fato de dissolver tanto a celulose como seus acetatos, assim como pelo fato de cadeias de celulose se agregarem neste sistema de solvente conforme discutido na análise de medidas viscosimétricas destas soluções. Estes agregados formados em solução, podem gerar um comportamento como reforço, neste caso de matrizes de acetatos.

5.5.1 Difração de raios X

Os índices de cristalinidade foram calculados utilizando-se a equação descrita por Buschle-Diller e Zeronian (1992) (equação 10), já discutida

anteriormente. Nos difratogramas de raios X pode-se observar as intensidades máximas de difração (plano 002), atribuída às regiões cristalinas da amostra, $I_{\text{máx}}$ ($2\theta \approx 22-23^\circ$), e a intensidade mínima, atribuída as regiões não cristalinas, I_{min} ($2\theta \approx 18-19^\circ$), utilizadas nos cálculos do I_c .

A Figura 70 apresenta os difratogramas para o linter mercerizado e o filme de linter mercerizado:

Figura 70 - Difratogramas de raios X do linter mercerizado e filme de linter mercerizado.

Ao observar os difratogramas da Figura 70 pode-se notar que o difratograma para o filme de linter mercerizado exibe uma diminuição na intensidade das regiões cristalinas quando comparado ao difratograma do linter mercerizado.

A Figura 71 apresenta os difratogramas dos acetatos de celulose com GS 0,8 e 2,9, assim como os filmes de acetatos de celulose e biocompósitos com 10% de celulose obtidos a partir dos acetatos de origem (Tabela 4). Os difratogramas (não mostrados) obtidos para as demais amostras apresentaram comportamento similar.

Figura 71 - Difratogramas dos acetatos de celulose com GS 0,8 e 2,9, assim como os filmes de acetatos de celulose e biocompósitos com 10% de celulose obtidos a partir do acetato de origem.

A Tabela 20 mostra os índices de cristalinidades obtidos para os filmes de acetato de celulose, biocompósitos e linter mercerizado, aplicando a Equação 10 (Experimental).

Tabela 20 - Índices de cristalinidade (I_c) para os acetatos de celulose e seus respectivos filmes.

Amostra	I_c (%)*	I_c filmes (%)				
		Celulose	Acetato	BC _{5%}	BC _{10%}	BC _{15%}
Celulose de linter	79	63	--	--	--	--
Acetato GS 0,8	67	--	56	60	55	59
Acetato GS 1,5	54	--	52	56	52	56
Acetato GS 2,1	66	--	51	37	41	47
Acetato GS 2,9	48	--	48	38	38	38

* correspondem às amostras de partida

Os resultados da Tabela 20 mostram que a solubilização da celulose (I_c 79 %) no sistema de solvente LiCl/DMAc, e posterior obtenção de filme (I_c 63 %), levou à uma diminuição na proporção de regiões cristalinas. A acetilação das cadeias levou a produtos com menor cristalinidade, já que todos os acetatos apresentaram menor I_c que a celulose de linter.

A preparação de filmes a partir dos acetatos, com exceção de GS 2,9, levou também a certa diminuição na cristalinidade. Observa-se também que a presença da celulose nos filmes obtidos a partir dos acetatos com GS igual a 2,1 e 2,9 levou a uma diminuição significativa no índice de cristalinidade, indicando que a mistura de cadeias de celulose, independente da porcentagem de celulose adicionada, às de acetato de celulose, dificulta o arranjo destas cadeias, sugerindo que a dispersão de cadeias de celulose nas de acetato ocorre em nível molecular, ou seja, a presença de domínios só de

cadeias de celulose não estaria ocorrendo em extensão considerável para estes filmes em que a matriz corresponde a acetatos com GS 2,1 e 2,9.

Isto poderia ser explicado pela preponderância de grupos acetato nestas cadeias, mais volumosos que os grupos hidroxilas, o que poderia facilitar interações acetato/celulose, comparativamente a acetato/acetato.

5.5.2 Absorção atômica de lítio

Os filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósitos, assim como a celulose e acetatos de partida foram analisados via absorção atômica, a fim de verificar o eventual teor de lítio residual, proveniente do cloreto de lítio utilizado na preparação dos filmes. Na Tabela 21 constam os teores de lítio das amostras analisadas:

Tabela 21 - Absorção atômica de lítio para filmes de linter mercerizado, acetatos de celulose, biocompósitos e celulose e acetatos de partida.

Amostra	Teor de Lítio (%)	Filmes - Teor de Lítio (%)				
		Celulose	Acetato	BC _{5%}	BC _{10%}	BC _{15%}
Celulose de linter	0,0±0,0	0,0±0,0	--	--	--	--
Acetato GS 0,8	0,72±0,01	--	0,10±0,03	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
Acetato GS 1,5	0,52±0,01	--	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
Acetato GS 2,1	0,65±0,01	--	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0
Acetato GS 2,9	0,41±0,01	--	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0

Os resultados mostrados na Tabela 21 indicam que a obtenção de acetatos de celulose a partir do sistema de solvente LiCl/DMAc deixa resíduo nos filmes, apesar destes serem exaustivamente lavados em metanol. No entanto, a obtenção de filmes de celulose de linter, acetatos de celulose e biocompósitos, com exceção do filme de acetato com GS 0,8 a partir do sistema de solvente LiCl/DMAc, não leva a resíduo de lítio nos filmes, indicando que o processo de lavagem dos filmes é capaz de eliminar o sal contido no sistema de solvente utilizado. Importante ressaltar que após preparação dos filmes, exaustivas lavagens com água destilada foram realizadas e ao final utilizou-se um condutivímetro para verificar se o lítio havia sido totalmente eliminado.

5.5.3 Análise elementar

Realizou-se a análise elementar de nitrogênio (N) dos filmes de acetato de celulose, biocompósitos e celulose de linter, para verificar se existe resíduo de dimetilacetamida. Os acetatos de celulose de partida e a celulose de linter também foram analisados via análise elementar. Apenas alguns acetatos, filmes e biocompósitos foram analisados por esta técnica. A Tabela 22 mostra a porcentagem de nitrogênio (N) nos filmes analisados.

Tabela 22 - Porcentagem de nitrogênio (N) nos filmes analisados por análise elementar e acetatos de celulose e celulose de linter de partida.

Amostra	N %	Filmes - N %				
		Celulose	Acetato	BC _{5%}	BC _{10%}	BC _{15%}
Celulose de linter	0,14	0,19	--	--	--	--
Acetato GS 1,5	1,19	--	0,18	0,09	0,16	0,04
Acetato GS 2,1	0,35	--	0,17	0,04	0,12	0,02

Pelos resultados obtidos por análise elementar, pode-se afirmar que a presença de solvente nos filmes de acetatos, solubilizados em LiCl/DMAc, é pequena, com exceção para o acetato do GS 1,5, que tem maior porcentagem de N (%N=1,19). Para as demais amostras, observa-se uma pequena porcentagem de N. Deve-se ressaltar que os acetatos foram sintetizados no sistema de solvente LiCl/DMAc, o que justifica a presença de pequena porcentagem de nitrogênio já nos acetatos de partida, que deram origem aos filmes. Estes resultados, aliado ao ponto de ebulição de DMAc, indicam que as perdas de massa observadas nas curvas TG (no primeiro estágio de decomposição, discutidas posteriormente) devem corresponder principalmente a umidade e não a DMAc.

5.5.4 Determinação da massa molar média (Cromatografia de Exclusão por Tamanho)

A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada a fim de avaliar soluções preparadas a partir de acetatos de celulose e biocompósitos (redissolvidos) quanto à massa molar média. Deve-se considerar que os valores obtidos de massa molar média são relativos ao padrão de calibração utilizado (Pullulan). Portanto, estas massas devem ser avaliadas de forma comparativa para os diferentes acetatos, mas não consideradas como um valor absoluto de massa molar.

Celulose foi adicionada ao acetato de celulose, na mesma proporção em que o respectivo filme foi preparado, a fim de avaliar se as interações entre as cadeias de acetato/celulose seriam similares às que poderiam ocorrer entre acetato/celulose, após dissolução do filme, o que poderia ser indicado por deslocamentos das curvas, já que estas interações levam a agregados e, portanto, aumento na massa molar média. Adicionalmente, esta análise poderia indicar se o processo de preparação de filmes gera degradação parcial das cadeias. A importância desta caracterização consiste na verificação das interações acetato/celulose e celulose/celulose no sistema de solvente LiCl/DMAc uma vez que o objetivo é a preparação de filmes de acetatos de celulose reforçados com celulose, a partir dos agregados de cadeias de celulose formados em solução.

A Figura 72 mostra os cromatogramas das soluções de amostras de acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e

soluções de amostras de acetato de celulose após a preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 0,8.

Figura 72 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 0,8.

A Figura 72 mostra que a adição de celulose à solução de acetato de celulose (antes da preparação do filme), causa um alargamento significativo na curva, provavelmente devido a agregação entre as cadeias (acetato/acetato, acetato/celulose, celulose/celulose). Comparando as duas curvas de acetatos (antes e após preparação do filme), se observa um pico de baixa intensidade, referente a agregados, melhor definido para o acetato após preparação de filmes, indicativo de agregação. Isto sugere que a forte interação existente entre as cadeias quando na forma de filmes, é mantida por pequena fração, após dissolução em LiCl/DMAc, visando preparo de soluções para SEC.

A Tabela 23 mostra os resultados da análise por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato de celulose após a preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 0,8:

Tabela 23 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 0,8.

Amostra	Pico 1			Pico 2		
	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Ac. cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,1	2600	24500	9,4
Ac.cel+10%cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,3	29000	48250	1,7
Ac.cel+15%cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,3	4650	30700	6,6
Ac. cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,8	7400	22300	3,0
Ac.cel+5%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,8	10800	34800	3,2
Ac.cel+10%cel	>10 ⁶	>10 ⁶	1,6	8000	27800	3,4
Ac.cel+15%cel	>10 ⁶	>10 ⁶	2,0	3750	32600	8,7

A Figura 73 mostra os cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato de celulose após a preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 1,5:

Figura 73 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 1,5.

Para estas amostras, a adição de celulose à solução de acetato (antes da preparação de filme) não leva ao alargamento observado para GS 0,8. Este acetato, por ter o menor GS, tem o maior número de hidroxilas disponíveis, o que pode facilitar agregação entre cadeias (acetato/acetato, acetato/celulose). No entanto, as curvas referentes as amostras após preparação de filme, mostram um maior alargamento quando celulose está presente (Figura 73).

A Tabela 24 mostra os resultados da análise por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato de celulose após a preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 1,5:

Tabela 24 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 1,5.

Amostra	Pico 1			Pico 2		
	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Ac. cel (pó)	$>10^6$	$>10^6$	1,4	18400	54000	2,9
Ac.cel+10%cel (pó)	$>10^6$	$>10^6$	1,2	16800	92600	5,5
Ac.cel+15%cel	$>10^6$	$>10^6$	1,3	9500	67500	7,1
Ac. cel (filme)	$>10^6$	$>10^6$	1,6	11700	30140	2,5
Ac.cel+5%cel (filme)	$>10^6$	$>10^6$	1,9	19900	53500	2,7
Ac.cel+10%cel	$>10^6$	$>10^6$	1,5	7700	31700	4,1
Ac.cel+15%cel	$>10^6$	$>10^6$	2,0	3100	20200	6,5

A Figura 74 mostra os cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato de celulose após a preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 2,1:

Figura 74 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 2,1.

Para esta amostra, a presença de celulose leva a alterações mais significativas na distribuição de massa molar para a solução preparada a partir de pó, em que a presença deste polissacarídeo, acrescentada às interações acetato/celulose, leva a um deslocamento no sentido de maior massa molar.

Conforme já mencionado, para este GS, em que predominam grupos acetato, as interações acetato/celulose envolvendo os grupos –OH, podem ser favorecidos. A Tabela 25 mostra os resultados da análise por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato de celulose após preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 2,1:

Tabela 25 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 2,1.

Amostra	Pico 1			Pico 2		
	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Ac.cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,1	3500	26600	7,6
Ac.cel+10%cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,3	12600	55300	4,4
Ac.cel+15%cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,3	9500	67500	7,1
Ac.cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,5	13200	33630	2,5
Ac.cel+5%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,4	11200	47400	4,2
Ac.cel+10%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,5	11700	32150	2,7
Ac.cel+15%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,2	23600	103600	4,4

A Figura 75 mostra os cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato de celulose após preparação do filme (com e sem celulose, redissolvido) para GS 2,9:

Figura 75 - Cromatogramas para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), amostras de filmes (redissolvidos) de acetato de celulose (com e sem celulose) para GS 2,9.

Estes cromatogramas correspondem a soluções que têm sempre presente acetato praticamente totalmente substituído, ou seja, sem hidroxila livre. Aparentemente, isto faz com que na fração de menor massa molar média (pico 2, Figura 75) a presença de celulose provoque menos deslocamentos nos picos, comparativamente às amostras prévias.

A Tabela 26 mostra os resultados da análise por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) para o acetato de celulose antes da preparação do filme (com e sem celulose), e soluções de amostras de filmes de acetato

de celulose após a preparação do filme (com e sem celulose, dissolvidos) para GS 2,9:

Tabela 26 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para GS 2,9.

Amostra	Pico 1			Pico 2		
	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Ac.cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,3	24300	112000	4,6
Ac.cel+10%cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,1	24000	83900	3,5
Ac.cel+15%cel (pó)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,2	25300	98000	3,9
Ac.cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,5	13200	33600	2,5
Ac.cel+5%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,2	12600	79400	6,3
Ac.cel+10%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	1,4	14500	50300	3,4
Ac.cel+15%cel (filme)	>10 ⁶	>10 ⁶	2,0	18300	68300	3,7

Em linhas gerais, como se pode observar nas Tabela 23 a Tabela 26 e Figura 72 a Figura 75, as amostras obtidas após a dissolução dos filmes com e sem celulose, apresentam um primeiro pico de massa >10⁶ g.mol⁻¹, que provavelmente deve corresponder a agregados gerados a partir de cadeias de acetato de celulose ou acetato de celulose/celulose, que podem não ter sido desfeitos pela dissolução dos filmes no sistema de solvente LiCl/DMAc. Destaca-se aqui a importância de relatar resultados de SEC considerando cada fração individualmente, e não a média referente ao intervalo todo de eluição.

A Figura 76 mostra o cromatograma para o linter mercerizado (pó) e o filme (redissolvido) de linter mercerizado:

Figura 76 - Cromatogramas para o linter mercerizado (pó) e o filme (redissolvidos) de linter mercerizado.

A Tabela 27 mostra os resultados da análise por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) para o linter mercerizado (pó) e filme de linter mercerizado (redissolvido):

Tabela 27 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) para o linter mercerizado e o filme de linter mercerizado.

Amostra	Pico		
	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Linter (pó)	39700	147000	3,7
Linter (filme)	26900	123500	4,6

Nestas curvas, o pico alargado engloba as cadeias agregadas. A amostra obtida após redissolução do filme gerou um pico mais alargado, indicando distribuição mais longa de massa molar média. Estes cromatogramas, assim como os demais previamente discutidos, não mostram degradação das cadeias devido ao processo de preparação de filmes.

5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura, avaliou-se a morfologia da superfície e do corte transversal dos filmes de acetato de celulose, linter mercerizado e biocompósitos. A Figura 77 mostra as imagens da superfície do filme de linter mercerizado:

Figura 77 - Imagens da superfície do filme linter mercerizado (ampliações 1.000 e 5.000X).

As imagens de MEV da superfície do filme de celulose mostraram estruturas que sugerem fibras de celulose na superfície do filme, indicando

que a celulose não foi completamente dissolvida no sistema de solvente, ou que rearranjos ocorridos após eliminação do solvente levaram à formação de estruturas fibrosas.

A Figura 78 mostra as imagens da superfície dos filmes de acetato de celulose e os filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes porcentagens de celulose (Tabela 4).

A partir das imagens de MEV (Figura 78) dos filmes de linter mercerizado, acetatos de celulose e biocompósitos pode-se constatar diferenças entre as superfícies dos filmes. As imagens da superfície dos filmes de biocompósito mostraram-se em alguns casos diferentes das imagens obtidas para os filmes de acetato que não continham celulose.

As superfícies dos filmes obtidos a partir dos acetatos com GS 0,8, 1,5 e 2,1 assim como dos respectivos biocompósitos com 5% de linter mercerizado mostraram-se mais lisas quando comparadas com as demais superfícies. Para o filme de acetato de celulose obtido a partir do acetato com 2,9 se observa estruturas globulares na superfície do filme, e com o aumento da porcentagem de linter mercerizado, constata-se uma intensificação dessas estruturas.

Estas estruturas também podem ser observadas para o filme de biocompósito obtido a partir de acetato com GS 2,1 com 15% de linter mercerizado. Para os filmes de biocompósitos com 10 e 15% de linter mercerizado obtidos a partir de acetatos com GS 0,8 e 1,5 pode-se notar a presença de estruturas supramoleculares que sugerem fibras de celulose na superfície dos filmes.

Figura 78 - Imagens da superfície dos filmes de acetato de celulose e biocompósitos com as respectivas porcentagens de celulose indicadas, (A) GS 0,8,(B) GS 1,5,(C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (ampliação de 10.000X).

Observa-se que as microesferas aparecem preferencialmente nos acetatos de celulose com maior grau de substituição, podendo ser uma consequência de diferentes arranjos que acontecem em nível molecular, devido à maior porcentagem de grupos acetatos. Microesferas de acetatos de celulose normalmente são obtidos a partir de suspensões usando aplicações como em liberação controlada de drogas. Neste trabalho, mostra-se a formação destas estruturas em filmes.

A superfície do filme obtido a partir de GS 0,8 se mostra mais homogênea. Estas imagens podem indicar que um acetato com GS menor, portanto com maior número de hidroxilas livres para participar de ligações hidrogênio em nível molecular, favorecem a obtenção de filmes mais homogêneos. Pode-se constatar também que estruturas fibrosas não foram encontradas na superfície dos filmes de acetato, o que indica que a celulose foi completamente dissolvida no sistema de solvente LiCl/DMAc, previamente à preparação dos filmes. Isto pode estar indicando que a celulose está atuando como um reforço em escala nanométrica para os filmes de acetato de celulose, atingindo um dos objetivos do presente projeto.

A Figura 79 mostra a imagem do corte transversal do filme de linter mercerizado:

Figura 79 - Imagens do corte transversal do filme de linter mercerizado (ampliações 1.000 e 5.000X).

Novamente, através das imagens do corte transversal do filme de linter mercerizado, podem-se constatar estruturas que sugerem fibras. A Figura 80 mostra as imagens da superfície dos filmes de acetato de celulose e os filmes de biocompósitos obtidos a partir de diferentes porcentagens de celulose (Tabela 4).

Figura 80 - Imagens do corte transversal dos filmes de acetato de celulose e biocompósitos com as respectivas porcentagens de celulose indicadas, (A) GS 0,8 (B) GS 1,5,(C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (ampliação 10.000X).

Pode-se observar que praticamente todos os filmes apresentaram rugosidade no corte transversal, embora aquele obtido a partir do acetato com GS 0,8 pareça mais homogêneo. As imagens do corte transversal dos filmes de biocompósitos apresentaram também rugosidade.

Da mesma maneira observado para a superfície dos biocompósitos, pode-se observar que os biocompósitos com 10 e 15% de linter mercerizado obtidos a partir de acetatos com GS 2,1 e 2,9 apresentam modificações na morfologia dos filmes, comparativamente aos filmes de acetatos. As mesmas estruturas globulares observadas na superfície deste filmes são mostradas nas imagens do corte transversal dos biocompósitos obtidos a partir de acetatos com GS 2,1 e 2,9.

5.5.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através da Microscopia de Força Atômica buscou-se avaliar a morfologia dos filmes de acetatos de celulose e biocompósitos com diferentes porcentagens de celulose. O filme de celulose não pode ser analisado por esta técnica devido a sua superfície irregular.

A Figura 81 mostra as imagens de AFM para os filmes de acetatos de celulose ($FAC_{0,8}$, $FAC_{1,5}$, $FAC_{2,1}$ e $FAC_{2,9}$) com os respectivos valores de rugosidade média quadrática (RMS):

Figura 81 – Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) para os filmes (A) $\text{FAC}_{0,8}$, (B) $\text{FAC}_{1,5}$, (C) $\text{FAC}_{2,1}$ e (D) $\text{FAC}_{2,9}$ com os respectivos valores de RMS.

Observando-se as imagens de AFM (Figura 81) para os filmes provenientes de acetatos de celulose com diferentes GS nota-se que a superfície do filme $FAC_{0,8}$ se mostra mais homogênea quando comparado a as demais superfícies dos filmes, conforme já observado nas imagens de MEV (Figura 78).

Comparando-se os valores de rugosidade média, observa-se que o filmes $FAC_{2,1}$ e $FAC_{2,9}$ são o significativamente mais rugosos que os outros filmes de acetatos de celulose, provavelmente devido à tendência frente à formação de microesferas principalmente para o filme $FAC_{2,9}$. A espessura dos filmes também foi superior que a dos outros acetatos.

A Figura 82 mostra as imagens de AFM para os filmes de biocompósitos com 5% de celulose ($BC_{0,8/5\%}$, $BC_{1,5/5\%}$ e $BC_{2,9/5\%}$) com os respectivos valores de rugosidade média quadrática (RMS). O filme de $BC_{2,1/5\%}$ não pode ser analisado por esta técnica devido a sua superfície irregular.

Figura 82 - Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) para os filmes (A) $BC_{0,8/5\%}$, (B) $BC_{1,5/5\%}$ e (C) $BC_{2,9/5\%}$ com os respectivos valores de RMS.

Novamente, observa-se nas imagens de AFM que o filme $BC_{0,8/5\%}$ (menor rugosidade média e espessura) obtido a partir do acetato de celulose com menor GS, apresenta uma superfície mais homogênea que os filmes $BC_{1,5/5\%}$ e $BC_{2,9/5\%}$, informação também obtida pelas imagens de MEV (Figura 78). Os valores obtidos de rugosidade para o filme de biocompósito com a menor porcentagem de celulose (GS 0,8 e 5%) utilizada no presente trabalho, mostra que a presença de celulose de linter leva a uma diminuição da rugosidade média no filme $BC_{0,8/5\%}$ (RMS=17,6 nm) quando comparado ao filme $FAC_{0,8}$ (RMS=41 nm).

A Figura 83 mostra as imagens de AFM para os filmes de biocompósitos com 10% de celulose ($BC_{2,1/10\%}$ e $BC_{2,9/10\%}$) com os respectivos valores de rugosidade média quadrática (RMS). Os filmes $BC_{0,8/10\%}$ e $BC_{1,5/10\%}$ não puderam ser analisados por esta técnica devido a superfície irregular.

Figura 83 - Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (5x5 μm²) para os filmes (A) BC_{2,1/10%} e (B) BC_{2,9/10%} com os respectivos valores de RMS.

Quando compara-se o valor de rugosidade destes filmes, verifica-se que o filme obtido a partir do acetato com maior GS (BC_{2,9/10%}) possui uma rugosidade média alta, assim como maior espessura.

A Figura 84 mostra as imagens de AFM para os filmes de biocompósitos com 15% de celulose (BC_{1,5/15%} e BC_{2,9/15%}) com os respectivos valores de rugosidade média quadrática (RMS). Os filmes BC_{0,8/15%} e BC_{2,1/15%} não puderam ser analisados por esta técnica devido a superfície irregular.

Figura 84 - Imagens topográficas em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de AFM (5x5 μm²) para os filmes (A) BC_{1,5/15%} e (B) BC_{2,9/15%} com os respectivos valores de RMS.

Novamente, o filme preparado a partir do acetato mais substituído (GS 2,9) apresenta maior rugosidade média e espessura. Ao se comparar os valores de rugosidade entre os filmes de acetato de celulose e biocompósitos com 5 e 15% de celulose observa-se que a presença de celulose levou a um aumento no valor da rugosidade dos filmes. Este efeito pode ser notado no maior valor de rugosidade média do filme BC_{2,9/15%} (RMS = 1,03 μm) dentre os filmes analisados, sendo que este é o filme de biocompósito obtido a partir de um acetato de celulose com maior grau de substituição (GS 2,9) e

também com a maior porcentagem de celulose (15% de celulose) presente nos filmes.

A Tabela 28 mostra os valores obtidos para a rugosidade média quadrática (RMS) e espessura dos filmes analisados:

Tabela 28 – Valores de rugosidade média quadrática (RMS) e espessura dos filmes analisados.

Acetato	RMS (μm)				Espessura (μm)			
	FAc	BC _{5%}	BC _{10%}	BC _{15%}	FAc	BC _{5%}	BC _{10%}	BC _{15%}
GS 0,8	0,041	0,017	--	--	0,34	0,18	--	--
GS 1,5	0,073	0,209	--	0,25	0,41	1,10	--	1,53
GS 2,1	0,35	--	0,017	--	2,20	--	0,86	--
GS 2,9	0,43	0,387	0,26	1,03	2,00	2,20	1,50	5,8

Os valores de rugosidade média (Tabela 28) observa-se que a presença de celulose levou a um aumento no valor de rugosidade média dos filmes. Este efeito pode ser notado claramente para os filmes de biocompósito com 15% de celulose.

5.5.7 Sorção de umidade

Os filmes de linter mercerizado, acetato de celulose e biocompósito com 5% de linter mercerizado foram mantidos à diferentes umidades relativas produzidas por soluções aquosas saturadas com diferentes sais. Os

filmes de biocompósitos com 10 e 15% de celulose não foram analisados por esta técnica. A Tabela 29 mostra os valores obtidos para cada filme estudado:

Tabela 29 - Sorção de umidade dos filmes à diferentes umidades relativas.

Filme	LiCl (12%)	CH₃COOK (23%)	MgCl₂ (33%)	K₂CO₃ (43%)	NaCl (75%)	KCl (85%)
Celulose	2,0	5,5	4,6	11,3	21,6	16,8
Ac _{0,8}	1,7	0,0	9,0	7,7	10,2	10,3
Ac _{1,5}	1,4	2,6	6,0	3,2	15,0	14,0
Ac _{2,1}	0,0	0,0	2,3	4,0	31,2	9,2
Ac _{2,9}	2,7	6,0	11,3	7,8	15,0	16,2
BC _{0,8/5%}	2,4	2,0	6,8	2,8	8,6	15,4
BC _{1,5/5%}	0,6	0,0	2,9	2,0	7,0	8,0
BC _{2,1/5%}	0,0	0,0	1,8	2,4	6,3	7,3
BC _{2,9/5%}	1,7	3,7	4,8	6,2	6,3	8,3

A Figura 85 mostra a sorção de umidade dos filmes analisados a diferentes umidades relativas:

Figura 85 – Sorção de umidade dos filmes de linter mercerizado, acetatos de celulose (FAC) e biocompósitos (BC) com 5% de linter mercerizado versus umidade relativa.

No geral, os resultados obtidos, com algumas exceções, são compatíveis com o esperado, ou seja, aumento de sorção de umidade, conforme aumenta a umidade relativa. Pode-se observar na Figura 85 que a sorção do filme de linter mercerizado aumenta com o aumento da umidade relativa, indicando a alta higroscopicidade que a celulose possui. Exceto para o biocompósito obtido a partir do acetato com GS igual a 0,8 para uma

umidade relativa de 43%, os filmes de biocompósitos apresentaram um aumento no valor de sorção de acordo com o aumento da porcentagem da umidade relativa.

Os filmes de biocompósitos obtidos a partir de acetatos com GS 0,8 e 1,5 (com ou sem celulose) apresentaram os maiores valores de sorção para as umidades relativas de 75 e 85%. Este comportamento provavelmente é devido a interação entre os grupos hidroxilas presentes em maior proporção nestes acetatos e a água, assim como as interações com água envolvendo os grupos hidroxilas provenientes da celulose adicionada ao filme de biocompósito.

Para aplicações em que a barreira à absorção de umidade é importante, os filmes preparados a partir de acetatos com maior GS seria mais adequados.

5.5.8 Solvatocromismo

A quantificação das propriedades de superfície de um filme é um fator importante para o entendimento de propriedade e aplicabilidade do mesmo. A aplicação de sondas solvatocrômicas apresenta diversas vantagens, como, as medidas requisitarem pequenas quantidades de amostras para serem analisadas; os resultados são reprodutíveis (**SPANGE ET AL., 2005**).

A partir dos valores de λ_{max} (Equação 9) das sondas e equações conhecidas (**LAGALANTE ET AL., 2000**) calculou-se as seguintes propriedades

de superfície para cada filme: acidez (α) relacionada aos prótons do grupo hidroxila; basicidade (β) relacionada aos átomos de oxigênio presentes na estrutura; dipolaridade/polarizabilidade, π^* ; e polaridade empírica, $E_T(30)$. Estes dois últimos parâmetros são relacionados à polaridade da estrutura celulósica como um todo. A Figura 86 ilustra de maneira representativa os sítios relacionados aos parâmetros α e β . Os parâmetros π^* e E_{T30} não são relacionados a sítios específicos.

Figura 86 – Representação esquemática dos sítios relacionados aos parâmetros α e β (PAUL ET AL., 2008).

A Figura 87 correlaciona o GS, em filmes reforçados (biocompósito) ou não, com os parâmetros solvatocrômicos calculados. Com exceção do filme preparado a partir de GS 1,5, observou-se que de maneira geral ocorre uma diminuição do valor de α em função de GS dos filmes. Conforme o GS aumenta, diminui o número de grupos hidroxila presentes (cel-O-H), diminuindo, portanto, a possibilidade de a celulose se comportar como doadora de ligação hidrogênio. No entanto, este parâmetro depende também da cristalinidade da amostra, que varia, conforme mostra na Tabela 20.

Figura 87 – Acidez (α), Basicidade (β), Polaridade/Dipolarizabilidade (π^*) e $E_T(30)$ da superfície dos filmes em função do GS dos filmes.

Segundo Fischer e colaboradores (2002), o parâmetro tem maior valor em regiões cristalinas que em não cristalinas. O fator cristalinidade parece estar influenciando também nos biocompósitos, pois o acréscimo de celulose aos acetatos aumenta a disponibilidade de cel-OH, mas, não se observa claramente este efeito nos valores de α .

De qualquer modo, a dependência de α sobre GS concorda com os valores de modelos, em que $\alpha_{\text{ROH}} > \alpha_{\text{RCO}_2\text{R}'}$, ou seja, o parâmetro assume menores valores para grupos ésteres (RCO_2R , no caso $\text{R}'=\text{acetato}$) que para hidroxilas. Os grupos hidroxilas (cel-O-H) têm maior afinidade para receber ligação hidrogênio que os grupos acetatos (cel-O-COCH₃), o que concorda com os valores de β (basicidade) dos referidos modelos.

O parâmetro π^* (dipolaridade/polarizabilidade) aumenta conforme aumenta o grau de substituição, como resultado da introdução do grupo COCH₃. É possível que a alta polaridade do grupo carbonila intensifique as interações dipolares, comparativamente à hidroxila. Com exceção para o filme de acetato preparado a partir de um GS 0,8, observa-se que os demais filmes de acetatos e biocompósitos, independente da porcentagem de linter mercerizado presente, apresentam $E_T(30)$ maior que aquele do filme da celulose pura, evidenciando a maior polaridade do filme, devido à presença de grupos éster.

5.5.9 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A Figura 88 mostra o espectro de infravermelho do filme de linter mercerizado, filme de acetato de celulose e biocompósitos obtidos a partir do acetato com GS 2,9. No caso dos filmes de biocompósitos, através dos espectros de infravermelho pode-se avaliar a influência de diferentes porcentagens de celulose adicionada e o GS do acetato de partida. Os espectros (não mostrados) para os demais filmes apresentaram o mesmo padrão, variando apenas a intensidade de algumas bandas conforme a variação de GS.

Figura 88 – Espectros na região do infravermelho dos filmes de (A) linter mercerizado, (B) $Ac_{2,9}$, (C) $FAc_{2,9}$, (D) $BC_{2,9/5\%}$, (E) $BC_{2,9/10\%}$ e (F) $BC_{2,9/10\%}$.

Nos espectros de infravermelho apresentados na Figura 88 pode-se observar, em alguns espectros de forma mais intensa, uma banda intensa na região de 3500 cm^{-1} , proveniente da deformação axial da ligação --OH presente em todas as amostras analisadas. Na região de 1750 cm^{-1} pode-se observar em todos os espectros, exceto para o filme de linter mercerizado, uma banda nessa região devido à deformação axial da ligação C=O característica dos acetatos de celulose. A razão entre esta banda e sua vizinha (em torno de 1630 cm^{-1}), diminui conforme aumenta a proporção de celulose no filme.

5.5.10 Análise Térmica

5.5.10.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é um processo contínuo que envolve medidas da variação de massa da amostra com o aumento da temperatura de acordo com o programa de aquecimento estabelecido. Este método pode ser usado para caracterizar qualquer material que exiba uma mudança na massa com aquecimento e detectar as mudanças de fases como decomposição e oxidação. Portanto através de medidas termogravimétricas, pretende-se compreender a decomposição térmica dos filmes de acetatos de celulose, biocompósitos e celulose de linter. Os resultados de TG dependem de diversos fatores, como por exemplo, geometria de amostra, quantidade de

massa analisada, atmosfera de análise e razão de aquecimento (GEORGE ET AL., 2005).

Na Figura 89 são apresentadas as curvas DTG para o linter mercerizado, acetatos de celulose com diferentes graus de substituição assim como os filmes de acetatos e biocompósitos com diferentes porcentagens de celulose.

Figura 89 - Curvas DTG do linter mercerizado, acetato de celulose (Ac), filme de acetato de celulose (FAc) e biocompósitos (BC) com diferentes porcentagens de celulose, (A) GS 0,8; (B) GS 1,5; (C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (fluxo de N_2 de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

A Figura 90 mostra as curvas DTG do linter mercerizado e do filme do linter mercerizado:

Figura 90 - Curvas DTG do linter mercerizado e filme de linter mercerizado (fluxo de N_2 de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

Observa-se que nos filmes de acetato de celulose e biocompósitos, ocorre perda de massa desde o início da varredura, sugerindo volatilização de umidade. O solvente utilizado na preparação dos filmes (DMAc) tem ponto de ebulição de 165°C , sendo esperado que, se presente, sua volatilização ocorra a temperatura mais elevada que da água.

Um comportamento similar é observado em algumas curvas DTG mostradas anteriormente, sendo acentuado para o filme de biocompósito obtido a partir do GS 2,9 (Figura 89D). Este resultado pode indicar que para este filme, as interações celulose/acetato não foram tão intensas, provavelmente devido ao fato que praticamente não existem hidroxilas livres no acetato, sendo possível somente interações entre $\text{cel-OH/acetatoCOOCH}_3$,

e não cel-OH/acetato-OH. Assim, a partir dos sítios das cadeias de acetato e de celulose estariam mais disponíveis para interação com água.

De acordo com as curvas termogravimétricas dos filmes analisados (Figura 89 e Figura 90), a perda de massa ocorre em dois estágios. O primeiro, entre 25 e cerca de 110°C, atribuído à perda de umidade adsorvida (ou absorvida), conforme já mencionado e corresponde ao fenômeno de desidratação física. O segundo estágio corresponde a uma série de reações de decomposições (térmicas e oxidativas), vaporização e eliminação de produtos voláteis.

A Tabela 30 mostra os dados obtidos via TG. A temperatura do pico da curva DTG (derivada) é indicada como Td (Tabela 30), sendo a temperatura na qual a taxa de decomposição atinge um valor máximo.

Tabela 30 - Dados sobre estabilidade térmica dos filmes obtidos via TG.

Amostra	Td (°C)*	Td filmes (°C)				
		Celulose	FAc	BC _{5%}	BC _{10%}	BC _{15%}
Celulose de linter	379	366	--	--	--	--
Acetato GS 0,8	305	--	359	365	360	371
Acetato GS 1,5	306	--	361	387	374	370
Acetato GS 2,1	330	--	359	386	396	407
Acetato GS 2,9	333	--	397	340	395	406

* correspondem aos acetatos usados para preparar os filmes (veja Tabela 3)

Os resultados da Tabela 30 mostram que a introdução de grupos acetatos nas cadeias de celulose diminuem a estabilidade térmica conforme verificado anteriormente na caracterização dos acetatos de celulose usados na preparação destes filmes (item 5.2.3.1), já que todos os acetatos têm Td (temperatura máxima de decomposição) menor que a da celulose.

Observa-se que os filmes de acetato têm Td maior que a do acetato a partir do qual foram preparados. Quando a celulose está presente, a Td é maior que a do filme de acetato sem celulose, exceto para o biocompósito com 5% de celulose obtido a partir de um acetato com GS 2,9. Este resultado pode indicar que as fortes interações existentes nos filmes podem aumentar consideravelmente a energia necessária para decomposição térmica. Adicionalmente, deve ser considerado que amostras na forma de pó e filme possuem áreas superficiais diferentes, o que pode também influenciar nestas medidas.

5.5.10.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da calorimetria exploratória diferencial, avaliou-se o comportamento térmico dos filmes. A Figura 91 mostra as curvas DSC para os acetatos de celulose com diferentes graus de substituição assim como os filmes de acetatos e filme de celulose:

Figura 91 - Curvas DSC dos acetatos de celulose (Ac), filme de acetato de celulose (FAC) e filme de celulose, (A) GS 0,8; (B) GS 1,5; (C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 (fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹).

Observando-se as curvas DSC dos acetatos de celulose e seus respectivos filmes (Figura 91) e o filme de celulose, pode-se verificar picos endotérmicos em torno de 100°C em algumas curvas, devido ao processo de volatilização de água residual. A partir de 225°C nota-se picos decorrentes das reações de decomposição mencionadas previamente na análise das curvas TG.

Em algumas curvas observa-se picos exotérmicos e endotérmicos. Estes últimos estão relacionados à liberação de voláteis como subprodutos do processo de decomposição geral. Comparando-se os picos endotérmicos dos acetatos de celulose observa-se que conforme aumenta o GS dos acetatos se tem um deslocamento da temperatura para menores valores. Este resultado mostra que a introdução dos grupos acetatos diminui a estabilidade térmica comparativamente a celulose.

A Figura 92 mostra as curvas DSC para os filmes de biocompósitos obtidos a partir acetatos de celulose com diferentes graus de substituição:

Figura 92 - Curvas DSC dos filmes de biocompósitos (BC), (A) GS 0,8; (B) GS 1,5; (C) GS 2,1 e (D) GS 2,9 com diferentes porcentagens de celulose (fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹).

As curvas DSC dos filmes de biocompósitos com diferentes porcentagens de celulose (Figura 92) mostram que a introdução de celulose altera a estabilidade térmica dos biocompósitos provenientes de acetatos com GS 2,1 e 2,9 devido a um deslocamento os picos endotérmicos nas curvas. A introdução de celulose nos compósitos com GS 0,8 e 1,5 não alterou de forma significativa a estabilidade destes filmes, independente da porcentagem de celulose presente.

5.5.10.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). O máximo de dissipação de calor por deformação unitária ocorre a uma temperatura em que o módulo de perda (E'') é máximo, a 1 Hz de frequência essa temperatura é próxima à temperatura de transição vítrea (MURAYAMA, 1982).

A Figura 93 mostra as curvas DMTA (módulo de armazenamento e de perda) para os filmes de biocompósitos obtidos a partir do acetato de celulose com GS 0,8 com diferentes porcentagens de celulose. Para o filme de acetato com GS 0,8 não foi possível a obtenção de curvas de DMTA.

Figura 93 - Curvas DMTA dos filmes biocompósitos (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 0,8 com diferentes porcentagens de celulose; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4 μ m, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹).

A Figura 93 mostra as curvas de módulo de armazenamento e de perda em função da temperatura para os filmes de biocompósitos obtidos a partir do acetato de celulose com GS 0,8, com diferentes porcentagens de celulose. Analisando as curvas referentes ao módulo de armazenamento E' (Figura 93), verifica-se que o filme de biocompósito com 5% de linter

mercerizado possui o maior valor de E' , indicando maior rigidez quando comparado aos filmes de biocompósitos com maiores porcentagens de celulose. Esperava-se que o maior módulo de armazenamento fosse para o filme de biocompósito com maior porcentagem de celulose (15% de celulose), uma vez que estes filmes foram obtidos a partir de um acetato de celulose com baixo GS, ou seja, possui um maior número de hidroxilas disponíveis para interagir com as hidroxilas da celulose, tornando assim maior o módulo de armazenamento E' .

Este resultado pode indicar que uma baixa porcentagem de celulose leva a interações preferenciais entre cadeias deste polissacarídeo, gerando estruturas supramoleculares que agem como reforço. A curva E'' é bem larga indicando interações diversificadas no meio, levando a um pico “achatado” entre aproximadamente 110 e 150°C, o que pode ser indicado como intervalo correspondente a T_g (temperatura de transição vítrea do acetato). Para 15% de celulose, se nota um pico melhor definido em torno de 150°C, indicando que a interação com cadeias de celulose tornou a movimentação de segmentos das cadeias de acetatos mais difíceis, deslocando a T_g , comparativamente a 5% de celulose.

A Figura 94 mostra as curvas DMTA (módulo de armazenamento e de perda) para os filmes de acetato e biocompósitos obtidos a partir do acetato de celulose com GS 1,5:

Figura 94 - Curvas DMTA dos filmes de acetato (FAc) e biocompósitos (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 1,5 com diferentes porcentagens de celulose; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4 μ m, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹).

Para os filmes de acetato de celulose e biocompósitos com 5 e 10% de celulose, observa-se que a introdução de linter mercerizado aos filmes não alterou de forma significativa o valor do módulo de armazenamento E' .

Para este filme, com GS maior que o anterior, o alargamento de E'' é observado para 15% de celulose, e também ao valor mais alto de E' é observado para este filme. Isto sugere que para GS 1,5, as cadeias de acetato preferem interagir com as de celulose, devido à menor

disponibilidade de grupos -OH nos acetatos. Isto levaria a uma maior dispersão das cadeias de celulose entre as de acetato, para 5 e 10% de celulose não sendo observado a ação de reforço da celulose. Uma maior proporção de cadeias (15%) permitiu a formação de agregados destas cadeias, surgindo o efeito de reforço.

Nas curvas E'' ($\text{FAC}_{1,5}$; $\text{BC}_{1,5/5\%}$; $\text{BC}_{1,5/10\%}$) se observa um máximo em torno de 225°C e outro (muito claro para $\text{BC}_{1,5/10\%}$) entre 125 e 150°C , o que pode indicar transição (T_g) de cadeias de acetatos interagindo com cadeias de celulose. Na curva correspondente ao filme $\text{BC}_{1,5/15\%}$ esta separação não aparece, podendo-se estimar que a T_g se encontre entre 125 e 175°C . O segundo pico que aparece nas curvas mencionadas podem corresponder a início de fusão da matriz dos filmes, ou seja, dos acetatos. A fusão dos acetatos ocorre em um intervalo de temperatura, como em qualquer polímero semi-cristalino e, nos acetatos, a partir de determinada temperatura pode ser acompanhada por decomposição.

A Figura 95 mostra as curvas DMTA (módulo de armazenamento e de perda) para os filmes de acetato e biocompósitos obtidos a partir do acetato de celulose com GS 2,1. Para o filme de biocompósito com 10% de celulose não foi possível a obtenção de curvas de DMTA.

Figura 95 - Curvas DMTA dos filmes de acetato (FAc) e biocompósitos (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 2,1 com diferentes porcentagens de celulose; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4 μ m, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹).

Para este filme, os dois picos mencionados previamente são mais claros para o BC_{2,1/15%}, que também foi o filme em que o reforço da celulose foi mais evidente, como indicado pelo valor de E'. No entanto, para este acetato de maior GS, comparativamente aos previamente discutidos, não se observou o alargamento em E'' e o efeito de reforço mais significativo, foi consideravelmente menos intenso que nos outros acetatos.

A Figura 96 mostra as curvas DMTA (módulo de armazenamento e de perda) para os filmes de acetato e biocompósitos obtidos a partir do acetato de celulose com GS 2,9. Para os filmes de biocompósitos com 10 e 15% de celulose não foi possível a obtenção de curvas de DMTA.

Figura 96 - Curvas DMTA dos filmes de acetato (FAC) e biocompósito (BC) obtidos a partir do acetato de celulose com GS 2,9; módulo de armazenamento e módulo de perda (frequência 1Hz, amplitude de 4 μ m, pré-carga de 0,25N, razão de aquecimento de 3°C.min⁻¹).

As curvas de DMTA apresentadas na Figura 96 mostram que a presença de celulose nos filmes de biocompósitos com celulose não altera significativamente o módulo de armazenamento E' quando comparado ao filme de acetato de celulose. Estes filmes apresentaram microesferas (Figura 78) em sua morfologia, e também relativamente baixa cristalinidade (Tabela 20), o que aliado ao alto grau de substituição (ausência de hidroxilas para estabelecer interações entre cadeias de acetato) pode deslocar a fusão para menor temperatura. Neste caso, o pico em torno de 170°C pode indicar T_g .

5.5.11 Resistência à tração

Os filmes de linter mercerizado, acetatos de celulose com diferentes graus de substituição e biocompósitos com diferentes proporções entre acetato de celulose e o linter mercerizado foram caracterizados quanto à resistência à tração e porcentagem de alongamento. A Tabela 31 e a Figura 97 mostra os resultados obtidos para resistência à tração e alongamento dos filmes de biocompósitos. Alguns filmes não puderam ser analisados quanto a resistência a tração, como, os filme de acetato de celulose GS 0,8 e 2,1, pois estes se apresentarem frágeis para esta caracterização.

Tabela 31 – Resistência à tração e alongamento dos filmes de celulose, acetatos de celulose e biocompósitos.

Filme	Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Celulose	7,10±0,27	1,55±0,27
FAC _{1,5}	26,64±0,51	1,03±0,11
FAC _{2,9}	0,59±0,01	0,08±0,02
BC _{0,8/5%}	26,90±0,01	1,01±0,30
BC _{1,5/5%}	21,80±1,70	1,01±0,01
BC _{2,1/5%}	18,82±0,16	1,21±0,14
BC _{2,9/5%}	2,74±0,15	1,44±0,05
BC _{0,8/10%}	26,06±0,03	0,78±0,01
BC _{0,8/15%}	19,35±0,85	1,60±0,20
BC _{1,5/15%}	16,75±0,54	0,80±0,10
BC _{2,1/15%}	2,43±0,25	0,60±0,10

Figura 97 – Resistência à tração versus porcentagem de celulose versus grau de substituição dos filmes analisados.

Observando a Figura 97 juntamente com os dados apresentados na Tabela 31 de resistência à tração, porcentagem de celulose e o GS dos filmes analisados, pode-se verificar que o filme de acetato obtido a partir de um acetato com GS 2,9 apresentou o menor valor de resistência à tração, inclusive menor que o de celulose. As microesferas formadas representam descontinuidade do material, provavelmente levando a baixa resistência à tração. Por outro lado, o filme $FAC_{1,5}$ apresentou resistência à tração consideravelmente mais alta que o filme de celulose.

Dentre os filmes de biocompósitos, aqueles com 5 e 15% de celulose obtidos a partir de acetatos com GS iguais a 2,9 e 2,1, respectivamente, apresentaram os menores valores de resistência à tração. Adicionalmente, pode-se observar que os filmes de biocompósitos obtidos a partir de acetatos com GS 0,8 e 1,5 (5% de celulose) apresentaram os maiores valores de

resistência à tração, sendo que o primeiro ($BC_{0,8/5\%}$) foi o filme que também apresentou o maior módulo de armazenamento (Figura 93). Destaca-se que dentre os biocompósitos, este foi o filme que apresentou também o maior índice de cristalinidade (Tabela 20).

Quanto ao alongamento, todos os filmes apresentaram baixa porcentagem, com os erros aproximando muitos valores. Destaca-se o filme de acetato com GS 2,9 ($FAC_{2,9}$) com alongamento próximo de zero.

Para aplicações que requeiram filmes mais resistentes à tração $FAC_{1,5}$; $BC_{0,8/5\%}$; $BC_{1,5/5\%}$ e $BC_{0,8/10\%}$ e, também, com uma resistência um pouco menor $BC_{0,8/15\%}$ e $BC_{1,5/15\%}$. Se aliado a resistência à tração for importante a rigidez, $BC_{0,8/5\%}$, seguido de $BC_{1,5/15\%}$ seriam os mais indicados.

5.5.12 Biodegradação

Um polímero biodegradável é definido como um plástico que é degradado primariamente através da ação de microorganismos como fungos e bactérias. Embora quimicamente simples, a celulose é um polímero estruturalmente complexo, e uma série de enzimas são necessárias para a completa degradação desta macromolécula. A modificação química da celulose, ou seja, a obtenção de derivados a partir da celulose afeta as propriedades finais, como por exemplo, a biodegradação. Dentre os derivados de celulose, os acetatos são os mais estudados (CALIL ET AL., 2006). No presente trabalho, os filmes de acetatos de celulose e

biocompósitos (acetato de celulose/celulose) foram submetidos a biodegradação biológica, através de solo simulado.

A Figura 98 mostra os resultados obtidos para os filmes de acetato de celulose (FAC) obtidos a partir de diferentes GS (Tabela 7).

Figura 98 – Biodegradação em solo simulado dos filmes de acetato de celulose (FAC_{0,8}; FAC_{1,5}; FAC_{2,1} e FAC_{2,9}).

O filme FAC_{0,8} possui o maior valor de índice de cristalinidade (Ic 56%, Tabela 20) dentre os filmes de acetatos de celulose, sendo, em princípio, esperado que a dificuldade para biodegradação fosse maior.

O filme com menor índice de cristalinidade, o filme FAC_{2,9} (Ic 48%, Tabela 20) apresentou a menor velocidade de biodegradação. Este filme apresentou morfologia de microesferas, o que pode ter dificultado a penetração da água e de microorganismos, justificando a menor velocidade, embora seja o de menor cristalinidade.

O filme $\text{FAC}_{1,5}$ apresenta cristalinidade intermediária em relação aos anteriores (I_c 51%), e não apresenta microesferas em sua morfologia, correspondendo a maior velocidade de biodegradação. O filme do acetato com GS 2,1 apresenta maior cristalinidade que aquele com GS 1,5, apresentando uma velocidade de biodegradação um pouco menor.

Segundo Bardi e Rosa (2007), existem algumas etapas fundamentais no processo de biodegradação polimérica. Este processo é dividido em fase abiótica e biótica. A fase abiótica da biodegradação corresponde àquelas que as macromoléculas dos polímeros sofrem o processo de hidrólise e, conseqüentemente, a produção de moléculas menores, como monômeros e oligômeros. A hidrólise e absorção de água são fatores que facilitarão, posteriormente, a ação dos microorganismos. Esta fase pode ser observada através de uma pequena diminuição da massa retida. No entanto, a fase biótica é caracterizada pela grande perda de massa retida (BARDI; ROSA, 2007). Desta maneira, acredita-se que os filmes $\text{FAC}_{0,8}$ e $\text{FAC}_{2,9}$ mantiveram-se durante o período de ensaio na fase abiótica de biodegradação.

A Figura 99 mostra os resultados obtidos para os filmes de biocompósitos obtidos a partir dos acetatos de celulose com GS 0,8 e 1,5 ($\text{BC}_{0,8/10\%}$ e $\text{BC}_{1,5/10\%}$, Tabela 2). As curvas dos filmes $\text{FAC}_{0,8}$ e $\text{FAC}_{1,5}$ foram inseridas novamente para facilitar a discussão dos resultados. Os filmes $\text{BC}_{2,1/10\%}$ e $\text{BC}_{2,9/10\%}$ não foram analisados.

Figura 99 – Biodegradação em solo simulado dos filmes de acetato de celulose (FAC_{0,8} e FAC_{1,5}) e biocompósitos (BC_{0,8/10%} e BC_{1,5/10%}).

Observando-se a Figura 99, verifica-se que não houve variação significativa das massas retidas para os filmes FAC_{0,8} e BC_{0,8/10%}, resultados que sugerem que estes filmes permaneceram durante todo o ensaio na fase abiótica de biodegradação.

Comparando-se as velocidades de biodegradação dos filmes FAC_{1,5} e BC_{1,5/10%} observa-se que a introdução de celulose diminuiu um pouco a velocidade de biodegradação. As interações das cadeias de acetato com as de celulose pode ter dificultado um pouco as interações com a água.

CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Para a celulose de linter o pré-tratamento alcalino foi fundamental para viabilizar sua dissolução no sistema de solvente LiCl/DMAc. Ainda a mercerização levou a um material mais puro, eliminado ceras e pectinas. Desta forma, os resultados obtidos mostraram que a mercerização modifica algumas propriedades da macromolécula como massa molar média, índice de cristalinidade, morfologia das fibras, estabilidade térmica, dentre outras.

Com relação a síntese dos acetatos de celulose, os resultados de graus de substituição (GS) dos acetatos não correspondeu aos valores esperados quando se leva em consideração o número de moles de reagente acetilante e a estequiometria da reação. No entanto, no que se refere ao controle de GS, pode-se verificar uma correlação entre GS e a quantidade de reagente acetilante no intervalo de GS entre 0,8 e 2,9 apesar da presença de agregados de celulose e/ou de derivados de celulose no meio.

Considerando os resultados obtidos por termogravimetria (TG) para os acetatos de celulose dentro do intervalo de GS entre 0,8 e 1,9, nas condições consideradas no presente trabalho, se observou que uma boa correlação entre o valor da energia de ativação (E_a) e o GS. Estes resultados mostraram de que maneira as diversificadas substituições nos carbonos C6, C3 e C2 influenciam no mecanismo de decomposição térmica dos acetatos.

O entendimento das propriedades reológicas de soluções de celulose e acetatos de celulose no sistema de LiCl/DMAc é essencial para futuras aplicações. Adicionalmente, no presente trabalho o estudo viscosimétrico

visava à obtenção de informações para a preparação de filmes a partir do mesmo sistema de solvente. Através de medidas viscosimétricas, pode-se concluir acetatos de celulose com diferentes GS requisitam diferentes intervalos de concentrações para se inserir no domínio que se acredita corresponde ao regime diluído, como é necessário para a avaliação da viscosidade intrínseca.

Filmes de celulose de linter, quitosana e biocompósitos foram preparados a partir de soluções aquosas de NaOH/tiouréia. Biocompósitos também foram obtidos a partir destes dois polímeros. A análise via absorção atômica de sódio e análise elementar indicaram que a dissolução da celulose e de quitosana no sistema de solvente NaOH/tiouréia e posterior eliminação do solvente empregado, deixa uma pequena quantidade resíduo nos filmes, apesar de estes serem exaustivamente lavados.

Através dos resultados de difração de raios X pode-se concluir que o sistema de solvente NaOH/tiouréia não provoca grandes alterações na cristalinidade das amostras, comparando-se esta propriedade antes e após obtenção dos filmes. Os resultados obtidos via DSC e TG levam a conclusão de que o comportamento térmico dos biocompósitos reflete a influência tanto da celulose como da quitosana.

Os resultados de DMTA mostraram que o filme BC_{50/50} apresentou um módulo de armazenamento maior, quando comparado ao BC_{90/10}, indicando que a celulose influencia mais que a quitosana no módulo de armazenamento do filme. Por outro lado, o aumento da quantidade de

quitosana leva a filmes com maior resistência a tração e porcentagem de alongamento.

Através da análise de AFM pode-se avaliar a morfologia da superfície assim como a rugosidade dos filmes de quitosana e biocompósitos. Os resultados de rugosidade mostraram que o aumento da proporção de quitosana nos filmes de biocompósitos levou a maiores valores de rugosidade, no entanto no filme de quitosana se observou o menor valor de rugosidade, sugerindo que a presença de celulose influencia na rugosidade dos filmes.

O estudo de biodegradação dos filmes de biocompósitos em solo simulado mostrou perda de massa com o tempo. Este comportamento de velocidade de biodegradação está relacionado às regiões não cristalinas que estão mais acessíveis, isto é, quanto maior o valor de índice de cristalinidade, menor será a velocidade de biodegradação.

Filmes de acetato de celulose, celulose de linter e biocompósitos foram preparados no sistema de solvente LiCl/DMAc. O índice de cristalinidade dos filmes de acetatos de celulose, obtidos a partir da difração de raios X, foi menor quando comparados aos acetatos de partida, mostrando uma diminuição nas regiões cristalinas. As análises via absorção atômica e elemental indicam que a obtenção de filmes no sistema de solvente LiCl/DMAc não leva a presença residual dos solventes utilizados.

As imagens de MEV obtidas para os filmes de biocompósitos não mostraram fibras de celulose, o que indica que na escala microscópica, se presentes, não são visíveis. Este resultado é promissor, pois sugere que

fibras de celulose podem estar presentes em escala nanométrica, ou seja, quando dissolvida, juntamente com acetato, em DMAc, com posterior eliminação do solvente para gerar o filme, o rearranjo das cadeias não leva novamente a fibras que seriam visualizadas por microscopia. Através da AFM pode-se verificar que a presença de celulose influencia no valor da rugosidade ao comparar os filmes de acetato de celulose com os filmes de biocompósitos com diferentes porcentagens de celulose.

Análise via SEC dos filmes de celulose de linter, acetatos de celulose com diferentes GS e biocompósitos com diferentes porcentagens de celulose foram analisados. Importante destacar que os filmes obtidos foram redissolvidos no sistema de solvente LiCl/DMAc, assim como as amostras de partida. Os resultados obtidos via SEC mostraram que a dissolução de filmes de acetato de celulose e biocompósitos em LiCl/DMAc ocorre com formação de agregados.

Os resultados obtidos via DSC e TG mostram que a temperatura de decomposição dos filmes aumenta em relação aos acetatos de celulose a partir dos quais foram preparados.

Os resultados de DMTA indicaram que uma baixa porcentagem de celulose (5% de celulose) no filme de acetato de celulose com GS 0,8, foi suficiente para a ação como reforço ser observada, sugerindo que cadeias de celulose interagiram preferencialmente entre si, gerando estruturas supramoleculares de cadeias agregadas quando ainda no meio solvente (LiCl/DMAc), as quais permaneceram na preparação dos filmes. No entanto,

para o filme obtido a partir de um GS maior (GS 1,5), o efeito de reforço da celulose nos filmes de biocompósitos ocorre apenas para a maior proporção de celulose (15% de celulose). Os resultados de ensaio à tração mostraram que dependendo da aplicação, ou seja, a necessidade de filmes mais resistentes à tração e maior rigidez, estes podem ser empregados.

Os resultados obtidos a partir da sorção de umidade são compatíveis com o esperado, ou seja, aumento de sorção de umidade conforme aumenta a umidade relativa. A quantificação das propriedades da superfície de filmes é importante para o entendimento da aplicabilidade do mesmo. Através de sondas solvatocrômicas pode-se avaliar as propriedades da superfície para cada filme, como acidez e basicidade. Os resultados indicam que a diminuição no número de hidroxilas presentes diminui a possibilidade da celulose atuar como doadora de ligação hidrogênio. A dependência dos valores de α (relacionado à acidez) sobre o GS concorda com os valores de modelos, ou seja, este parâmetro assume menores valores para grupos acetatos que para hidroxilas.

O estudo de biodegradação dos filmes de biocompósitos em solo simulado mostrou que a velocidade de biodegradação está relacionada à proporção das regiões não cristalinas, que são mais acessíveis à água e aos microrganismos, isto é, quanto maior o valor de índice de cristalinidade, menor será a velocidade de biodegradação. Importante ressaltar que o comportamento destes filmes em relação à biodegradação está também relacionado com a morfologia apresentada pelos filmes.

No geral, os resultados mostram que filmes de biocompósitos podem ser preparados a partir de quitosana e celulose de linter, assim como de acetatos de celulose e celulose de linter. No entanto investigações devem ser realizadas visando otimização dos processos, por exemplo, eliminação totalmente resíduos de solventes dos filmes e melhoras nas propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO

No presente trabalho, buscou-se a valorização da celulose de linter, fonte de celulose de rápido crescimento com relação à madeira e que possui alto grau de pureza. Os resultados mostraram que existe uma correlação entre GS e a quantidade do reagente acetilante usado na preparação de acetatos de celulose em LiCl/DMAc, apesar da presença de agregados de celulose e/ou de derivados no meio. Este resultado é importante, pois permite a programação de síntese para se obter acetatos com exatamente o GS desejado.

Buscou-se usar a formação de agregados e/ou associados segundo uma perspectiva positiva para a obtenção de filmes de acetatos de celulose, celulose e biocompósitos (acetatos de celulose/celulose) em LiCl/DMAc, sendo esta meta atingida. Sugere-se a utilização de anidrido ácidos de cadeias longas para a obtenção de filmes neste sistema de solvente (LiCl/DMAc) como um tema de continuidade para o presente trabalho.

Adicionalmente, filmes de quitosana, celulose e biocompósitos foram obtidos no sistema de solvente NaOH_{aq} /tiouréia. Os filmes obtidos foram caracterizados por diversas técnicas, que mostraram inclusive que o solvente não é degradante, pelo menos nas condições do presente trabalho. Trabalhos futuros poderão investigar condições em que a degradação dos polissacarídeos seja minimizada, ou eliminada.

Os resultados obtidos permitiram uma boa compreensão das propriedades dos filmes preparados e das possíveis aplicações, o que permite

um suporte para futuras explorações. Até onde seja de nosso conhecimento, a abordagem feita nessa tese é inédita.

BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, E. V. R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose.** 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 13–21, 2004.

AMIM JUNIOR, J.; KOSAKA, P. M.; PETRI, D. F. S. Characteristics of thin cellulose ester films spin-coated from acetone and ethyl acetate solutions. **Cellulose**, v. 15, p. 527-535, 2008.

ANTAL JUNIOR, M. J.; VARHEGYI, G. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 703-717, 1995.

AONO, H.; TAMAI, N.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T. Aggregate structure and rheological properties of mercerized cellulose/LiCl.DMAc solution. **Nihon Reoroji Gakkaishi**, v. 32, n. 4, p. 169-177, 2004.

ASS, B. A. P.; CIACCO, G. T.; FROLLINI, E. Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1696–1702, 2006a.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in *N,N*-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 19-29, 2006b.

ASS, B. A. P.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 1008-1013, 2004.

ASS, B. A. P.; FROLLINI, E. Aggregation of cellulose during dissolution and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride: an introductory study. **Anais Associação Brasileira de Química**, v. 50, n. 2, p. 76-82, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8148**: papéis celulósicos, novos e envelhecidos, para fins elétricos – medida do grau de polimerização viscosimétrico médio. Rio de Janeiro, 1993. 19 p.

AWADEL-KARIM, S.; NAZHAD, M. M.; PASZNER, L. Factors Affecting Crystalline Structure of Cellulose during Solvent Purification Treatment. **Holzforschung**, v. 53, p. 1–8, 1999.

BAETS, S.; VANDAMME, E. J.; STEINBÜCHEL, A. (eds.), **Biopolymers – Polysaccharides II**. New York: Wiley – VCH, 2002. 644 p.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blends. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, p. 43-47, 2007.

BARUD, H. S.; JUNIOR, A. M. A.; SANTOS, D. B.; ASSUNÇÃO, R. M.N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J.L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 61-69, 2008.

BERTOTI, A. R.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M. C. A. Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 20–24, 2009.

BHATTACHARYA, D.; SEO, K.; GERMINARIO, L. T.; CLARK, M. D.; MCCREIGHT, K. W.; WILLIAMS, C. Novel techniques to investigate the impact of cellulose esters on the rheological properties and appearance in automotive basecoat systems. **Journal of Coating Technology and Research**, v. 4, n. 2, p. 139–150, 2007.

BILIADERIS, C. G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITOLYANNIS. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 29-47, 1999.

BISWAS, A.; SAHA, B. C.; LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; WILLETT, J. L. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 134-137, 2006.

BOCHEK, A. M.; KALYUZHNYAYA, L. M. Interaction of Water with Cellulose and Cellulose Acetates as Influenced by the Hydrogen Bond System and Hydrophilic-Hydrophobic Balance of the Macromolecules. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 6, p. 989-993, 2002.

BOLUK, Y. Acid-base interactions and swelling of cellulose fibers in organic liquids. **Cellulose**, v. 12, p. 577-593, 2005.

BOYER, R. F. Transitions and relations in amorphous and semicrystalline organic polymers and copolymers, In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley, 1977. p. 745-839, Supplement.

BRAGA, P. C.; RICCI, D. **Atomic force microscopy**: biomedical methods and applications. New Jersey: Human Press, 2003. v. 242.

BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P. A kinetic study on the thermal degradation of N,N,N-trimethylchitosan. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 353-361, 2004.

BROIDO, A. J. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analyses data. **Journal of Polymer Science**, v. 7, p. 1761-1773, 1969.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, 1967. v. 2, 499 p.

BRUGNEROTTO, J.; DESBRIÈRES, J.; HEUX, L.; MAZEAU, K.; RINAUDO, M. Overview on structural characterization on chitosan molecules in relation with their behavior in solution. **Macromolecules Symposium**, v. 168, p. 1-20, 2001.

BUCHARD, W. Solubility and solution structure of cellulose derivatives. **Cellulose**, v. 10, p. 213-225, 2003.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. Enhancing the Reactivity and Strenght of Cotton Fibres. **Journal Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CAI, Z.; KIM, J.; Characterization and electromechanical performance of cellulose–chitosan blend electro-active paper. **Smart Materials and Structures**, v. 17, p. 1-8, 2008.

CALIL, M. R.; GABOARDI, F.; GUEDES, C. G. F.; ROSA, D. S. Comparison of the biodegradation of poly(ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. **Polymer Testing**, v. 25, p. 597-604, 2006.

CAMPANA-FILHO, S. P.; DESBRIÈRES, J. Chitin, Chitosan and Derivatives. In: E. Frollini; A. L. Leão; L. H. C. Mattoso eds. **Natural polymers and agrofibers composites**. Local: São Carlos, USP; UNESP; EMBRAPA, 2000. p. 41-71.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 263-284.

CAPART, R.; KHEZAMI, L.; BURNHAM, A. K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 417, p. 79–89, 2004.

CHEN, X.; BURGER, C.; FANG, D.; RUAN, D.; ZHANG, L.; HSIAO, B. S.; CHU, B. X-ray studies of regenerated cellulose fibers wet spun from cotton linter pulp in NaOH/thiourea aqueous solutions. **Polymer**, v. 47, p. 2839–2848, 2006.

CHO, J.; HEUZEY, M.C.; BEGIN, A.; CARREAU, P.J. Effect of urea on solution behavior and heat-induced gelation of chitosan-glycerophosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 507-518, 2006.

CHRAPAVA, S., TOURAUD, D., ROSENAU, T.H, POTTHAST, A., KUNZ, W. The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/cellulose system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 1842-1847, 2003.

CIACCO, G. T.; ASS, B. A. P.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Sisal, sugarcane and microcrystalline celluloses: influence of the composition of the solvent system N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride on the solubility and acetylation of these polysaccharides. **E-Polymers**, n.022, p. 1-11, 2008.

CIACCO, Gabriela Teixeira. **Derivatização de celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar em meio homogêneo**. 2003. 153f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003a.

CIACCO, G. T.; LIEBERT, T.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. **Cellulose**, v. 10, p. 125-132, 2003b.

CIACCO, G. T.; MORGADO, D. L.; FROLLINI, E.; POSSIDONIO, S.; EL SEOUD, O. A. Some aspects of acetylation of untreated and mercerized sisal cellulose. **Journal of Brazilian Chemical Society**, In press, 2009.

CLASEN, C.; KULICKE, W.-M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1839-1919, 2001.

COMA, V., MARTIAL-GROS, A., GARREAU, S., COPINET, A., SALIN, F., DESCHAMPS, A. Edible Antimicrobial Films Based on Chitosan Matrix. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 1162-1169, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: **CELULOSE e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. v. 1, p 45-106.

DAHIYA, J. B.; KUMAR, K.; MULLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H. Kinetics if isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods. **Polymer International**, v. 57, p. 722-729, 2008.

DAWSEY, T. R. Applications and limitations of LiCl/ N,N-Dimethylacetamide in the homogeneous derivatization of cellulose. In: GILBERT, R.D. (Ed.). **Cellulosic polymers, blends and composites**. Munich: Hanser, 1994. p. 157-171.

DAWSEY, T. R.; McCORMICK, C. L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: A literature review. **Journal Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. C30, p. 405-440, 1990.

DIAMANTOGLOU, M.; KUNDINGER, E. F. Derivatisation of Cellulose in Homogeneous Reaction. In: KENNEDY, J. F.; PHYLLIP, G. O.; WILLIAMS, P. A. PICULELL, L. (Eds.) **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1995. p. 141-152.

DINAND, E.; VIGNON, M.; CHANZY, H; HEUX, L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. **Cellulose**, v. 9, p. 7–18, 2002.

DODANE, V.; VILIVALAM, V. D. Pharmaceutical applications of chitosan, **Pharmaceutical Science & Technology Today**, v. 1, p. 246-253, 1998.

DORT, I. On the possibility of quantitative evaluation of polymer-solvent interaction from the Huggins viscosity constant. **Polymer**, v. 29, p. 490-499, 1988.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. New York: Marcel Dekker, 2005. 1223 p.

DUPONT, A.-L. Cellulose in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability if the solutions. **Polymer**, v. 44, p. 4117-4126, 2003.

EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, v. 14, p. 49-64, 2007.

EDGAR, K. J.; ARNOLD, K. M.; BLOUNT, W. W.; LAWNICZAK, J. E.; LOWMAN, D. W. Synthesis and properties of cellulose acetoacetates. **Macromolecules**, v. 28, p. 4122-4128, 1995.

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

EL SEOUD, O. A. E.; MARSON, G. A.; CIACCO, G. T.; FROLLINI, E. An efficient, one-pot acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, n. 8, p. 882-889, 2000.

EL SEOUD, O. A.; FIDALE, L. C.; RUIZ, N.; D'ALMEIDA, M. L. O.; FROLLINI, E. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? **Cellulose**, v. 15, p. 371–392, 2008.

EL-KAFRAWY, A. J. Investigation of the cellulose/LiCl/dimethylacetamide and cellulose/LiCl/*N*-methyl-2-pyrrolidinone solutions by ^{13}C NMR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 27, p. 2435-2443, 1982.

ERHARDT, T.; BLÜMCKE, A.; BÜRGER, W.; MÄRKLIN, M.; QUINZER, G. **Curso técnico têxtil** – 2. São Paulo: EDUSP, 1976.

ERONEN, P.; ÖSTERBERG, M.; JÄÄSKELÄINEN, A. S. Effect of alkaline treatment on cellulose supramolecular structure studied with combined confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Cellulose**, v. 16, p. 167–178, 2009.

FAN, M.; HU, Q.; SHEN, K. Preparation and structure of chitosan soluble in wide pH range. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 66-71, 2009.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

FINK, H. P.; WALENTA, E.; KUNZE, K.; MANN, G. **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Kennedy, J. H., Phillips, G. O.; Willians, P. A.; Piculell, L., (eds.), Cambridge, England, Woodhead Publishing Ltda., p. 517-528, 1995.

FISCHER, S.; THÜMMLER, K.; PFEIFFER, K.; LIEBERT, T.; HEINZE, T. Evaluation of molten inorganic salt hydrates as reaction medium for the derivatization of cellulose. **Cellulose**, v. 9, p. 293–300, 2002.

FLAQUÉ, C.; MONTSERRAT, S. Thermal degradation of celluloses and their vinylic copolymers by thermogravimetric Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 201–209, 1999.

FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1781-1789, 2006.

FROLLINI, E. **Lignina como substituta parcial do fenol em espumas e compósito reforçados com fibras lignocelulósicas**. 2002. Tese (Livre Docência)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A.; MARTINO, M.; ZARITZKY, N. Electrically treated composite FILMS based on chitosan and methylcellulose blends. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 722–728, 2009.

GEMILI, S., YEMENICIOĞLU, A., ALTINKAYA, S. A. Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 453-462, 2009.

GENOMICS. Produced by Genomics Science Program. Disponível em: <<http://genomics.energy.gov/>>. Acesso em: 26 set. 2009.

GEORGE, J.; RAMANA, K. V.; SABAPATHY, S. N.; JAGANNATH, J. H.; BAWA, A S. Characterization of chemically treated bacterial (*Acetobacter xylinum*) biopolymer: Some thermo-mechanical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 37, p. 189-194, 2005.

GERICKE, M.; SCHLUFTER, K.; LIEBERT, T.; HEINZE, T.; BUDTOVA, T. rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: from dilute to concentrated states. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1188–1194, 2009.

GHZAOUI, A. E.; TROMPETTE, J. L.; CASSANAS, G.; BARDET, L.; FABREGUE, E. Comparative rheological behavior of some cellulosic ether derivatives. **Langmuir**, v. 17, p. 1453-1456, 2001.

GILBERT, R. D. **Cellulosic polymers, blends and composites**. Cincinnati: Hanser Publications, 1994. 244 p.

GRUPO CULTIVAR (Org.). Produced by Grupo Cultivar: Artigos técnicos. Disponível em: <<http://www.grupocultivar.com.br/>>. Acesso em: 24 set. 2009.

GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. **Polymers Degradation and Stability**, v. 81, p. 559-564, 2003.

HASEGAWA, M., ISOCAL, A., ONABE, F., USUDA, M., ATALLA, R. H. Characterization of cellulose-chitosan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 1873-1879, 1992.

HASEGAWA, M.; ISOGAI, A.; KUGA, S.; ONABE, F. Preparation of cellulose-chitosan blend film using chloral/dimethylformamide. **Polymer**, v. 35, n. 5, p. 983-987, 1994.

HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry – a mini review. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 84-89, 2005.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1689-1762, 2001.

HIRRIEN, M.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Physical properties of methylcelluloses in relation with the conditions for cellulose modification. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 243-252, 1996.

HUANG, M.-R.; LI, X.-G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 293-304, 1998.

HULT, E. -L.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. Cellulose fibril aggregation — an inherent property of kraft pulps. **Polymer**. v. 42, p. 3309-3314, 2001.

INEPO. Produced by Instituto nacional de experimentos e pesquisas odontológicas. Disponível em: <<http://www.inepo.com.br/>>. Acesso em: 03 out. 2009.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S. A., **Celulose e Papel**: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica 2.ed. São Paulo, IPT, p.46-67, 1998.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S. A. Pasta celulósica - Determinação de viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar C26-1996. **O Papel**, v. 57, n. 9, p. 110-118, 1996.

ISHII, D.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T. Effect of solvent exchange on the solid structure and dissolution behavior of cellulose. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 1238-1243, 2003.

ISHII, D.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T. Effect of solvent exchange on the supramolecular structure, the molecular mobility and the dissolution behavior of cellulose in LiCl/DMAc. **Carbohydrate Polymers**, v. 343, p. 919-928, 2008.

ISHII, D.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T.; MURATA, K.; HAYASHI, H.; YOSHITANI, H. Investigation of the structure of cellulose in LiCl/DMAc solution and its gelation behavior by small-angle X-Ray scattering measurements. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, p. 293–300, 2006.

ISOGAI, A.; ATALLA, R. H. Preparation of cellulose-chitosan polymer blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 19, p. 25-28, 1992.

ISOGAI, A.; ATALLA, R.H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. **Cellulose**, v. 5, p. 309-319, 1998.

JEROSCH, H.; LAVÉDRINE, B.; CHERTON, J-C. Study of the stability of cellulose-holocellulose solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride by size exclusion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 927, p. 31-38, 2001.

JIN, H., CHUNXI, Z., GU, L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. **Carbohydrate Research**, v. 342, p. 851-858, 2007.

JOHNSON, D. C. Solvents for cellulose. In: NEVELL T. P.; ZERONIAN, S. H. (Eds.). **Cellulose chemistry and its applications**. Chichester: Ellis Horwood, 1985. p. 181-201.

KALOUSTIAN, J.; PAULI, A. M.; PASTOR, J.J. Kinetic study of the thermal decompositions of biopolymers extracted from various plants. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 63, p. 7-20, 2001.

KAMIDE, K.; SAITO, M.; KOWSAKA, K.; OKAJIMA, K. A further study on solvation in cellulose triacetate solutions by pulse-fourier ^1H and ^{13}C NMR method. **Polymer Journal**, v. 19, p. 1377-1383, 1987.

KAMLET, M. J.; ABBOUD, J. L.; TAFT, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The δ^* scale of solvent polarities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 6027-6038, 1977.

KAMLET, M. J.; TAFT, R. W. The solvatochromic comparison method. 1. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 377-383, 1976.

KENNEDY, J. F.; RIVERA, Z. S. WHITE, C. A.; LLOYD, L. L.; WARNER, F. P. Molecular weight characterization of underivatized cellulose by GPC using lithium chloride-dimethylacetamide solvent system. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 24, n. 3, p. 319-325, 1990.

KHARE, V. P.; GREENBERG, A. R.; KELLEY, S. S.; PILATH, H.; ROH, I.J.; TYBER, J. Synthesis and characterization of dense and porous cellulose films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 1228-1236, 2007.

KHULLAR, R.; VARSHNEY, V. K.; NAITHANI, S.; HEINZE, T.; SONI, P. L. Carboxymethylation of Cellulosic Material (Average Degree of Polymerization 2600) Isolated from Cotton (*Gossypium*) Linters with Respect to Degree of Substitution and Rheological Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 1477–1482, 2005.

KIM, S. I. K.; LEE, E. S.; YOON, H. S. Mercerization in degassed sodium hydroxide solution. **Fibers and Polymers**, v. 7, p. 186-190, 2006.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. New York: Wiley-VCH, 222p., 1998a. v. 1.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of Cellulose**. New York: Wiley-VCH, 389p., 1998b. v. 2.

KONDO, T. Hydrogen bonds in regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v.32, p.1229-1236, 1994.

KOSAKA, P. M.; KAWANO, Y.; PETRI, D. F. S. Dewetting and surface properties of ultrathin films of cellulose esters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 671–677, 2007a.

KOSAKA, Priscila Monteiro. **Aplicações e caracterização de ésteres de celulose**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007b.

KRASSIG, H.A. **Cellulose: structure, accessibility and reactivity**. Gordon and Breach Science, Polymer monographs, 1993. v. 11, p. 167–323.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**. v. 14, p. 677-690, 1997.

KUANG, Q.-L.; ZHAO, J.-C.; NIU, Y.-H.; ZHANG, J.; WANG, Z.-G. Celluloses in an Ionic Liquid: the Rheological Properties of the Solutions Spanning the Dilute and Semidilute Regimes. **Journal Physical Chemistry B**, v. 112, p. 10234–10240, 2008.

KWEON, D. K.; KANG, D. W. Drug-release behavior of chitosan-*g*-poly(vinyl alcohol) copolymer matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 458-464, 1999.

LAGALANTE, A. F.; SPADI, M.; BRUNO, T. J. Kamlet-Taft solvatochromic parameters of eight alkanolamines. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, p. 382-385, 2000.

LASZKIEWICZ, B.; CUCULO, J. A. Solubility of cellulose III in sodium hydroxide solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p. 27-34, 1993.

LI, S.; LYONS-HART, J.; BANYASZ, J.; SHAFER, K. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1809-1817, 2001.

LIEBERT, T. F.; HEINZE, T. Tailored cellulose esters: synthesis and structure determination. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 333-340, 2005.

LIMA, I. S.; LARAZIN, A. M.; AIROLDI, C.; Favorable chitosan/cellulose film combinations for copper removal aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 36, p. 79-83, 2005.

LOPES, José Guilherme da Silva. **Espectroscopia vibracional e eletrônica de diaminoantraquinonas como sondas de microambientes**. 2007. 175 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. Cap. 6 (Série Instituto de Macromoléculas).

LUCENA, M. C. C.; ALENCAR, A. E. V.; MAZZETO, S. E.; SOARES, S. A. The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 149-155, 2003.

MACCALLUM, J. R. Polymer characterization. In: BOOTH, C.; PRICE, C., (Eds.) **Comprehensive polymer science**. Oxford: Pergamon Press, 1989. v. 1, p. 903-909.

MANSIKKAMÄKI, P.; LAHTINEN, M.; RISSANEN, K. The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol–water systems: an x-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 35-43, 2007.

MARSON, G. A.; EL SEOUD, O. A. A novel, efficient procedure for acylation of cellulose under homogeneous solution conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 1355-1360, 1999.

MARTINS, Clarissa Tavares. **Solvatação por solventes puros e suas misturas: relevância para química e química verde**. 2008. 210 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, p. 938, 1990.

MATSUMOTO, T.; TATSUMI, D.; TAMAI, N.; TAKAKI, T. Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl/DMAc. **Cellulose**, v. 8, p. 275-282, 2002.

MCCORMICK, C. L.; CALLAIS, P. A.; HUTCHINSON JUNIOR, B. H. Solution studies of cellulose in lithium chloride and *N,N*-dimethylacetamide. **Macromolecules**. v. 18, p. 2394-2401, 1985.

MCCORMICK, C. L.; NONAKA, T.; JOHNSON, C. B. Water-soluble copolymers: 27. Synthesis and aqueous solution behavior of associative acrylamide/*N*-alkylacrylamide copolymers. **Polymer**, v. 29, p. 731-738, 1988.

MILOSAVLJEVICT, I.; SUUBERG, E. M. Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1081-1091, 1995.

MODELLI, A.; RONDINELLI, G.; SCANDOLA, M.; MERGAERT, J.; CNOKAERT, M. C. Biodegradation of chemically modified flax fibers in soil in vitro with selected bacteria. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 596-602, 2004.

MORGENSTERN, B.; KAMMER, H.-W. On the particule structure of cellulose solutions. **Polymer**, v. 40, p. 1299-1304, 1999.

MORGENSTERN, B.; KAMMER, H-W. Solvation in cellulose-LiCl-DMAc solutions. **Trends in Polymer Science**, v. 4, n. 3, p. 87-92, 1996.

MURAYAMA, T. **Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material**. 2.ed., Amsterdam: Elsevier, 1982. v. 61, p. 1-4

NADA, A. M. A.; HASSAN, M. L. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, p. 111-115, 2000.

NAYAK, J. N.; CHEN, Y.; KIM, J. Removal of impurities from cellulose films after their regeneration from cellulose dissolved in DMAc/LiCl solvent system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 1702-1706, 2008.

NEHLS, I.; WAGENKNECHT, W.; PHILIPP, B. ^{13}C -NMR spectroscopic studies of cellulose in various solvent systems. **Cellulose Chemistry and Technology**. v. 29, p. 243-251, 1995.

NIGAM, S.; RUTAN, S. Principles and application of solvatochromism. **Focal Point**, v. 55, p. 362-370A, 2006.

NISHIMURA, H.; OKANO, T.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. 5. crystal and molecular structure of Na-cellulose I. **Macromolecules**, v. 24, p. 759-770, 1991a.

NISHIMURA, H.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. 6. crystal and molecular structure of Na-cellulose IV. **Macromolecules**, v. 24, p. 771-778, 1991b.

NISHIMURA, H.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. III. Changes in crystallite sizes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, p. 855-866, 1987.

NISHIYAMA, Y.; KUGA, S.; OKANO, T. Mechanism of mercerization revealed by X-ray diffraction. **Journal Wood Science**, v. 46, p. 452-457, 2000.

OKANO, T.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. I. X-ray diffraction evidence for intermediate structures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, p. 4175-4182, 1984.

OKANO, T.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. II. Alkali-cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p. 325-332, 1985.

OU, C.Y.; LI, S.D.; LI, C.P.; ZHANG, C.H.; YANG, L.; CHEN, C.P. Effect of cupric ion on thermal degradation of chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 957-962, 2008.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Preparation, structure and mechanical properties of all-hemp cellulose biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2119-2126, 2009.

PAUL, S. A.; PIASTA, D.; SPANGE, S.; POTHAN, L. A.; THOMAS, S.; BELLMAN, C. Solvatochromic and electrokinetic studies of banana fibrils prepared from steam-exploded banana fiber. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1802-1810, 2008.

PASTOROVA, I.; BOTTO, R. E.; ARISZ, P. W.; BOON, J.J. Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR and NMR study. **Carbohydrate Research**, v. 262, p. 27-47, 1994.

PHILIPP, B. Organic solvents for cellulose as a biodegradable polymer and their applicability for cellulose spinning and derivatization. **Journal of Molecular Science - Pure Applied Chemistry**, v. A30, p. 703-714, 1993.

PHILIPP, B.; SCHLEICHER, H.; WAGENKNECHT, W. The influence of cellulose structure on the swelling of cellulose in organic liquids. **Journal of Polymer Science Part C - Polymer Symposium**, v. 42, p.1531–1543, 1973.

PHILIPP, B.; WAGENKNECHT, W.; NEHLS, I.; KLEMM, D.; STEIN, A.; HEINZE, T. Regioselective derivatization of cellulose - routes of synthesis, effects on properties and areas of application. **Polymer News**, v. 21, p. 155-161, 1996.

PHISALAPHONG, M.; JATUPAIBOON, N. Biosynthesis and characterization of bacteria cellulose–chitosan film. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 482–488, 2008.

PINTARIĆ, B.; ROGOŠIĆ, M.; MENCER, H. J. Dilute solution properties of cellulose diacetate in mixed solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 85, p. 331-350, 2000.

PIONTECK, H.; BERGER, W.; MORGENSTERN, B.; FENGEL, D. Changes in Cellulose Structure During Dissolution in LiCl:N,N-Dimethylacetamide and in the Alkaline Iron Tartrate System EWN I. Electron Microscopic Studies on Changes in Cellulose Morphology. **Cellulose**, v. 3, p. 127-139, 1996.

PLASTICS E-LEARNING. Produced by Plastics e-Learning. Disponível em: <<http://www.plastics-elearning.com>>. Acesso em: 15 set. 2009.

POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; BUCHNER, R.; RÖDER, T.; EBNER, G.; BRUGLACHNER, H.; SIXTA, H.; KOSNA, P. The cellulose solvent system *N,N*-dimethylacetamide/lithium chloride revised: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability. **Cellulose**, v. 9, p. 41-53, 2002.

QI, H.; LIEBERT, T.; MEISTER, F.; HEINZE, T. Homogeneous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution. **Reactive & Functional Polymer**, v. 69, p. 779-784, 2009.

RAMOS, L. A.; ASSAF J. M.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Influence of supra-molecular structure and physico-chemical properties on the dissolution of celluloses in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide solvent system. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2638-2647, 2005a.

RAMOS, Ludmila de Araujo. **Correlação entre propriedades físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2005. 263f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005b.

REICHARD, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. Weinheim: VCH, 2003. 653 p.

RINAUDO, M. Chitin and Chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.

RINAUDO, M.; REGUANT, J. Polysaccharide Derivatives, In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.; MATTOSO, L. H. C. (Eds.). **Natural polymers and agrofibers based composites**. São Carlos: UNESP-EMBRAPA-USP, 2000. p. 15-39.

RÖDER, T.; MORGENSTERN, B.; SCHELOSKY, N.; GLATTER, O. Solutions of cellulose in *N,N*- Dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods. **Polymer**, v. 42, P. 6765-6773, 2001.

RÖDER, T.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; KOSMSA, P.; BALDINGER, T.; MORGENSTERN, B.; GLATTER, O. The effect of water on cellulose solutions in DMAc/LiCl. **Macromolecules Symposium**, v. 190, p. 151,159, 2002.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; BARDI, M. A. G. Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. **Polymer Testing**, v. 26, p. 209-215, 2007.

ROY, C.; BUDTOVA, T.; NAVARD, P. Rheological properties and gelation of aqueous cellulose-NaOH solutions. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 259-264, 2003.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 1-8, 2006.

SAMEI, N.; MORTAZAVI, S. M.; RASHIDI, A. S.; SHEIKHZADAH-NAJAR, S. An Investigation on the effect of hot mercerization on cotton fabrics made up of open-end yarns. **Journal of Applied Science**, v. 8, p. 4204-4209, 2008.

SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. **Polymer**, v. 38, n. 12, p. 3045-3054, 1997.

SARKO, A. Recent X-Ray Crystallographic Studies of Celluloses. In: YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. (Eds.). **Cellulose, structure, modification and hydrolysis**. New-York: John Wiley, 1986. 379 p.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1988. p. 286-291.

ŠAUPERL, O.; STANA-KLEINSCHKE, K.; RIBITSCH, V. Cotton cellulose 1, 2, 3, 4 buthanetetracarboxylic acid (BTCA) crosslinking monitored by some physicochemical methods. **Textile Research Journal**, v. 79, p. 780- 791, 2009.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 933-942, 2001.

SCHULT, T.; HJERDE, T.; OPTUN, O. I.; KLEPPE, P. J.; MOE, S. Characterization of cellulose by SEC-MALLS. **Cellulose**, v. 9, p. 149-158, 2002.

SCHULTZ, J.; LAVIELLE, L. Interfacial Properties of Carbon Fiber-Epoxy Matrix Composites. In: Lloyd, D. R.; Ward, T. C.; Schreiber, H. P. **Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers and Other Materials**. American Chemical Society, 1989. Cap. 14 (ACS Symposium Series, 391).

SCHURZ, J. Trends in polymer science, a Bright Future for Cellulose. **Progress in Polymer Science.**, v. 24, p. 481-483, 1999.

SHEN, D. K.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6496-6504, 2009.

SHIBAZAKI, H.; KUGA, S.; OKANO, T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose. **Cellulose.** v. 4, p. 75-87, 1997.

SHREE SANJAY TRADING COMPANY. Produced by Shree Sanjay Trading Company. Disponível em: <<http://www.cottonin.com/>>. Acesso em: 18 set. 2009.

SJÖHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; ERIKSSON, B.; BROWN, W.; COLMSJÖ, A. aggregation of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 153-161, 2000.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry: Fundaments and Applications.** Orlando: Academic Press, 1981. 223 p.

SOARES, S.; CAMINO, G.; LEVCHIK, S. Effect of metal carboxylates on the thermal decomposition of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 25-31, 1998.

SPANGE, S.; FISCHER, K.; PRAUSE, S.; HEINZE, T. Empirical polarity parameters of celluloses and related materials. **Cellulose**, v. 10, p. 201-212, 2003.

SPANGE, S.; PRAUSE, S.; VILSMEIER, E.; THIEL, W. R. Probing surface basicity of solid acids with an aminobenzodifurandione dye as the solvatochromic probe. **The Journal of Physical Chemistry Part B**, v. 109, p. 7280-7289, 2005.

SPANGE, S.; REUTER, A.; VILSMEIER, E.; HEINZE, T.; KEUTEL, D.; LINERT, W. Determination of empirical polarity parameters of the cellulose solvent N, N-dimethylacetamide/LiCl by means of the solvatochromic technique.

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 36, p. 1945-1955, 1998.

SPANGE, S.; VILSMEIER, E.; ZIMMERMANN, Y. Probing the surface polarity of various silicas and other moderately strong solid acids by means of different genuine solvatochromic dyes. **The Journal of Physical Chemistry Part B**, v. 104, p. 6417-6428, 2000.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. New York: Oxford University Press, 1990. 551 p.

STRIEGEL, A. M. Advanced in the understanding of the dissolution mechanism of cellulose in DMAc/LiCl. **Journal of Chilean Chemistry Society**, v. 48, n. 1, p. 73-77, 2003.

TAFT, R. W.; KAMLET, M. J. The solvchromatic comparison method. 2. The $-\alpha$ scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 2886-2894, 1976.

TAMAI, N.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T. Rheological properties and molecular structure of tunicate cellulose in LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 422-432, 2004.

TAMAI, N.; AONO, H.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T. Differences in rheological properties of solutions of plant and bacterial cellulose in LiCl/N,N-dimethylacetamide. **Journal of the Society of Rheology**, v. 31, n. 3, p. 119-130, 2003.

TAPPI PRESS – Viscosity of pulp (capillary viscosimeter method) T230 om – 89. In: TAPPI test methods 1991. Atlanta: TAPPI, 1990. v. 1, p. 1-6.

TASKER, S.; BADYAL, J. P. S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R. W. Hydroxyl accessibility in cellulose. **Polymer**, v. 50, n. 22, p. 4717-4721, 1994.

TERBOJEVICH, M.; COSANI, A.; CONIO, G.; CIFERRI, A.; BIANCHI, E. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivatives. 3. aggregation of cellulose in N, N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v. 18, p. 640-646, 1985.

TIRRELL, M. **Rheology of polymeric liquids**. New York: VCH, 1994.

TOSH, B.; SAIKIA, C. N.; DASS, N. N. Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-N, N-dimethylacetamide solvent system: effect of temperature and catalyst. **Carbohydrate Research**, v. 327, p. 345-352, 2000.

TRINDADE NETO, C. G.; GIACOMETTI, J. A.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. **Carbohydrates Polymer**, v. 62, p. 97-103, 2005.

TURBAK, A. F. Recent developments in cellulose solvent systems. **Tappi Journal**, v. 67, n. 1, p. 94-96, 1984.

TURBAK, A. F. **Wood and agricultural residues**. New York: Academic Press, 1983. p. 87.

UNIVERSITY VIRGINIA. Produdec by University Virginia. Disponível em: <http://www.web.virginia.edu/Heidi/chapter7/chp7.htm>. Acesso em: 20 set. 2009.

VALENTE, A. J. M.; POLISHCHUK, A. YA.; BURROWS, H. D.; LOBO, V. M.M. Permeation of water as a tool for characterizing the effect of solvent, film thickness and water solubility in cellulose acetate membranes. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 275-281, 2005.

VARKA, E.-M. A.; SAVIDIS, G.; TSATSARONI, E. G.; ELEFTERIADIS, G. Cellulose mercerization: use of amino acid-glycerol ethers as wetting agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 1120-1124, 2009.

WEI, Y.; CHENG, F. Effect of solvent exchange on the structure and rheological properties of cellulose in LiCl/DMAc. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3624-3630, 2007.

WENDLANDT, W. W. M. **Thermal analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 9-57

WU, Y.-B.; YU, S.-H.; MI, F.-L.; WU, C.-H.; SHYU, S.-S.; PENG, C.-K.; CHAO, A.-C. Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitosan/cellulose blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 435-440, 2004.

YAN, L.; CHEN, J.; BANGAL, P. R. Dissolving cellulose in a NaOH/ thiourea aqueous solution: a topochemical investigation. **Macromolecular Bioscience**, v. 7, p. 1139–1148, 2007.

YAN, L.; ZHU, Q. Direct observation of the fringed micelles structures of cellulose molecules solvated in dimethylacetamide/LiCl system. **Polymer International**, v. 51, p. 738-739, 2002.

YANAGISAWA, M.; ISOGAI, A. SEC-MALS-QELS Study n the molecular conformation of cellulose in LiCl/amide solution. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1258-1265, 2005.

YAU, W. W.; KIRKLAND, J. J.; BLY, D. D. **Modern size-exclusion liquid chromatography: practice of gel permeation and gel filtration chromatography**. New York: Wiley-Interscience Publication, 1979. 476p.

YE, D.; FARRIOL, X. Improving accessibility and reactivity of celluloses of annual plants for the synthesis of methylcellulose. **Cellulose**, v. 12, p. 507–515, 2005.

YIN, J.; LUO, K.; CHEN, X.; KHUTORYANSKIY, V. V. Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 238–244, 2006.

ZHANG, L.; MAO, Y.; ZHOU, J.; CAI, J. Effects of coagulation conditions on the properties of regenerated cellulose films prepared in NaOH/Urea aqueous solution. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 522-529, 2005.

ZHANG, L.; RUAN, D.; GAO, S. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 1521-1529, 2002.

ZHANG, L.; YANG, G.; XIAO, L. Blend membranes of cellulose cuoxam/casein. **Journal of Membrane Science**, v. 103, p. 65, 1995.

ZHOU, Q.; ZHANG, L.; ZHANG, M.; WANG, B.; WANG, S. Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane. **Polymer**, v. 44, p. 1733-1739, 2003.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives**. New York: Springer, 2008. 285 p.