Daiana Maria Furlan

**ÉSTERES DE CELULOSE: SÍNTESE E POSTERIOR PREPARAÇÃO
DE FILMES COM INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof^a Dr^a Elisabete Frollini

SÃO CARLOS

2014

“Dedico esse trabalho a meu velho guerreiro PAI, Odécio Furlan, pela sua incansável luta diária para oferecer a mim e a minha família todo conforto e educação, por toda preocupação e por sempre me apoiar e me incentivar em todas as escolhas de minha vida, principalmente nos meus estudos. A você, PAI, meu eterno amor e gratidão!

Você é o meu orgulho!”

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à Deus, pela vida, saúde, pelo seu amor e amparo e pela oportunidade de evoluir pessoalmente e profissionalmente.

À professora Elisabete Frollini, pela orientação, confiança, paciência, convivência agradável nesse período e, sobretudo, pela oportunidade de trabalho e contribuição para a minha formação.

Aos professores Laudemir Varanda e Adilson de Oliveira pela parceria que possibilitou a realização de grande parte desse trabalho.

Aos companheiros do grupo de físico-química orgânica, Erika, Cristina, Elaine, Joice, Rachel, Daniella, Bruna, Juliana, Roberta, Bruno e Fernando pela paciência, auxílio e boas risadas, principalmente nos momentos do cafezinho.

Ao doutorando Daniel, por toda sua paciência e incansável ajuda nos momentos de síntese e aos alunos Leonardo e Ângelo por todas as análises magnéticas realizadas na UFSCar.

Aos técnicos, Júlio, Augusto, Carlinhos, Márcio, Aldimar, Silvana, André, Márcia e Luiz por toda paciência e pelas análises realizadas e a Eliana da biblioteca pela atenção e boa vontade.

À minha família, em especial aos meus pais Aparecida e Odécio por todo suporte, amor, preocupação, cuidado e ensinamentos para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje. A minha irmã-mãe Elaine, por toda proteção, amizade, amor fraterno e por estar ao meu lado e me ajudar sempre. Sem você minha irmã eu não conseguiria chegar até onde cheguei.

Ao meu melhor amigo e namorado Ivan, pela sua cumplicidade, amor, carinho, pelos muitos momentos de alegria, sobretudo pela paciência, apoio e compreensão, me dando forças para terminar mais essa jornada. Aos seus pais, Irene e Silvio por toda ajuda, carinho e ótima convivência.

Aos companheiros e amigos que conheci em São Carlos, Amanda, Neinha, Fernanda, Daniela, Virgínia, Tonimar, Bott, Orlando e Anderson, pelos momentos de alegria e descontração. Em especial agradeço a Joice por ter sido prestativa e me ajudado sempre, a Lilian, pelos conselhos, desabafos e pela amizade que construímos, a Ana Eliza, pela sua amizade, carinho e por ter me

dado abrigo assim que cheguei em São Carlos e a minha especial amiga-irmã Juliana, pelo sua amizade fraterna, carinho, pelos conselhos e por ter estado ao meu lado em todos os momentos dessa trajetória me dando forças e me trazendo muitas alegrias.

Às velhas amigas, Kellen, Mariani, Dani e Eliane pelos momentos de descontração, pela ótima companhia e pelas risadas garantidas de sempre. À Eliane, por sempre me incentivar e mostrar que eu sou capaz.

À CAPES, CNPQ e FAPESP, pelo auxílio financeiro para a realização desse projeto.

"Sei que o meu trabalho é uma gota no oceano, mas sem ele o oceano seria menor."

Madre Teresa de Calcutá

Resumo

Considerando o grande interesse na produção de materiais provenientes de fontes renováveis, biocompatíveis e que combinem as propriedades de dois ou mais componentes em um único material, buscou-se contribuir para com estudos sobre a incorporação de nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) em filmes preparados a partir de polpa celulósica de sisal e de acetatos obtidos usando esta polpa. Pretendeu-se obter filmes compósitos com boas propriedades magnéticas e com propriedades mecânicas similares ou melhores que aquelas dos filmes puros. Optou-se por polpa celulósica de sisal pelo fato de a planta ser largamente produzida no país, além de ter rápido crescimento e fibras com alto teor de celulose. A magnetita foi escolhida devido a sua baixa toxicidade quando comparada as NPs metálicas e pelo seu potencial de aplicação em diversas áreas, incluindo a médica. A magnetita foi obtida por decomposição térmica (método do poliol) e caracterizada via microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX) e por magnetometria via SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Os resultados indicaram que as NPs preparadas corresponderam a um sistema de partículas esféricas e monodispersas, com diâmetro médio de $5,1 \pm 0,5$ nm e comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. Os filmes foram preparados a partir da dissolução da polpa celulósica (2 g) em dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl), a 160°C , com ou sem NPs (0,5; 1,4 e $3,0 \text{ g L}^{-1}$) e caracterizados quanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), DRX, propriedades de tração e magnetometria de amostra vibrante (VSM, *Vibrating Sample Magnetometry*). Resultados de absorção atômica (Li) e análise elementar (N) mostraram que LiCl e DMAc foram praticamente eliminados dos filmes. O aumento da concentração das NPs de magnetita nos filmes compósitos tornou-os menos rígidos, com maior resistência à tração e maior alongamento quando comparado ao filme de celulose. A magnetização de saturação dos filmes compósitos (23 ; 31 ; 37 emu g^{-1}) se correlacionou positivamente com o aumento da concentração de NPs. A ausência de histerese e coercividade indicaram que a temperatura ambiente os filmes compósitos são superparamagnéticos. Posteriormente, a celulose foi acetilada em DMAc/LiCl, a 110°C por 4 h, e acetatos com diferentes graus de substituição (GS) foram obtidos. Filmes compósitos a partir destes acetatos foram obtidos em DMAc/LiCl (condições similares aquelas dos filmes de celulose), na ausência e na presença de NPs ($3,0 \text{ g L}^{-1}$). A caracterização destes filmes foi feita por DRX, MEV, EDX, TG e DSC, ensaio de tração e VSM. As imagens MEV mostraram que os filmes de acetatos com diferentes GS apresentaram morfologias distintas e que a introdução das NPs nas matrizes dos diferentes acetatos não teve efeito sobre a morfologia dos filmes. Filmes a partir de acetatos de GS

maior ou igual a 2,0 apresentaram microesferas em sua superfície. Filmes de acetatos mais substituídos foram menos resistentes à tração que os filmes de acetatos mais substituídos e a inserção de NPs nessas matrizes levou a filmes menos rígidos. No geral, filmes compósitos apresentaram menores índices de cristalinidades e decomposição térmica com início a temperaturas inferiores (entre 220 e 270 °C) em relação ao respectivo filme de acetato (controle, entre 280-300 °C), mas sem comprometer as possibilidades de aplicação. Os filmes compósitos baseados nos acetatos de celulose apresentaram comportamento superparamagnético a temperatura ambiente, com temperatura de bloqueio de 14 K e boa magnetização de saturação (27-46 emu.g⁻¹). Não foi observado correlação entre GS e propriedades magnéticas dos filmes, as quais mostraram certa dependência da presença ou não de microesferas. A associação das NPs de magnetita nas matrizes poliméricas, tanto de celulose como de acetato de celulose, levou a filmes poliméricos com boas propriedades magnéticas e mecânicas.

Abstract

Considering the great interest in the production of materials from renewable sources and biocompatible, and that combining the properties of two or more components in a single material, the aim was to contribute to studies on the incorporation of magnetite nanoparticles (NPs) (Fe_3O_4) in films produced from sisal pulp or acetates from this pulp. To obtain composite films with good magnetic properties, as well as mechanical properties similar or better than those of the pure films was also intended. The sisal pulp was chosen due to the fact that the plant is widely produced, not to mention its rapid growth and fibers with a high cellulose concentration. Magnetite was chosen due to its low toxicity when compared with metallic NPs and its potential application in several areas, including the medical area. The magnetite was obtained by thermal decomposition (polyol method) and characterized by transmission and scanning electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and by SQUID magnetometry (superconducting quantum interference device). The results showed that the prepared NPs correspond to a system of spherical and monodisperse particles with a mean diameter of $5.1 \pm 0.5\text{nm}$ and superparamagnetic behavior at room temperature. The films were prepared by dissolving cellulosic pulp (2 g) in dimethylacetamide/lithiumchloride (DMAc/LiCl) to 160°C , with or without NPs (0.5 , 1.4 and 3.0 g g^{-1}) and characterized by electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrum (EDX), XRD, tensile properties and vibrating sample magnetometry (VSM). Results of atomic absorption (Li) and elemental analysis (N) showed that LiCl and DMAc were practically eliminated from the films. Increasing the concentration of magnetite NPs in the composite films made them less rigid, with higher tensile strength and elongation when compared to the cellulose film. The saturation magnetization of the composite films (23 , 31 , and 37 emu g^{-1}) was positively correlated with the concentration of NPs. The lack of hysteresis and coercivity indicated that the composite films are superparamagnetic at room temperature. Subsequently, cellulose was acetylated in DMAc/LiCl, at 110°C for 4h, and acetates with different degrees of substitution (DS) were obtained. Composite films from these acetates were obtained in DMAc/LiCl (conditions similar to those of the cellulose films) in the absence and presence of NPs (3.0 g g^{-1}). The characterization of these films was performed by XRD, SEM, EDX, TG and DSC, tensile testing and VSM. SEM images showed that acetate films with different DS exhibited different morphologies and that the introduction of NPs in the matrices of different acetates had no effect on the morphology of the films. Films from acetates of DS greater than or equal to 2.0 showed microspheres on its surface. Acetate films more substituted were less resistant to traction than acetate films less substituted and the inclusion of NPs in these matrices led to less rigid films. Overall, composite films exhibited lower levels of

crystallinity and thermal decomposition starting at lower temperatures (between 220-270 °C) compared to the corresponding acetate film (control) (between 280-300 °C), but without compromising the ability of application. The composite films based on cellulose acetate showed superparamagnetic behavior at room temperature with blocking temperature of 14 K and good saturation magnetization (27-46 emu.g⁻¹). No correlation between DS and the magnetic properties of the films was observed, which showed some dependence on the presence or absence of microspheres. The association of the NPs in the polymeric matrices of both cellulose and cellulose acetate led to polymeric films with good magnetic and mechanical properties.

Índice de ilustrações

Figura 1 - (A) Planta de sisal madura e (B) Fibras de sisal	31
Figura 2 - Estrutura molecular da celulose	33
Figura 3 - Formação da ligação hemiacetal da glucose resultando em anéis de glucopiranoose	34
Figura 4 - Representação do modelo estrutural das ligações hidrogênio da estrutura cristalina da celulose	36
Figura 5 - Representação das ligações hidrogênio na unidade de celobiose.....	36
Figura 6 - Representação esquemática dos principais componentes da biomassa (celulose, lignina e hemicelulose) na parede celular das plantas	37
Figura 7 - Interconversão das formas polimórficas da celulose	39
Figura 8 - Projeção da cela unitária da celulose I (A) e celulose II (B) no plano a,b	40
Figura 9 - Modelo proposto para as mudanças estruturais ocorridas durante a mercerização da celulose	42
Figura 10 - Mecanismo proposto para a dissolução da celulose no sistema de solvente dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl)	45
Figura 11 - Mecanismo de esterificação da celulose com anidrido de ácido carboxílico	47
Figura 12 - Representação esquemática da derivatização da celulose em meio homogêneo utilizando o sistema de solvente DMAc/LiCl	50
Figura 13 - Representação da estrutura cristalina do tipo espinélio invertido da magnetita	53
Figura 14 - Esquema da síntese de NPs pelo método de decomposição térmica de acetilacetato de ferro, $\text{Fe}(\text{acac})_3$	55
Figura 15 - Ilustração do arranjo dos momentos de dipolo magnético (representado pelas setas) para os materiais diamagnético, paramagnético e ferromagnético, na ausência ($H=0$) e na presença de campo magnético (H)	56
Figura 16 - Representação de uma curva de histerese, magnetização em função de H , para nanopartículas ferromagnéticas (a) e magnetização inicial (b)	57
Figura 17 - Curva teórica da magnetização versus campo magnético para nanopartículas superparamagnéticas (SPM) e ferromagnéticas (FM)	59

Figura 18 - Representação esquemática da dissolução da celulose	64
Figura 19 - Representação do aparato experimental utilizado nas sínteses das NPs de magnetita	66
Figura 20 - Garra do tipo <i>Tension Film</i> , do equipamento de DMA, utilizada para avaliar os filmes	73
Figura 21 - MEV: polpa de celulose de partida (a, b) e polpa mercerizada com solução de NaOH 20% (c, d)	77
Figura 22 - Difratomogramas de raios X das polpas celulósicas de partida e mercerizada com solução de NaOH 20%	80
Figura 23 - Espectros na região do infravermelho para as polpas celulósicas de partida e mercerizada (NaOH 20%)	81
Figura 24 - Curvas TG e DTG para a polpa celulósica de partida (a) e mercerizada com solução de NaOH 20% (b), obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	83
Figura 25 - Decomposição térmica da celulose originando a levoglucosana	85
Figura 26 - Rotas de decomposição secundária da levoglucosana	86
Figura 27 - Etapas de decomposição térmica da celulose	87
Figura 28 - Curvas DSC para a polpa celulósica de partida e mercerizada com solução de NaOH 20%, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	88
Figura 29 - Espectros de FTIR: (a) magnetita (Fe ₃ O ₄) e filme compósito de celulose/magnetita (FCFe _{0,5}), (b) magnetita na região de 1000-400 cm ⁻¹ do infravermelho e (c) magnetita e maghemita comercial	92
Figura 30 - Espectros de FTIR do filme de celulose, FC, e dos filmes compósitos de celulose/NP de magnetita, FCFe _{0,5} , FCFe _{1,4} e FCFe _{3,0} , preparados no sistema de solvente DMAc/LiCl	95
Figura 31 - Difratomogramas de raios X da polpa celulósica de partida e seu respectivo filme, FC, obtido no sistema de solvente DMAc/LiCl	96
Figura 32 - Difrátograma de raios X da magnetita sintetizada por decomposição térmica na presença de polióis e padrão de difração (JCPDS) de magnetita (Fe ₃ O ₄)	97
Figura 33 - Difratomogramas de raios X do filme de celulose, FC, e dos filmes compósitos, FCFe _{0,5} , FCFe _{1,4} e FCFe _{3,0} , preparados em DMAc/LiCl. (a) ângulo de varredura de 5 a 80° em 2θ e (b) ampliação da região correspondente à difração da magnetita, Fe ₃ O ₄	93

Figura 34 - MEV da superfície do filme de celulose, FC (a) e dos filmes compósitos: FCFE _{0,5} (b), FCFE _{1,4} (c) e FCFE _{3,0} (d) e seus respectivos espectros EDX	100
Figura 35 - MEV do corte transversal do filme de celulose, FC (a) e dos filmes compósitos: FCFE _{0,5} (b), FCFE _{1,4} (c) e FCFE _{3,0} (d).....	103
Figura 36 - Imagens de MET das NPs de magnetita (a) e ajuste gaussiano da distribuição de tamanho das partículas para a magnetita (b)	104
Figura 37 - Imagens de MET dos filmes compósitos FCFE _{0,5} (a) e FCFE _{1,4} (b)	105
Figura 38 - Curvas TG e DTG para a polpa celulósica mercerizada (a) e para o filme de celulose, FC (b), obtidos sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	106
Figura 39 - Curvas TG (a) e DTG (b) para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos, FCFE _{0,5} , FCFE _{1,4} e FCFE _{3,0} , obtidos sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	107
Figura 40 - Módulo de elasticidade do filme de celulose, FC, e dos filmes compósitos, FCFE _{0,5} , FCFE _{1,4} e FCFE _{3,0}	110
Figura 41 - Magnetização em função do campo magnético aplicado para a magnetita, Fe ₃ O ₄ , nas temperaturas de 5 K e 300 K. Inserção: ampliação da curva de magnetização na região de baixo campo externo aplicado (-400 a 400 Oe)	112
Figura 42 - Curvas ZFC e FC para as nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄), aplicando um campo magnético externo de 50 Oe	114
Figura 43 - Curvas de magnetização dos filmes FC, FCFE _{0,5} , FCFE _{1,4} e FCFE _{3,0} , a 300 K, em função do campo magnético aplicado, paralelo à superfície dos filmes (g = massa de Fe ₃ O ₄ nos filmes determinada por TG, atmosfera de ar).....	115
Figura 44 - Espectro de RMN ¹ H de acetato de celulose (GS=0,7), com as áreas de integração delimitadas (em vermelho) e os respectivos valores das integrais I _{H, metila} e I _{H, UAG} que foram utilizadas para o cálculo de GS	118
Figura 45 - Dependência do GS em função da razão molar (reagente acetilante/UAG) para os acetatos	119
Figura 46 - Difrátogramas de raios X do acetato de celulose de GS 0,7 (AC _{0,7})	120
Figura 47 - Espectros de FTIR da polpa celulósica mercerizada e do acetato de celulose (GS=2,0)	122
Figura 48 - Curvas TG e DTG do acetato de celulose de GS=0,7, obtidas sob atmosfera de N ₂ (50 mL.min ⁻¹)	124
Figura 49 - Curvas DTG para os acetatos de celulose com diferentes GS, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	124

Figura 50 - Curvas DSC dos acetatos de celulose com diferentes GS, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹). Inserção: curva DSC (ampliada) do AC _{1,3}	126
Figura 51 - MEV da superfície dos filmes de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/Fe ₃ O ₄ (FACFe) de diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7 e espectros de EDX dos filmes compósitos	130
Figura 52 - MEV do corte transversal dos filmes de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/Fe ₃ O ₄ (FACFe) de diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7 e espectros de EDX dos filmes compósitos	133
Figura 53 - Difratomogramas de raios X: (a) amostras com GS 0,7 e (b) amostras com GS 2,7. Superior: filme de acetato de celulose, FAC, e filme compósito (FACFe). Inferior: ampliação da região de difração da magnetita nos filmes compósitos	135
Figura 54 - Curvas DTG para o filme de celulose (FC) e para os acetatos de celulose (AC), filmes de acetatos de celulose (FAC) e respectivos filmes compósitos (FACFe) com diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	138
Figura 55 - Curvas DSC para o filme de celulose (FC) e para os filmes de acetatos de celulose (FAC) e respectivos filmes compósitos (FACFe), com diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹)	141
Figura 56 - Alongamento, resistência à tração e módulo de elasticidade dos filmes de celulose (FC), de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/Fe ₃ O ₄ (FACFe) com GS de 0,7 a 2,7, a 25 °C	143
Figura 57 - Curvas de magnetização dos filmes compósitos FACFe _{0,7} , FACFe _{1,3} , FACFe _{2,0} , FACFe _{2,2} e FACFe _{2,7} , a 300 K, em função do campo magnético aplicado, paralelo à superfície dos filmes (g = massa de Fe ₃ O ₄ nos filmes, determinada por TG em atmosfera de ar)	145
Figura 58 - Curvas ZFC/FC: (a) filme compósito FACFe _{1,3} e (b) nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , aplicando um campo magnético externo de 50 Oe	147

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Quantidade percentual de celulose presente em diversas fontes	30
Tabela 2 - Filmes baseados em matriz celulósica produzidos no presente projeto	68
Tabela 3 - Propriedades da polpa celulósica de partida e mercerizada com solução de NaOH 20%.....	78
Tabela 4 - Resultados das análises termogravimétrica, sob atmosfera de nitrogênio, das polpas celulósicas de partida e mercerizada	83
Tabela 5 - Quantidades percentuais de nitrogênio (N), via análise elementar, para a polpa celulósica mercerizada, para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos, FCF _{Fe0,5} , FCF _{Fe1,4} e FCF _{Fe3,0}	90
Tabela 6 - Teor de lítio, via absorção atômica, para a polpa celulósica mercerizada, para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos, FCF _{Fe0,5} , FCF _{Fe1,4} e FCF _{Fe3,0}	91
Tabela 7 - Relação das bandas de absorção no infravermelho e seus respectivos modos de vibração identificados para a magnetita (Fe ₃ O ₄) e para o filme compósito de celulose/magnetita (FCF _{Fe0,5})	93
Tabela 8 - Índice de cristalinidade (Ic) para a polpa celulósica mercerizada, para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos de celulose/NP de magnetita, FCF _{Fe0,5} , FCF _{Fe1,4} e FCF _{Fe3,0}	99
Tabela 9 - Resultados das análises termogravimétricas, sob atmosfera de nitrogênio, da polpa celulósica mercerizada, do filme de celulose, FC, e dos filmes compósitos, FCF _{Fe0,5} , FCF _{Fe1,4} e FCF _{Fe3,0}	108
Tabela 10 - GS dos acetatos de celulose, determinados por análise de RMN ¹ H, preparados no sistema de solvente DMAc/LiCl, utilizando diferentes volumes do reagente acetilante.....	119
Tabela 11 - Índices de cristalinidade (Ic) da polpa celulósica mercerizada e dos acetatos de celulose, obtidos por difração de raios X.....	121
Tabela 12 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho para a polpa celulósica e para o acetato de celulose (AC _{2,7}) com as possíveis atribuições	122
Tabela 13 - Resultados das análises termogravimétricas, sob atmosfera de nitrogênio, da polpa celulósica mercerizada e dos acetatos de celulose de diferentes GS.....	125

Tabela 14 - Teor de lítio, via absorção atômica, para os filmes de acetato de celulose, FAC, e para os filmes compósitos, FACFe de diferentes GS	128
Tabela 15 - Índices de cristalinidade (Ic) da polpa celulósica, dos acetatos de celulose, AC, e seus respectivos filmes, FAC e FACFe, obtidos por difração de raios X.....	136
Tabela 16 - Resultados das análises termogravimétricas, sob atmosfera de nitrogênio, do filme de celulose, FC, filmes de acetato de celulose de diferentes GS, FAC e os respectivos filmes compósitos, FACFe	139

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

$\overline{GP}_v$	Grau de polimerização médio
$\overline{GS}$	Grau de substituição médio
$\overline{MM}_v$	Massa molar viscosimétrica média
AC	Acetato de celulose
AC _{GS}	Acetato de celulose com seu respectivo GS
CUEN	Cuproetilenodiamina
DMAc	Dimetilacetamida
emu	<i>Electromagnetic units</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Primeira Derivada da curva TG
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FAC	Filme de acetato de celulose
FAC _{GS}	Filme de acetato de celulose com seu respectivo GS
FC	Filme de celulose
FC _[Fe]	Filme de celulose com magnetita em concentração expressa por g.L ⁻¹
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform InfraRed</i>)
H	Campo magnético
H _c	Coercividade
I _c	Índice de Cristalinidade
JCPD	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LiCl	Cloreto de lítio
M	Magnetização
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M _r	Campo magnético remanescente
M _s	Magnetização de saturação
NaOH	Hidróxido de sódio
NPs	Nanopartículas
NPMs	Nanopartículas magnéticas
-OH	Hidroxila
Oe	<i>Oersted</i>
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T _B	Temperatura de bloqueio
TFA	Ácido trifluoracético
TG	Termogravimetria
T _i	Temperatura inicial de decomposição
T _f	Temperatura final de decomposição
T _p	Temperatura da taxa máxima decomposição
T _g	Temperatura de transição vítrea

UAG	Unidade(s) anidroglicosídica(s) da celulose
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante (<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>)

Sumário

1 INTRODUÇÃO	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 Importância da celulose e ocorrência na natureza	29
2.2 Planta de Sisal	31
2.3 Composição Química e Características Estruturais da Celulose	32
2.3.1 <i>Composição Química e Estrutura Molecular</i>	32
2.3.2 <i>Estrutura Cristalina e Polimorfismo Cristalino</i>	35
2.4 Pré-tratamento da celulose (mercerização)	39
2.5 Dissolução da celulose em DMAc/LiCl	42
2.6 Derivatização da celulose em DMAc/LiCl: Obtenção de ésteres de celulose	46
2.7 Filmes de celulose e acetatos de celulose.....	50
2.8 Filmes compósitos de celulose (ou acetatos de celulose) e nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4)	51
2.9 A estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4).....	53
2.10 Síntese das NPs de magnetita por decomposição térmica	54
2.11 Propriedades magnéticas das nanopartículas	55
3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	60
3.1 Justificativa.....	60
3.2 Objetivos	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1 Materiais.....	62
4.1.1 <i>Celulose utilizada</i>	62
4.1.2 <i>Reagentes</i>	62
4.2 Métodos.....	63
4.2.1 <i>Mercurização da polpa celulósica</i>	63
4.2.2 <i>Síntese dos ésteres de celulose</i>	63
4.2.2.1 Dissolução da polpa celulósica mercurizada em DMAc/LiCl	63
4.2.2.2 Esterificação da celulose	65
4.2.3 <i>Síntese das NPs de magnetita a partir de decomposição térmica na presença de polióis</i>	65

4.2.4 Preparação dos filmes de celulose, filmes de ésteres de celulose e filmes compósitos de celulose/NPs de magnetita e ésteres/NPs de magnetita	67
4.2.5 Caracterizações	68
4.2.5.1 Grau de polimerização viscosimétrico (GP_v) e massa molar viscosimétrica (MM_v) médios	69
4.2.5.2 Teor de α -celulose	70
4.2.5.3 Teor de umidade	70
4.2.5.4 Índice de cristalinidade (I_c)	70
4.2.5.5 Morfologia da superfície das fibras	71
4.2.5.6 Espectroscopia FTIR	72
4.2.5.7 Análises térmicas	72
4.2.5.8 Ensaio de tração	73
4.2.5.9 Grau de substituição dos ésteres	74
4.2.5.10 Absorção atômica de lítio	74
4.2.5.11 Análise elementar	75
4.2.5.12 Medidas magnéticas	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Caracterização das polpas celulósicas	76
5.1.1 Morfologia da superfície das fibras	76
5.1.2 Caracterização da polpa celulósica	78
5.1.3 Espectroscopia FTIR	81
5.1.4 Análises térmicas	82
5.2 Caracterização dos filmes de celulose, das NPs de magnetita e dos filmes compósitos de celulose/NPs de magnetita	89
5.2.1 Análise elementar	89
5.2.2 Absorção atômica de lítio	90
5.2.3 Espectroscopia FTIR	91
5.2.4 Difração de raios X (DRX)	96
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDX)	100
5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	103
5.2.7 Análises térmicas	106
5.2.8 Ensaio de tração	109
5.2.9 Propriedades magnéticas	111
5.3 Caracterização dos acetatos de celulose	117

5.3.1 Grau de Substituição (GS).....	117
5.3.2 Índice de cristalinidade (Ic)	120
5.3.3 Espectroscopia FTIR.....	121
5.3.4 Análises térmicas.....	123
5.4.1 Absorção atômica de lítio.....	128
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDX).....	129
5.4.3 Difração de raios X (DRX).....	135
5.4.4 Análises Térmicas.....	137
5.4.5 Ensaio de tração.....	143
5.4.6 Propriedades Magnéticas.....	145
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	148
REFERÊNCIAS.....	150

1 INTRODUÇÃO

A química e a tecnologia de polímeros naturais e derivados vêm sendo bastante explorada no sentido de sua aplicação como uma possível alternativa à substituição de polímeros não biodegradáveis provenientes de fontes fósseis, em determinadas aplicações, devido ao fato do crescente descarte desses últimos sem fins apropriados e ao seu longo tempo de degradação no meio ambiente.

O Brasil, um dos maiores produtores agrícolas do mundo, apresenta um grande potencial em biomassa. A necessidade da valorização de subprodutos agrícolas não utilizados na industrialização, bem como excedentes de safra para geração de novos produtos rentáveis é de consenso entre as nações industrializadas, e permite a exploração da biomassa como um recurso natural sustentável e sua aplicação de forma diferenciada daquelas já consideradas.

Os polissacarídeos representam uma opção interessante para a substituição de materiais tradicionais. A síntese de derivados de celulose com aplicações diferenciadas tem sido alvo de estudo, principalmente pelo fato de a celulose ser proveniente de fontes renováveis, além de ser um polímero abundante e biodegradável. (PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008; MORGADO; FROLLINI, 2011). A estrutura química única desse polissacarídeo difere-o dos polímeros sintéticos em virtude de suas características como caráter hidrofílico, estereoregularidade, polifuncionalidade (devido aos grupos hidroxilas reativos), alta rigidez da cadeia e sua sensibilidade em relação à hidrólise e à oxidação (KLEMM et al., 2005). Essas características associadas a sua versatilidade e baixo custo conferem a celulose um potencial imenso para uso em indústria e como material de partida na preparação de novos materiais, incluindo os híbridos orgânicos-inorgânicos, considerados no presente estudo.

Com o objetivo de fornecer certas propriedades específicas aos polímeros, a preparação de materiais compósitos constituídos de nanopartículas magnéticas (NPMs) e polímero, em especial celulose, tem despertado grande interesse em pesquisadores das mais diversas áreas, principalmente nos campos relativos à biomedicina e biotecnologia. Esse novo tipo de material híbrido, devido à contribuição dos componentes individuais presentes nos materiais, pode exibir propriedades estruturais e funcionais diferenciadas, além de vantagens como, biocompatibilidade e biodegradabilidade (LIU et al., 2006; ZHOU et al., 2008; LIU;

ZHOU; ZHANG, 2011). Além disso, a dispersão de nanopartículas magnéticas em um polímero orgânico para formar compósitos magnéticos pode fornecer aos materiais algumas propriedades importantes, as quais não seriam exibidas pelas nanopartículas quando essas se encontram isoladas ou não dispersas (LASSALLE; ZYSLER; FERREIRA, 2011). Assim, a funcionalidade transmitida à celulose pelas NPMs, tem aumentado a atratividade e utilidade dos materiais celulósicos magnéticos.

Os óxidos de ferro, em especial, a magnetita (Fe_3O_4) são as partículas magnéticas mais comumente incorporadas em matrizes poliméricas em escala nanométrica. Suas excelentes propriedades magnéticas, a biocompatibilidade de sua superfície, sua baixa toxicidade em relação às NPs metálicas e sua alta estabilidade química tornam as NPs de magnetita versáteis para uma variedade de aplicações, como armazenamento de dados, diagnóstico e terapia em medicina, blindagem eletromagnética, papel de impressão magnética, remediação ambiental entre outras (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007; ZHANG; ZHEN, 2012).

No presente estudo, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas e incorporadas a uma matriz celulósica, assim como em matrizes de acetatos de celulose de modo a produzir materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, mais especificamente, filmes compósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância da celulose e ocorrência na natureza

A celulose, um dos principais constituintes da parede celular da maioria das plantas, é o polímero orgânico natural mais abundante disponível em todo o mundo, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas do total da biomassa produzido anualmente. Utilizada pela humanidade desde cerca de 150 anos atrás, sob as mais diversificadas formas, como algodão ou linho na produção de fibras têxteis ou na forma de madeira na construção civil e como principal componente do papel, a celulose é considerada uma fonte de matéria-prima quase que inesgotável frente ao aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e renováveis (KLEMM et al., 2005). Industrialmente, a celulose é muito usada na produção de papel, na indústria madeireira, como emulsificador, agente dispersante e agente gelificante, entre outras aplicações (DONINI et al., 2010).

Fungos, algas, bactérias e até mesmo alguns animais marinhos podem sintetizar celulose (RAMOS et al., 2005; IOELOVICH, 2008; CIACCO et al., 2010; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010), sendo que sua quantidade no material varia de acordo com a origem da fonte (FENGEL; WEGENER, 1989) (Tabela 1). No entanto, fibras provenientes de vegetais constituem a maior fonte de celulose contendo de 40 até 90% ou mais desse polissacarídeo (FENGEL; WEGENER, 1989; IOELOVICH, 2008). Parte das fibras provém do tronco de árvores, podendo vir também de folhas, como no caso do sisal, juta, rami e outras ou ainda dos frutos, como no algodão (FENGEL; WEGENER, 1989).

A abundância da celulose na natureza, associada às características do polímero, tais como material renovável e biodegradável, faz da celulose alvo de interesse em pesquisas, sendo amplamente utilizada como matéria-prima para inúmeras aplicações industriais, podendo ainda ser modificada quimicamente com o objetivo de produzir materiais com características específicas e bem definidas via métodos que possuem boa reprodutibilidade (ALMEIDA et al., 2013). A celulose e seus derivados possuem grandes aplicações tecnológicas, sendo empregados principalmente como fibras, filtros e membranas nos mais diversos setores comerciais (CIACCO et al., 2010; RODRIGUES et al., 2013). Assim a tendência para esse tipo de recurso que é a celulose e a adaptação de produtos inovadores para a

ciência, medicina e tecnologia levou a um renascimento global de pesquisa em celulose, na última década, no que diz respeito ao uso prolongado desse polímero (CIOLACU D.; CIOLACU, F.; POPA, 2011).

Comercialmente, as fontes de celulose mais comuns são a polpa a partir da madeira e o algodão, utilizadas para a produção de acetatos de celulose para fibras, filmes e plásticos. (NEVELL; ZERONIAN, 1985; KRASSIG, 1993; HEINZE; LIEBERT; 2001). Fibras vegetais adicionais comercialmente importantes incluem cana de açúcar, juta, linho, rami, abacá e sisal (NEVELL; ZERONIAN, 1985; RAMOS et al., 2005), visto que são fontes lignocelulósicas de rápido crescimento e renovação quando comparadas com a madeira, considerando o longo tempo desta para estar em condições adequadas para serem produtoras de celulose. Dentre as fontes citadas, as maiores quantidades de celulose podem ser encontradas no algodão (linter), rami e sisal (Tabela 1) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Tabela 1 - Quantidade percentual de celulose presente em diversas fontes

Material	Celulose (%)
Algodão	95-99
Rami	80-90
Sisal	66-82
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Casca de árvore	20-30
Musgos	25-30
Bactéria	20-30

Fonte: FENGEL, D.; WEGENER, G., 1989.

No presente projeto, a fonte celulósica correspondeu ao sisal.

2.2 Planta de Sisal

Originária do México, o sisal, *Agave sisalana* (Figura 1A), é uma planta que se adapta facilmente às regiões tropicais e subtropicais, podendo também ser cultivada em regiões semi-árida e suportar secas prolongadas e temperaturas elevadas (EMBRAPA, 2006; CUNHA et al., 2011). É a principal fonte de extração de fibras duras vegetais utilizadas como matéria-prima em diversos segmentos, como na confecção de artesanatos (tapetes, cordas, bolsas, redes de pesca e outras), na produção de celulose para fabricação dos mais diversos tipos de papéis, na indústria automobilística e na construção civil (FAO; CUNHA et al., 2011).

A produção mundial anual de fibras de sisal (Figura 1B) corresponde a aproximadamente 4,5 milhões de toneladas (LI; MAI; YE, 2000; MISHRA et al., 2004). O Brasil é o maior produtor da fibra (CIACCO et al., 2010; CUNHA et al., 2011; RAMIRES; FROLLINI, 2012; ALMEIDA et al., 2013), sendo a segunda maior produção encontrada no continente africano, na Tanzânia, porém com um considerável distanciamento da produção do Brasil (FAO). O estado da Bahia, seguido por Paraíba e Rio Grande do Norte são os estados brasileiros que mais produzem a fibra (EMBRAPA, 2006), sendo responsáveis por 51 % da produção mundial e um rendimento de 80 milhões de dólares em divisas para o Brasil, além de gerar mais de meio milhão de empregos diretos e indiretos devido à sua cadeia produtiva (EMBRAPA, 2006; CUNHA et al., 2011).

Figura 1 – (A) Planta de sisal madura¹ e (B) Fibras de sisal²

¹ <http://mw2.google.com/mw-panoramio/photos/medium/30560352.jpg>

² http://img.alibaba.com/photo/367200426/Natural_Sisal_Fiber.jpg

A fibra de sisal é uma das fibras naturais mais amplamente utilizadas devido principalmente ao seu alto conteúdo de celulose, à sua facilidade de cultivo e ao seu curto tempo de renovação (MISHRA et al., 2004; PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008; ARACRI; VIDAL, 2012; PERES DE PAULA et al., 2012; RAMIRES; FROLLINI, 2012). A primeira colheita ocorre 36 meses após o plantio, sendo as próximas colheitas realizadas num período de 12 meses, na região nordeste, podendo o corte ser antecipado (EMBRAPA, 2006; PERES DE PAULA, 2012). O ciclo da planta dura em média de 8 a 10 anos (EMBRAPA, 2006). A fibra de sisal é extraída das folhas da planta (LI; MAI; YE, 2000; PERES DE PAULA et al., 2012) e geralmente contém 67-78% de celulose, 10-14% hemicelulose, 8-12% de lignina, 10% de pectinas, 2% de ceras e cerca de 1% em peso de cinzas (LI; MAI; YE, 2000; MISHRA et al., 2004), sendo sua microestrutura formada por uma matriz não cristalina de hemicelulose e lignina reforçada por microfibrilas de celulose dispersas ao longo de toda a extensão da fibra (MISHRA et al., 2004).

Outra vantagem das fibras de sisal em relação às demais fibras lignocelulósicas está relacionada com sua alta resistência mecânica. No entanto, propriedades tais como, rigidez, dureza e resistência à tração das fibras são dependentes de fatores como, idade da planta, condições de cultivo, bem como do percentual de celulose presente no vegetal (MISHRA et al., 2004; NICOLAI; BOTARO; CUNHA, 2008; RAMIRES; FROLLINI, 2012).

No presente estudo o uso da polpa de sisal, correspondente ao material resultante da extração de lignina, foi escolhida pelo fato de a planta ter ciclo curto de crescimento, pela alta disponibilidade das fibras no país, assim como pelo alto teor de celulose da fibra.

2.3 Composição Química e Características Estruturais da Celulose

2.3.1 Composição Química e Estrutura Molecular

A celulose é um homopolissacarídeo linear que consiste de unidades do monômero β -D-anidroglicopiranosose (ou somente β -D-glucose) (UAG) unidas por ligações glicosídicas β -(1,4). Essas ligações são formadas pela condensação de duas unidades de UAG com a eliminação de uma molécula de água entre os grupos

hidroxilas dos carbonos 1 e 4. (FENGEL; WEGENER, 1989; KRASSIG, 1993; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

Na molécula completamente estendida, as unidades adjacentes de UAG na cadeia são orientadas com seus planos médios a um ângulo de 180° uma em relação à outra, assim a unidade de repetição na celulose é a celobiose, cujo comprimento corresponde a 1,03 nm (NEVELL; ZERONIAN, 1985, KRASSIG, 1993; KLEMM et al., 2005) (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose

Fonte: GRANSTROM, M., 2009

Cada unidade de UAG na celulose possui 3 grupos hidroxilas nas posições C-2, C-3 e C-6. As hidroxilas localizadas nos carbonos 2 e 3 correspondem a álcoois secundários, enquanto que a localizada no carbono 6 é um álcool primário. Passíveis de sofrer reações características de álcoois, esses grupos são reativos e úteis, pois viabilizam a introdução de novos grupos funcionais no polímero. Os grupos hidroxilas vicinais representam uma estrutura típica de glicol. Localizados nas extremidades da cadeia possuem comportamentos distintos. O grupo $-OH$ no carbono assimétrico C-1, possui propriedades redutoras, enquanto que, o grupo $-OH$ no final do C-4 é uma hidroxila alcoólica e portanto, não-redutora (FENGEL; WEGENER, 1989; KRASSIG, 1993; GARRET; GRISHAM, 1999) (Figura 2). A hidroxila em C-1 corresponde a um grupo aldeído hidratado derivado da formação do anel que é resultante do ataque nucleofílico da hidroxila livre em C-5 ao carbono C-1 do grupo aldeído da cadeia aberta (Figura 3) (FENGEL; WEGENER, 1989; GARRET; GRISHAM, 1999).

Figura 3 - Formação da ligação hemiacetal da glucose resultando em anéis de glucopirranose

Fonte: GARRET, R. H.; GRISHMAN, C. M., 1999.

A ciclização da molécula de D-glucose gera um centro assimétrico em C-1 (carbono anomérico) e, portanto, dois diastereoisômeros (anômeros α e β) que diferem entre si pela conformação do grupo hidroxila ligado ao carbono anomérico. Para a α-D-glucose o grupo hidroxila ligado ao centro anomérico está em axial, ou seja, em perpendicular em relação ao plano médio do anel, enquanto que para a β-D-glicose, está em equatorial, isto é, no plano médio do anel (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

A extensão da cadeia de celulose é indicada pelo grau de polimerização médio ($\overline{GP}$), ou seja, pelo número de unidades de UAG que formam a cadeia polimérica (NEVELL; ZERONIAN, 1985). Na fibra, a celulose nativa é polidispersa, ou seja, consiste de uma mistura de macromoléculas com mesma composição, mas com diferentes tamanhos de cadeia, portanto, o GP deve ser representado em termos de valor médio (KENNEDY et al., 1985; FENGEL; WEGENER, 1989). O GP da celulose varia conforme a fonte de obtenção e o tratamento ao qual a mesma foi submetida. Para a polpa de madeira, o GP varia entre 300-1.700, enquanto que para o algodão e outras fibras vegetais esse valor pode ser encontrado no intervalo de 800-10.000, podendo chegar até cerca de 44.000 para a celulose proveniente de algas. Celulose nativa possui um valor de GP maior que aquele encontrado para as

celuloses regeneradas (recuperada a partir da celulose dissolvida), as quais, em geral, contêm de 200 a 500 unidades de repetição de UAG por cadeia (KLEMM et al., 2005; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

2.3.2 Estrutura Cristalina e Polimorfismo Cristalino

A cadeia de celulose é alongada e as unidades de UAG são arranjadas em um plano. Os anéis de glucose adotam a conformação mais estável na forma de cadeira, de modo que átomos de hidrogênio ficam posicionados na posição axial, enquanto os grupos hidroxilas estão na posição equatorial (conformação da β -D-glucose) (Figura 2), podendo interagir entre si formando ligações hidrogênio intra- e intermoleculares (FENGEL; WEGENER, 1989).

As ligações intramoleculares (entre grupos hidroxilas em uma mesma cadeia) são responsáveis pela estabilização das cadeias de celulose, conferindo dureza e rigidez às mesmas, o que reflete em sua alta viscosidade quando em solução, além de sua grande tendência a se cristalizar e sua habilidade em formar fios fibrilares (KRASSIG, 1993). As ligações intermoleculares (entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes) são responsáveis pela coesão inter-cadeias e pela formação da estrutura supramolecular da fibra de celulose conforme mostrado na Figura 4 (FENGEL; WEGENER, 1989). Como resultado da sua estrutura supramolecular, o estado sólido da celulose é representado por áreas cristalinas e não cristalinas. (KLEMM et al., 2005).

Figura 4 - Representação do modelo estrutural das ligações hidrogênio da estrutura cristalina da celulose

Fonte: Adaptado a partir de GARRET, R. H.; GRISHMAN, C. M., 1999.

A partir de estudos de difração de raios X verificou-se que as possíveis ligações hidrogênio intramoleculares presentes na molécula de celulose são formadas entre o átomo de hidrogênio da hidroxila em C-3 e o átomo de oxigênio do anel ligado ao C-5 e também entre as hidroxilas dos carbonos C-2 e C-6. As ligações hidrogênio intermoleculares, de natureza intraplanar e interplanar, envolvem as hidroxilas ligadas aos carbonos C-3 e C-6 de unidades adjacentes (KENNEDY et al., 1985). A Figura 5 mostra as possíveis ligações hidrogênio intramoleculares e intermoleculares que ocorrem nas unidades de repetição de celobiose.

Figura 5 – Representação das ligações hidrogênio na unidade de celobiose

Fonte: Adaptado de DONINI, I. A. N., et al., 2010

Devido à presença de inúmeras ligações hidrogênio intermoleculares em sua estrutura, a molécula de celulose tem uma alta tendência em se agregar em arranjos paralelos de modo a formar as microfibrilas. Estas são estruturas longas e finas de comprimento variável que possuem segmentos de cadeias de celulose altamente ordenadas chamados de *cristalitos* ou *região cristalina*, intermediadas por segmentos de cadeias não ordenadas chamados de *região não cristalina*. As microfibrilas, por sua vez, se agregam formando as fibrilas ou macrofibrilas que finalmente se ordenam para formar as paredes celulares da fibra (SJOSTROM, 1981). Nas paredes celulares dos vegetais, as microfibrilas de celulose distribuídas ao longo de toda a fibra atuam reforçando a matriz amorfa de lignina e hemicelulose, que protegem as cadeias de celulose e ajudam a conferir maior resistência à fibra (Figura 6) (MISHRA et al., 2004).

Figura 6 – Representação esquemática dos principais componentes da biomassa (celulose, lignina e hemicelulose) na parede celular das plantas

Fonte: SHEN, D., et al., 2013

As regiões cristalinas devem ser entendidas como regiões onde uma alta ordem prevalece. Por outro lado uma região não ordenada ou não cristalina não deve ser definida como uma falta total de ordem como acontece em um estado líquido, mas sim como uma região onde existem níveis intermediários de empacotamentos entre uma fase líquida e um estado cristalino (OTT; SPURLIN; GRAFFLIN, 1954).

A porção de material cristalino na celulose *in nativa* varia de acordo com a origem da fonte, podendo ser denominada como Índice de Cristalinidade (Ic). O Ic é uma importante propriedade na diferenciação de polímeros celulósicos e influencia a

reatividade da celulose. O polissacarídeo proveniente de plantas superiores pode apresentar um Ic entre 50-75%, enquanto que a celulose isolada de algas pode ser apresentar maior cristalinidade, alcançando valores de até 90% (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

As propriedades físicas, bem como o comportamento químico e a reatividade da celulose não são somente influenciadas pela composição química da molécula, mas também pelo arranjo espacial das moléculas na “arquitetura” das fibras (KENNEDY et al., 1985; CIOLACU D.; CIOLACU F.; POPA, 2010). Como consequência da intensidade das ligações hidrogênio e da sua estrutura fibrosa, os materiais celulósicos são estáveis termicamente, possuem alta resistência à tensão e são insolúveis na maioria dos solventes (SJOSTROM, 1981).

Várias formas cristalinas foram identificadas para a celulose, sendo que as mais conhecidas são celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV, todas as quais exibem padrões de difração distintos. As celulosas I e II correspondem as duas formas mais estudadas. Celuloses nativas consistem de celulose I, cuja estrutura é formada sob circunstâncias especiais presentes nos mecanismos de biossíntese da celulose e pode coexistir sob duas fases cristalinas distintas, $I\alpha$ e $I\beta$ (GILBERT, 1994), as quais diferem entre si pelo deslocamento das cadeias adjacentes de um quarto do eixo c da cela unitária, perpendicular a folha, mostrada sequencialmente na Figura 8 (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010). A quantidade relativa de cada fase depende da fonte de celulose nativa. Celuloses provenientes de algas e bactérias são ricas em fase $I\alpha$, enquanto que celulosas de plantas superiores (madeira, algodão, rami, sisal entre outras) consistem principalmente da fase $I\beta$ (GILBERT, 1994).

A celulose I, estrutura termodinamicamente menos estável, pode ser convertida nas demais estruturas cristalinas, das quais a celulose II é a estrutura mais estável, como será posteriormente descrito. Ela pode ser formada a partir da celulose I por processos tais como, regeneração e mercerização. A regeneração consiste na dissolução da celulose em solvente apropriado e sua subsequente precipitação, assim como é feito na formação de fibras e filmes, enquanto que a mercerização envolve o intumescimento intracristalino da celulose em solução concentrada de hidróxido de sódio, seguido de sua lavagem e secagem (KOLPAK; WEIH; BACKWELL, 1978; KLEMM et al., 2005; YUE et al., 2012). Esse último processo conduz a uma melhoria nas propriedades de fios de algodão e tecidos

(KOLPAK; WEIH; BACKWELL, 1978) e à produção de fibras e filmes com excelentes propriedades, levando a ampla aplicação da celulose na indústria química (YUE et al., 2012).

O tratamento da celulose I e celulose II com aminas ou amônia líquida leva a formação da celulose III_I e celulose III_{II}, respectivamente. Quando tratada com glicerol em altas temperaturas (> 200 °C), tanto a celulose III, quanto as celuloses I e II produzem a celulose IV que também pode existir como celulose IV_I e IV_{II} dependendo do material de partida tratado, celulose I ou III_I e celulose II ou III_{II}. A Figura 7 mostra a interconversão da celulose em suas várias formas cristalinas.

Figura 7 – Interconversão das formas polimórficas da celulose

Fonte: Adaptado de FENGEL, D.; WEGENER, G., 1989

2.4 Pré-tratamento da celulose (mercerização)

A mercerização, denominada assim devido ao seu inventor Jonh Mercer, é o nome dado à conversão cristalográfica da celulose I (celulose nativa) à celulose II devido ao intumescimento das fibras de celulose nativa em solução de hidróxido de sódio (KOLPAK; WEIH; BACKWELL, 1978; KROON-BATENBURG; KROON, 1997), em uma faixa de concentração que varia de 12 a 20% (SJOSTROM, 1981). O

intumescimento consiste na interação física entre os grupos hidroxilas reativos da celulose e agentes químicos presentes no meio de reação.

O processo de mercerização é irreversível e leva a uma modificação na estrutura supramolecular e na morfologia da celulose, facilitando posteriormente a sua solubilização. A mercerização não tem efeito sobre a composição química da celulose, sendo a conversão entre as suas formas cristalográficas decorrente da possibilidade do grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$), ligado ao C-5 do anel de UAG, poder assumir diferentes conformações, gerando estruturas de empacotamento distintas das cadeias de celulose em um monocristal (KROON-BATENBURG; KROON, 1997).

A celulose I, cuja estrutura corresponde às cadeias em paralelo, ocorre quando os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ de cadeias adjacentes possuem a mesma conformação. Quando esses grupos ocupam diferentes posições em relação às cadeias adjacentes a estrutura correspondente é aquela em que as cadeias estão em anti-paralelo, característica da celulose II (Figura 8) (KROON-BATENBURG; KROON, 1997).

Figura 8 – Projeção da cela unitária da celulose I (A) e celulose II (B) no plano a,b^3 .

(As linhas tracejadas (em azul claro) representam as ligações hidrogênio e as cores vermelho e branco representam os átomos de oxigênio e hidrogênio, respectivamente)

³ <http://accelrys.com/resource-center/case-studies/archive/studies/cellulose.htm>

O empacotamento das cadeias de celulose em antiparalelo permite a formação de ligações hidrogênio em maior extensão, formando arranjos em escala tridimensional, resultando numa estrutura mais estável e de menor energia. Assim, a celulose II, uma vez formada não pode ser convertida em celulose I, cuja estrutura é menos estável (KROON-BATENBURG; KROON, 1997).

Estudos baseados em difração de raios-X permitiram a proposição de um mecanismo para mercerização, no sentido de elucidar como as cadeias paralelas nas microfibrilas de celulose I são convertidas para a forma de cadeias anti-paralelas da celulose II, durante a mercerização, mantendo visualmente a forma das fibras. No decorrer do tratamento, NaOH penetra primeiramente nas regiões não cristalinas da celulose nativa separando os cristalitos dentro das fibras e imediatamente começando a formar a estrutura da Na-celulose I, a qual coexiste com a estrutura da celulose I até que essa última seja completamente convertida. Em concentrações de NaOH suficientemente altas, os domínios cristalinos da celulose I começam a se modificar via Na-celulose I em Na-celulose II. Após remoção dos íons sódio e secagem das fibras, a celulose permanece como celulose II, tanto nas regiões cristalinas quanto nas regiões não cristalinas da celulose (OKANO; SARKO, 1985). A provável explicação para a conversão das cadeias de celulose durante a mercerização é que o NaOH rompe as ligações hidrogênio na celulose I e o tratamento solvata as fibras, de modo que as cadeias das moléculas de celulose tem maior número de graus liberdade podendo adquirir a conformação anti-paralela estável, característica da celulose II (MANSIKKAMAKI; LAHTINEN; RISSANEN, 2005). A extensão com que ocorrem essas mudanças depende de alguns fatores, como origem da celulose, concentração de NaOH, tempo e temperatura de tratamento e arranjo das fibras (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010). As mudanças descritas ocasionadas durante a mercerização estão representadas na Figura 9.

Figura 9 - Modelo proposto para as mudanças estruturais ocorridas durante a mercerização da celulose

Fonte: OKANO, T.; SARKO, A., 1985

A mercerização é uma etapa inicial importante na produção de derivados de celulose, visto que ativa a celulose para as principais reações (MANSIKKAMAKI; LAHTINEN; RISSANEN, 2005) através do aumento de sua reatividade e acessibilidade das suas fibras à agentes químicos. O tratamento leva a modificação na estrutura supramolecular do polímero que são importantes para a penetração do solvente, como diminuição do tamanho dos cristalitos, expansão dos poros nas fibras e aumento no grau de desordem dos grupos $-CH_2OH$ (EL SEOUD et al., 2008). A mercerização também é responsável pela remoção de hemiceluloses e impurezas do material celulósico, quando presentes. Assim, o uso da celulose mais pura como material de partida em diversas aplicações leva a um melhor controle do rendimento do produto, além de reprodutibilidade (RAMOS et al., 2011b).

No presente estudo, a polpa celulósica de sisal foi previamente mercerizada, visando facilitar a sua posterior dissolução no sistema de solvente dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl).

2.5 Dissolução da celulose em DMAc/LiCl

O processo de dissolução da celulose depende de sua acessibilidade ao solvente e da susceptibilidade da estrutura cristalina da celulose ao mesmo. Assim, é fundamental que o solvente tenha uma grande interação com a celulose e seja capaz de romper as ligações hidrogênio presentes em sua estrutura para que as

cadeias sejam completamente solubilizada (KLEMM et al., 2005). A solubilização por sua vez, permite o acesso das espécies reativas a um maior número de grupos funcionais da cadeia celulósica, aumentando a substituição e consequentemente, tornando-a mais homogênea. Desse modo, o polímero deve apresentar alta solubilidade e baixa agregação no solvente escolhido.

Devido à complexidade morfológica de suas regiões cristalinas e da presença de ligações hidrogênio inter- e intramoleculares a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos convencionais (HEINZE; LIEBERT, 2001; KLEMM et al., 2005; MORGADO; FROLLINI, 2011; RATANAKAMNUANA, et al., 2012). Assim, a descoberta de novos solventes e soluções complexas para a celulose têm criado oportunidades para a aplicação de rotas sintéticas e tipos de derivados celulósicos significativamente mais diversificados (GLASSER, et al., 1995; NAGEL; HEINZE, 2010; HUANG et al., 2011; RODRIGUES et al., 2014). Os sistemas de solventes para a celulose podem ser classificados como derivatizantes ou não derivatizantes conforme a interação das moléculas de solvente com os grupos hidroxilas da celulose. Solventes derivatizantes reagem com a celulose por meio de ligações covalentes e a dissolução ocorre em combinação com a formação de um derivado instável, éster, éter ou acetal. Solventes não derivatizantes, por sua vez, referem-se a sistemas de dissolução da celulose somente por meio de interações intermoleculares com o solvente, não envolvendo a formação de derivados (HEINZE; LIEBERT, 2001; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010; MEDRONHO; LINDMAN, 2014).

A dissolução da celulose é precedida pelo intumescimento do polímero, processo no qual as moléculas de solvente penetram e tornam lábil a estrutura da celulose até determinada extensão, levando a alterações no volume e nas propriedades físicas do polímero. Uma completa dissolução leva a destruição total da estrutura supramolecular da celulose resultando em uma solução onde o polímero está molecularmente disperso (MEDRONHO; LINDMAN, 2014). Entretanto, na maioria dos casos, a dissolução da celulose pode não corresponder a uma dispersão até o nível molecular, formando dispersões coloidais estáveis, consistindo de cadeias agregadas em solução (MORGENSTERN; KAMMER, 1999).

Ambos os domínios, não cristalinos e cristalinos, da celulose podem ser afetados pelo solvente, no entanto os domínios não cristalinos são mais facilmente acessíveis. Previamente à dissolução, processos de ativação, tais como, a

mercerização, são normalmente aplicados à celulose com o objetivo principal de parcialmente transformar os domínios cristalinos, que são mais ordenados e menos acessíveis, em regiões menos ordenadas e mais acessíveis, facilitando a difusão das moléculas de solvente na estrutura supramolecular da celulose (MEDRONHO; LINDMAN, 2014). No entanto, a dissolução pode não desintegrar completamente as regiões ordenadas, dando origem a agregados em solução (MORGENSTERN; KAMMER, 1999; SJOHOLM et al., 2000).

O sistema de solvente não derivatizante composto por LiCl e dimetilacetamida (DMAc/LiCl), investigado inicialmente por McCormick et al. (1985), mostra um enorme potencial para a dissolução da celulose e para a preparação de uma ampla variedade de derivados, sendo utilizado em larga escala até os dias de hoje (DUPONT, 2003; ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; CIACCO et al., 2008, 2010; CHADLIA; FAROUK, 2011; MORGADO; FROLLINI, 2011; MORGADO et al., 2011; RAMOS et al., 2005, 2011a, 2011b; RATANAKAMNUANA et al., 2012; ALMEIDA et al., 2013; MAHADEVA; NAYAK; KIM et al., 2013; ZHOU et al., 2014). A popularidade do solvente DMAc/LiCl está relacionada a clara vantagem que um método de dissolução direta tem sobre a derivatização por ser mais rápida, fácil e reprodutível (DUPONT, 2003). Sua utilidade na análise se deve ao fato de ser um solvente incolor e não degradar significativamente a celulose no processo de dissolução, mesmo no caso de polímeros de alta massa molar média (MCCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; HEINZE; LIEBERTT, 2001, 2004; CHADLIA; FAROUK, 2011).

Vários mecanismos de dissolução da celulose em DMAc/LiCl têm sido sugeridos, porém todos enfatizam a formação de um complexo entre íons lítio e DMAc com o ânion cloreto livre, $[\text{Li} \cdot x\text{DMAc}]^+ \text{Cl}^-$. (MCCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985; MORGENSTERN; KAMMER, 1999; STRIEGEL, 2003). O íon cloreto, devido a sua basicidade, tem um papel importante na dissolução por meio do enfraquecimento das ligações hidrogênio intra e intermolecular na molécula de celulose. Alguns autores propõem que o íon Cl^- interage com o próton hidroxílico da celulose por meio de ligações hidrogênio. A acumulação de íons Cl^- ao longo da cadeia faz com que a celulose possa se comportar como um polímero negativamente carregado, sendo o macro-cátion, $[\text{Li} \cdot x\text{DMAc}]^+$, o seu contra-íon. Foi proposto ainda que a celulose pode fazer parte da esfera de coordenação do íon lítio complexado com DMAc, através da interação do macrocátion com os oxigênios das hidroxilas, sendo essa uma das forças motrizes na dissolução do polímero. A Figura

10 mostra um exemplo de um mecanismo de quebra de ligação hidrogênio para a dissolução da celulose no sistema de solvente DMAc/LiCl (MCCORMICK; CALLAIS; HUTCHINSON, 1985).

Figura 10 - Mecanismo proposto para a dissolução da celulose no sistema de solvente dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl)

Fonte: MEDRONHO, B.; LINDMAN, B., 2014

A dissolução da celulose em DMAc/LiCl depende de parâmetros, tais como, origem da celulose, bem como sua concentração, história química (polpação, branqueamento entre outros), massa molar média, métodos de ativação, concentração de LiCl, condições de dissolução (temperatura e agitação) e presença de água (DUPONT, 2003).

De acordo com McCormick, Callais e Hutchinson (1985) concentrações superiores a 6% de LiCl em relação a massa de celulose são necessárias para a dissolução completa de celulosas de baixa massa molecular. Estudos realizados por Potthast e colaboradores (2002) mostraram que a presença de traços de água no sistema de solvente DMAc/LiCl leva a formação de agregados de celulose em solução. O efeito de água sobre a celulose no estado de solução pode ser explicada pela sua incorporação na camada de solvatação de íons de lítio, os quais por este processo já não estão disponíveis para a complexação com a celulose, além do fato de que a água forma fortes ligações hidrogênio com a celulose. Esses processos aumentam a tendência da celulose dissolvida em formar grandes cadeias de agregados. Agregação de cadeias de celulose em DMAc/LiCl também foi verificada por vários pesquisadores (SJOHOLM, et al., 2000; MORGADO et al., 2011).

No presente estudo, DMAc/LiCl foi usado como sistema de solvente na síntese de ésteres de celulose, assim como na posterior preparação de filmes a partir destes ésteres.

2.6 Derivatização da celulose em DMAc/LiCl: Obtenção de ésteres de celulose

O solvente DMAc/LiCl proporciona um número de potenciais aplicações na produção de fibras e filmes de celulose comerciais. De igual, se não maior importância, são as possibilidades que este solvente proporciona para a preparação de uma ampla gama de derivados de celulose (GILBERT, 1994).

O interesse em converter ou modificar a celulose em derivados surgiu pelo fato de que a celulose se decompõe antes de fundir, tornando impossível o seu processamento no estado fundido, além de ser insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos convencionais devido às ligações hidrogênio presentes em sua estrutura. A introdução de novos grupos na celulose em substituição aos grupos hidroxilas reativos reduz as ligações hidrogênio intermoleculares, forçando o distanciamento entre as cadeias. Como resultado, derivados de celulose podem ser dissolvidos em solventes comuns ou que são fundidos a temperaturas relativamente baixas, características que os tornam atrativos em uma ampla gama de aplicação (RATANAKAMNUANA et al., 2012).

A esterificação da celulose corresponde a uma das mais versáteis transformações desse polímero (HEINZE; LIEBERT, 2004). A celulose pode ser esterificada via reações com ácidos inorgânicos, anidridos e cloretos de acila. (NEVELL; ZERONIAN, 1985; PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008). O mecanismo proposto para a reação de esterificação com anidridos de ácido carboxílico envolve o ataque nucleofílico das hidroxilas da cadeia celulósica ao agente esterificante, conforme ilustrado na Figura 11. No presente trabalho, R corresponde ao grupo metila (anidrido acético).

Figura 11 - Mecanismo de esterificação da celulose com anidrido de ácido carboxílico

A extensão da derivatização da celulose é caracterizada pelo grau de substituição (GS), que se refere ao número médio de hidroxilas modificadas em cada UAG, cujo valor pode variar de 0 a 3, sendo 3 o número máximo de hidroxilas reativas em cada UAG (KENNEDY, 1985). A distribuição dos grupos funcionais dentro de uma UAG é governada pela acessibilidade estérica e pela diferença de reatividade entre os grupos hidroxilas. A ordem de reatividade usual é considerada por ser $\text{OH}(6) \gg \text{OH}(2) > \text{OH}(3)$. O $\text{OH}(6)$ é o grupo mais reativo, pois está ligado a um carbono primário e é menos impedido estericamente, enquanto que $\text{OH}(3)$ participa da ligação hidrogênio intramolecular, a qual é mais difícil de ser rompida. A distribuição dos substituintes ao longo de uma cadeia e entre as macromoléculas é determinada principalmente pela acessibilidade dos grupos hidroxilas (GILBERT, 1994).

Celuloses obtidas a partir de diferentes fontes variam significativamente em termos de grau de polimerização, teor de α -celulose e índice de cristalinidade. Consequentemente, celuloses com propriedades diferentes também exibem propriedades variadas com respeito à solubilização e agregação das cadeias, as quais, por sua vez, influenciam no grau de substituição dos ésteres de celulose (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006).

Aplicações específicas dos ésteres dependem principalmente, do tipo de substituinte e do grau de substituição (BLACHECHEN; SOUZA; PETRI, 2012). A

introdução de substituintes na estrutura da celulose altera significativamente as propriedades do polímero, como densidade, rede de ligações hidrogênio, volume molar, capacidade calorífica, transição vítrea, estabilidade térmica, dentre outras propriedades. Estudos com acetatos de celulose mostraram que a distribuição dos substituintes, bem como o GS tem forte influência sobre a solubilidade desses polímeros (BOCHEK; KALYUZHNYAYA, 2002).

Ésteres de celulose, no geral, representam uma classe de importantes polímeros termoplásticos, com excelentes características fibrosas e filmogênicas, reconhecidas a mais de um século (EDGAR, 2001). Acetatos de celulose são alguns dos ésteres mais importantes de celulose, devido às suas múltiplas aplicações, como na indústria têxtil (vestuário e tecidos), produtos de alta absorção (fraldas, filtros de cigarro, e outros filtros), produtos termoplásticos (filmes e instrumentos de plástico), produtos alimentícios (embalagem de alimentos), cosméticos e produtos farmacêuticos (agentes cápsula / comprimido de liberação estendida e agente encapsulante) e instrumentos médicos (produtos cirúrgicos hipoalergênicos) (PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008). Propionatos e butiratos de celulose, assim como os acetatos, também apresentam importantes aplicações na formulação de tintas e revestimentos, à base de solventes orgânicos, visando melhoria nas propriedades de fluxo (viscosidade), capacidade de polimento, resistência ao amarelamento, estabilidade à radiação UV, resistência a fissuras no filme e dispersão dos pigmentos (EDGAR, 2001).

No trabalho pioneiro de McCornick e Callais (1987) a derivatização da celulose dissolvida em DMAc/LiCl com anidrido acético na presença de ácido sulfúrico foi explorada para a preparação de acetatos de celulose de GS 2,4 solúveis em acetona. Posteriormente, o sistema de solvente DMAc/LiCl para a derivatização da celulose sob reações homogêneas foi estudado intensivamente para desenvolver métodos apropriados para aplicações industriais (HEINZE; LIEBERT, 2004). O procedimento de dissolução e as condições de reação de esterificação foram modificadas de modo a criar processos que permitam um excelente controle do GS na faixa de 1 a 3. Reações a 110°C por um período de 4 h sem a utilização de base ou catalisador extra permitiram a esterificação da celulose com anidrido acético sem quase degradação do polímero (EL SEOUD; REGIANI; FROLLINI, 2000).

A produção comercial de ésteres de celulose normalmente envolve o uso de reações sob condições heterogêneas em um solvente que intumescce, mas não

dissolve o polímero, ficando este suspenso no meio reacional líquido. A reação ocorre por etapas, iniciando pelas regiões não cristalinas que são mais acessíveis, prosseguindo, gradualmente, para as regiões cristalinas. As cadeias de celulose localizadas na superfície devem primeiro se tornar suficientemente substituídas para então, serem solubilizadas no meio reacional expondo uma nova camada de cadeias para substituição e assim, sucessivamente até completar a reação. O controle da reação é dificultado, podendo haver segmentos de cadeia com completa substituição ($GS = 3$), alternados por segmentos parcialmente substituídos ($GS = 1$ ou 2) ou ainda regiões não substituídas ($GS = 0$) (GILBERT, 1994). Consequentemente, propriedades relevantes do polímero, tais como, solubilidade em solventes orgânicos e viscosidade tornam-se não reproduzíveis (CIACCO et al., 2010).

A esterificação da celulose sob condições homogêneas fornecido pelo sistema de solvente DMAc/LiCl, como considerado no presente trabalho, é vantajosa em relação à reação heterogênea, pois permite um controle mais eficiente do grau de substituição, através do ajuste da razão molar entre o agente derivatizante e a unidade anidroglicosídica (UAG), além de uma distribuição uniforme dos substituintes ao longo da cadeia, dando produtos cujas propriedades, em particular o GS, são reproduzíveis e bem definidas (GILBERT, 1994). Reações homogêneas envolvem várias etapas, incluindo, ativação da celulose, dissolução e subsequente reação com o agente derivatizante (RAMOS et al., 2005). A ativação diminui o índice de cristalinidade rompendo as fortes ligações hidrogênio entre as cadeias poliméricas, conduzindo à subsequente penetração do solvente às fibras. Uma vez ativada, a celulose se dissolve após determinado período de agitação (EL SEOUD, REGIANI, FROLLINI, 2000). A solubilização, portanto, permite o acesso das espécies reativas a um número maior de grupos funcionais presentes na cadeia, aumentando a substituição e tornando-a mais homogênea. A ativação e a dissolução levam a formação de cadeias de celulose solvatadas, as quais reagem com o agente derivatizante, no caso do presente trabalho, o anidrido, para produzir os ésteres de celulose conforme mostrado na Figura 12 (EL SEOUD; NAWAZ; ARÊAS, 2013).

Figura 12 - Representação esquemática da derivatização da celulose em meio homogêneo utilizando o sistema de solvente DMAc/LiCl

FONTE: Adaptado de EL SEOUD, O. A.; NAWAZ, H; ARÊAS, E. P. G, 2013

2.7 Filmes de celulose e acetatos de celulose

Os acetatos de celulose são considerados os derivados de celulose com o maior campo de aplicações tecnológicas. Na indústria podem ser usados em vernizes, plásticos, fibras têxteis e revestimentos (EDGAR et al., 2001). Aplicações específicas dependem das propriedades dos acetatos, governadas principalmente pelo grau de substituição (GS) e pela distribuição dos substituintes ao longo da cadeia de celulose nas posições C-2, C-3 e C-6 das UAG (BLACHECHEN; SOUZA; PETRI, 2012). Dentre as diversas aplicações dos acetatos de celulose, seu processamento como filme e membrana corresponde às formas mais empregadas.

Filmes de acetatos para embalagens são amplamente utilizados devido à sua estabilidade à radiação UV, resistência ao amarelamento e a fissuras e a boa dispersão de pigmentos em sua matriz (EDGAR, 2001; ALMEIDA et al., 2013). Membranas porosas a partir de acetatos encontram aplicações em osmose reversa, ultrafiltração (ARTHANAREESWARAN; THANIKAIVELAN, 2010), como biosensores quando combinadas com enzimas imobilizadas (KOSAKA et al., 2007) e também na liberação controlada de fármacos (EDGAR, 2007). A aplicação dos acetatos na forma de filme e membranas é interessante principalmente devido à sua alta transparência e excelentes propriedades óticas (NECULA et al., 2010; ALMEIDA et al., 2013).

A obtenção de filmes a partir de celulose desperta grande interesse devido às suas excelentes propriedades mecânicas, estabilidade química, características de permeação e compatibilidade biológica apresentada pela celulose, que são

requisitos importantes para a indústria alimentícia, aplicações médicas, entre outras (ZHANG; YANG; XIAO, 1995). A combinação de derivados de celulose com a celulose, de modo a produzir materiais compósitos, pode gerar filmes com propriedades diferentes daquelas dos filmes a partir dos componentes individuais. Filmes compósitos de acetatos de celulose e celulose mostraram melhores propriedades mecânicas quando comparadas aquelas dos filmes de acetatos de celulose. Além disso, a rigidez desses filmes combinado com a presença de microesferas em alguns deles os tornam úteis principalmente para aplicação como matrizes porosas em engenharias de tecidos e na liberação de fármacos (ALMEIDA et al., 2013; MORGADO et al., 2013).

Avanços na produção de materiais compósitos tem se tornado crescente. Dentre eles pode-se citar a preparação de membranas a partir de celulose bacteriana, as quais devido às dimensões nanométricas de suas fibras possibilitam inserções de materiais, como prata, fosfato, amido, pectina, entre outros, objetivando materiais com aplicações específicas (DONINI et al., 2010). Adicionalmente, diferentes tipos de celulose têm sido utilizadas para a preparação de materiais com interface orgânica-inorgânica, na forma de fibras, filmes e microesferas. A celulose tem sido usada como matriz para a acomodação de nanopartículas (NPs) inorgânicas para produzir compósitos que combinem as funcionalidades intrínsecas das NPs e a biointerface oferecida pelas fibras de celulose (PINTO et al., 2012). Dentre a variedade de NPs utilizadas para esse fim, pode-se destacar ferro, níquel, prata, cobre e estanho (ZHOU et al., 2008; KOTELNIKOVA; MIKHAILIDI, 2011; TURANSKA et al., 2012; MAHADEVA; NAYAK; KIM, 2013).

2.8 Filmes compósitos de celulose (ou acetatos de celulose) e nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4)

A associação de polímeros com NPs metálicas vem sendo realizada com o intuito de produzir nanocompósitos com características específicas, que sejam biocompatíveis e apresentem baixa toxicidade. Materiais compreendendo biopolímeros, que em determinadas condições, possam substituir materiais convencionais, como os polímeros sintéticos, são de grande relevância. Nesse contexto, a celulose ganha destaque, visto que é proveniente de fontes renováveis, é biodegradável, além de poder ser regenerada e derivatizada gerando uma

variedade de produtos (ZHOU et al., 2008; LIU; ZHOU; ZHANG, 2011; MAHADEVA; NAYAK; KIM, 2013). Adicionalmente, as excelentes propriedades mecânicas, estrutura microporosa, estabilidade química e notáveis propriedades hidrofílicas dos filmes de celulose faz desse polímero um matriz adequada para a fabricação de nanocompósitos de base biológica (ZHOU et al., 2008). A inserção das NPs metálicas nessa matriz pode conferir propriedades únicas aos materiais como também, em alguns casos, melhorar as suas propriedades óticas, mecânicas, entre outras (PINTO et al., 2012).

As NPs metálicas exibem propriedades que diferem dos análogos sólidos estendidos (*bulk material*), devido ao efeito de tamanho e superfície, assim as propriedades dos materiais finais podem ser ajustadas em função do tamanho, forma e distribuição de tamanho das partículas, bem como por interações que ocorrem com a superfície das fibras de celulose (PINTO et al., 2012). A magnetita (Fe_3O_4) representa uma das nanopartículas magnéticas (NPMs) mais utilizadas no preparo de materiais compósitos, devido as suas excelentes propriedades magnéticas, alta estabilidade química, excepcional biocompatibilidade (ZHANG; ZHENG, 2011) e baixa toxicidade (TARTAJ et al., 2003) quando comparada as NPMs de composição somente metálica. Assim as NPs de magnetita oferecem alto potencial para diversas aplicações, incluindo gravação magnética (REISS; HUTTEN, 2005), descontaminação ambiental (SUN; CAO; LU, 2011) e em liberação controlada de fármacos e diagnósticos em medicina (SUN; LEE; ZHANG, 2008)

Filmes compósitos baseados em celulose/NPs de magnetita têm sido preparados geralmente, através da síntese das NPs *in situ* na matriz de celulose, onde os microporos natural das fibras atuam como nanoreatores e estabilizadores das NPs sintetizadas a partir de solução com o metal precursor (LIU et al., 2006; ZHOU et al., 2008; LIU; ZHOU; ZHANG, 2011). A obtenção de filmes compósitos por meio da mistura do componente magnético com o material celulósico foi relatada por Shim et al.(2001) no preparo de filmes de acetatos de celulose em tetrahidrofurano, seguido pelo *casting* da mistura. Entretanto, o número de estudos relacionados à obtenção de filmes compósitos magnéticos a partir de celulose (ou de seus derivados) ainda é reduzido.

No presente estudo, as NPs de magnetita foram previamente obtidas por decomposição térmica (método do poliol modificado), descrito em sequência, dispersas no sistema de solvente DMAc/LiCl e adicionadas a matriz de

celulose (e de acetato de celulose), seguido pela deposição da mistura em placas de petri para a formação dos filmes.

2.9 A estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita (Fe_3O_4) difere dos outros óxidos magnéticos por possuir em sua estrutura ferro bivalente e trivalente. Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido. Os íons O^{2-} formam um empacotamento denso fcc (cúbico de face centrada), gerando dois sítios de coordenação na cela unitária, o tetraédrico, composto por quatro íons O^{2-} e o octaédrico, com seis íons O^{2-} , como mostrado na Figura 13. Os íons Fe^{3+} ocupam os interstícios tetraédricos, enquanto que os interstícios octaédricos são ocupados, em igual número, pelos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , resultando num total de 16 íons Fe^{3+} e 8 íons Fe^{2+} . Assim, a magnetita pode ser representada pela fórmula $[\text{Fe}^{3+}_8]\{\text{Fe}^{3+}_8 \text{Fe}^{2+}_8\}\text{O}_{32}$, onde [] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 13 - Representação da estrutura cristalina do tipo espinélio invertido da magnetita

Fonte: Adaptado a partir de CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., 2009

2.10 Síntese das NPs de magnetita por decomposição térmica

Considerando a enorme variedade de métodos de síntese de NPMs encontrados na literatura, métodos químicos envolvendo decomposição térmica de precursores organometálicos em solventes orgânicos têm demonstrado grande eficácia no controle de tamanho, composição e morfologia das NPs metálicas (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007). A síntese em fase orgânica tem como vantagens a alta cristalinidade e monodispersividade das NPs sintetizadas e a alta habilidade de dispersão em solventes orgânicos (PARK et al., 2007).

Entre os métodos de decomposição térmica, uma das rotas de síntese amplamente utilizadas para obtenção de sistema de nanopartículas monodispersas reside no método do poliol ou nas suas variações. Inicialmente proposto por Fiévet e colaboradores (FIÉVET et al., 1989) e aperfeiçoado por Sun e colaboradores (SUN et al., 2000), o método poliol consiste na decomposição térmica de um composto organometálico contendo o metal ou os metais de interesse em um solvente orgânico com alto ponto de ebulição, seguido pela redução do metal por um diol. Assim é induzido um aumento rápido na concentração de monômeros através da decomposição térmica do precursor, o crescimento dos nanocristais pela agregação de monômeros à superfície dos núcleos metálicos e o posterior recobrimento da superfície do nanocristal com as moléculas de surfactante (ALVES, 2007).

Os precursores organometálicos mais comumente utilizados incluem os acetilacetatos e os carbonílicos metálicos. Ácidos graxos, como ácido oleico, oleilamina e hexadecilamina, são frequentemente utilizados na síntese como surfactantes (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007). A síntese das NPMs pelo método do poliol utilizando carbonílicos metálicos como precursor apresenta algumas desvantagens. Além de sua alta toxicidade, esses compostos são voláteis, dificultando assim o controle sobre a composição das partículas, uma vez que as sínteses requerem temperaturas elevadas. Nesse sentido, algumas modificações no método do poliol foram propostas, tal como a modificação realizada por Varanda e colaboradores que utilizaram acetilacetatos, compostos não-voláteis e de baixa toxicidade, como precursor, em substituição ao compostos carbonílicos metálicos. Essa modificação resultou no chamado método do poliol modificado (SUN; ZENG, 2006; VARANDA et al., 2008) e uma representação esquemática desse método pode ser vista na Figura 14.

Figura 14 - Esquema da síntese de NPs pelo método de decomposição térmica a partir de acetilacetonato de ferro, $\text{Fe}(\text{acac})_3$

2.11 Propriedades magnéticas das nanopartículas

O magnetismo é uma propriedade dos materiais cuja natureza tem origem elétrica e está relacionada com o movimento das partículas eletricamente carregadas. Assim o magnetismo tem origem na estrutura eletrônica do átomo. Materiais magnéticos são caracterizados pela presença de momentos de dipolo magnéticos, os quais são originados pelo movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo e pelo movimento de rotação do elétron em torno de seu próprio eixo. Existem várias formas de magnetismo que surgem dependendo de como os dipolos interagem uns com os outros, assim os materiais magnéticos podem ser classificados de acordo com o tipo de arranjo dos dipolos magnéticos (CALLISTER, 2007). Entretanto, esses comportamentos são fortemente dependentes do tamanho e a uma dada temperatura, o comportamento magnético de qualquer material pode ser modulado em função do seu tamanho (FIGUEROLA et al., 2010).

Um material é considerado *diamagnético* quando não tem dipolos magnéticos na ausência de um campo magnético externo (H), mas pela sua aplicação surgem dipolos magnéticos fracos, os quais permanecem somente enquanto o campo magnético externo for aplicado. A magnetização de um material diamagnético ocorre na direção oposta à do campo, resultando assim em uma força repulsiva fraca. A água e a maioria dos polímeros orgânicos são considerados materiais diamagnéticos. Os demais tipos de magnetismo aparecem quando os momentos magnéticos atômicos do material não são nulos. Os materiais *paramagnéticos*, na ausência de campo magnético (H), têm seus dipolos orientados aleatoriamente, de

tal forma que nessa condição o material não apresenta magnetização. Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos atômicos se alinham na direção de H e uma fraca magnetização surge nessa direção. Quando o campo magnético é removido, os momentos dipolos têm novamente direções aleatórias. Alguns exemplos desse tipo de material incluem metais alcalinos e alcalino-terrosos e metais de transição, como a platina. Em um material *ferromagnético*, os dipolos magnéticos existem mesmo na ausência de um campo magnético externo e exercem um efeito de longo alcance, exibindo um momento magnético permanente. Diferentemente dos materiais paramagnéticos, os ferromagnéticos mantêm a orientação dos dipolos magnéticos mesmo após a remoção do campo magnético, comportamento que confere ao material elevado nível de magnetização. Exemplos de materiais ferromagnéticos são os metais de transição Fe, Co e Ni e ligas metálicas (CALLISTER, 2007; MARTINS; TRINDADE, 2012). Na Figura 15 é ilustrado os comportamentos diamagnético, paramagnético e ferromagnético.

Figura 15 - Ilustração do arranjo dos momentos de dipolo magnético (representado pelas setas) para os materiais diamagnético, paramagnético e ferromagnético, na ausência ($H=0$) e na presença de campo magnético (H)

Fonte: Adaptado a partir de CALLISTER, W. D., 2007

Materiais ferromagnéticos estendidos (*bulk material*) apresentam regiões conhecidas como domínios magnéticos (Figura 15), nos quais os dipolos magnéticos estão todos alinhados. Domínios vizinhos são separados por paredes (paredes de Bloch), nas quais a direção de magnetização varia gradualmente. Os materiais ferromagnéticos mostram uma magnetização (M) não linear distinta quando H é aplicado, denominada de curva de histerese ou curva de magnetização em função de H , como a representada na Figura 16.

Figura 16 – Representação de uma curva de histerese, magnetização em função de H , para nanopartículas ferromagnéticas (a) e magnetização inicial (b)

Fonte: CALLISTER, W. D., 2007

Apesar de característica de ferromagneto, o momento magnético interno espontâneo dos átomos na ausência de campo magnético externo é geralmente igual a zero, desse modo, a curva M - H inicia da origem (Figura 16a). Quando um campo magnético é aplicado, a energia do campo pode sobrepor à energia magnetostática, associada com a formação dos domínios. Assim, à medida que H aumenta, a forma e o tamanho dos domínios se modificam pelo movimento das paredes do domínio, permitindo que ocorra um alinhamento máximo dos domínios magnéticos na direção de H (Figura 16b). Essa magnetização final associada com o completo alinhamento dos spins eletrônicos é referida como magnetização de saturação (M_s). Quando H é reduzido, a desmagnetização do material ocorrerá por um caminho diferente da magnetização inicial devido ao acoplamento entre os domínios magnéticos. Quando H se torna igual a zero, o material mantém um

magnetização residual, denominada de magnetização remanescente (M_r). Para que a magnetização retorne a zero, H deve ser aplicado em direção oposta. A magnitude de H nesse momento é $-H_c$, denominada de campo coercivo ou coercividade, que se refere a magnitude de campo magnético necessário para desestabilizar a magnetização remanescente do material. Nesse momento os momentos dos domínios estão novamente em diferentes direções e a energia magnetostática é minimizada. O ciclo é completado pela saturação da magnetização em direção oposta, $-M_s$, seguida pela inversão do campo até que $+M_s$ seja alcançado (ALTAVILLA; CILIBERTO, 2011).

Com a diminuição do tamanho de partícula abaixo de certo valor crítico, característico do material, mas geralmente em torno de 10-20 nm (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007), a formação de domínios torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a NP magnética (MARTINS; TRINDADE, 2012). Assim, cada partícula torna-se um monodomínio magnético e mostra comportamento superparamagnético quando acima de determinada temperatura, denominada de temperatura de bloqueio (T_B) (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007). Em partículas magnéticas muito pequenas a direção da magnetização pode flutuar por excitação térmica, sendo que abaixo da T_B as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam e as partículas são denominadas de bloqueadas. Assim, dependendo da temperatura, dois regimes podem ser encontrados: abaixo da T_B o regime equivalente ao ferromagnético ou estado bloqueado e acima da T_B , ao superparamagnético ou estado não bloqueado (GUIMARÃES, 2000).

Em uma partícula monodomínio, a mudança na orientação da magnetização ocorre através de uma rotação coerente dos spins, o que origina uma coercividade relativamente elevada. Se o tamanho de partícula do material ferromagnético for ainda menor, a energia térmica, associada a T_B , é suficiente para desalinhar a orientação da componente da magnetização, de tal forma que na ausência de um campo magnético externo a magnetização resultante é nula. Esses materiais apresentam ausência de coercividade, magnetização remanescente e histerese e as partículas passam se comportar como paramagnética. No entanto, na presença de um campo externo, as partículas apresentam uma alta magnetização quando comparada aos paramagnetos, pois os momentos magnéticos das partículas são compostos pelos momentos magnéticos atômicos dos átomos constituintes, sendo esse comportamento denominado de superparamagnético (MARTINS; TRINDADE,

2012). Tais partículas individuais tem um alto momento magnético constante e se comportam como um átomo paramagnético gigante com uma rápida resposta ao campo magnético externo. Esse comportamento magnético especial torna as nanopartículas superparamagnéticas atrativas para uma variedade de aplicações médicas devido ao baixo risco de formação de aglomerados a temperatura ambiente (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007). Na Figura 17 são representados as curvas de magnetização em função do campo magnético externo para as partículas ferromagnéticas e superparamagnéticas.

Figura 17 - Curva teórica da magnetização versus campo magnético para nanopartículas superparamagnéticas (SPM) e ferromagnéticas (FM)

Fonte: FIGUEROLA A. et al., 2010

No presente estudo, filmes foram preparados a partir da polpa celulósica de sisal e de magnetita (diferentes concentrações). Adicionalmente, filmes de acetatos de celulose, obtidos a partir da polpa de sisal, foram também preparados. As propriedades magnéticas destes filmes foram investigadas.

3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

3.1 Justificativa

O Brasil é um país com um dos maiores potenciais em biomassa do mundo com grande extensão territorial para o cultivo, sendo relevante o desenvolvimento de pesquisas relacionadas à utilização da biomassa, bem como a formação de recurso humano na área. Assim, é essencial que esforços sejam concentrados no sentido de valorizar esta matéria-prima, convertendo-a em produtos rentáveis e permitindo a sua exploração em aplicações diversificadas daquelas já consideradas atualmente.

Nesse sentido, torna-se crescente o interesse em explorar sínteses e novas aplicações de celulose e seus derivados, visto que a celulose é proveniente de fontes renováveis e de subprodutos agrícolas. A aplicação de polímeros naturais e derivados que possam ser degradados no ambiente por microorganismos, fungos e bactérias é uma atrativa solução para evitar o acúmulo de polímeros que possuem elevado tempo de degradação no ambiente. Assim, o estudo das propriedades desses materiais torna-se relevante do ponto de vista científico e tecnológico considerando-se que a obtenção de polímeros e fibras naturais com boas propriedades mecânicas e funcionais podem substituir, na medida do possível, os polímeros sintéticos, em determinadas aplicações.

As vantagens da utilização dos polímeros naturais, associadas às vantagens proporcionadas pelos óxidos magnéticos de ferro, como a facilidade e versatilidade da modificação de sua superfície e sua baixa toxicidade quando comparada com partículas magnéticas metálicas, torna esses compostos alvo de interesse em nanotecnologia, principalmente pelo ótimo desempenho e pelas propriedades diferenciadas das nanopartículas quando em tamanhos abaixo de certo valor crítico. Desse modo, a busca por *nanocompósitos*, os quais incorporem as propriedades das macromoléculas orgânicas naturais e de compostos inorgânicos de baixa toxicidade, é de grande interesse e relevância no que diz respeito a fornecer aos materiais poliméricos propriedades específicas e/ou diferenciadas.

3.2 Objetivos

O presente estudo teve como metas: a esterificação de celulose de sisal (uma fonte de rápido crescimento, com alto percentual de celulose e produzida em larga escala pelo Brasil), sob derivatização em meio homogêneo; a síntese de nanopartículas magnéticas (NPs) à base de magnetita (Fe_3O_4), visando a obtenção de filmes híbridos baseados em celulose/NPs e acetatos de celulose (com diferentes graus de substituição)/NPs com boas propriedades mecânicas e magnéticas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Celulose utilizada

A polpa celulósica utilizada nesse trabalho correspondeu à **polpa proveniente do sisal** gentilmente cedida pela empresa Lwarcell (Lençóis Paulista, SP) onde as fibras foram submetidas ao processo de polpação (deslignificação) do tipo Kraft e sequência de branqueamento do tipo ECF (Elemental Chlorine Free). A amostra foi recebida na forma de folhas prensadas, necessitando de prévia trituração em liquidificador. Posteriormente a polpa celulósica foi submetida a tratamento com solução aquosa (mercerização), conforme descrito no item 4.2.1, seca em estufa com circulação de ar por 105°C até massa constante e triturada em moinho de facas Marconi MA048. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos à temperatura ambiente.

4.1.2 Reagentes

Para a execução desse projeto foram utilizados os seguintes reagentes e solventes, todos de grau analítico:

- Hidróxido de sódio, ácido acético, metanol, etanol e hexano (Synth), etilenodiamina cúprica, CuEN (Qeel) e 1,2-hexadecanodiol, benziléter, ácido oléico, oleilamina, acetilacetato de ferro(III) (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de lítio (Synth) secos em estufa à vácuo por 12 h à 60°C;
- Dimetilacetamida (DMAc) (Vetec), destilada na presença de CaH_2 (Aldrich) e estocada com peneira molecular de 4Å ativada (2h à 300°C) visando a eliminação de água;
- Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) (Aldrich)
- Anidrido acético (Synth) destilado com pentóxido de fósforo e estocado em peneira molecular peneira molecular de 4Å ativada (2h à 300°C) visando a eliminação de água.

4.2 Métodos

4.2.1 Mercerização da polpa celulósica

As amostras de polpa celulósica foram previamente submetidas a tratamento com solução aquosa antes de seu uso com o objetivo de facilitar a sua solubilização em LiCl/DMAc, através da diminuição de seu grau de cristalinidade, separação dos feixes de fibra, aumento do volume dos microporos e da homogeneidade do tamanho dos poros na fibra (RAMOS et al., 2011a).

O processo de mercerização da polpa celulósica consistiu em suspendê-la em solução de NaOH 20% (g/g) à 0°C, sob agitação mecânica por um período de 1 h (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992; ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; CIACCO et al., 2010, MORGADO; FROLLINI, 2011; RAMOS et al., 2001a; ALMEIDA et al, 2013; MORGADO et al., 2013). Para um volume de 1L de solução foram adicionados 20 g de celulose triturada. Na sequência, o sólido foi então filtrado e lavado exaustivamente com água destilada até eliminação de todo o resíduo alcalino, ou seja, até que o pH da água de lavagem se tornasse igual ao pH da água de partida. O material foi então seco inicialmente à temperatura ambiente e após em estufa de circulação de ar a 105°C até massa constante sendo então triturada em moinho de facas Marconi MA048A para posterior uso e caracterização. A partir dessa etapa, as amostras submetidas ao tratamento alcalino foram denominadas de **polpa celulósica mercerizada**.

4.2.2 Síntese dos ésteres de celulose

4.2.2.1 Dissolução da polpa celulósica mercerizada em DMAc/LiCl

As etapas de dissolução da celulose foram baseadas em procedimentos já realizados pelo Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (IQSC-USP) (RAMOS et al., 2005; RAMOS et al., 2011a; RAMOS et al., 2001b; ALMEIDA et al., 2013; MORGADO et al., 2013), onde o presente estudo foi desenvolvido.

A dissolução da celulose e as reações de esterificação foram realizadas em um sistema composto por um balão de quatro bocas equipado com: um agitador

mecânico, um condensador de refluxo, um funil de adição e uma torneira com duas saídas visando à conexão à bomba de vácuo ou ao fluxo de nitrogênio conforme pode ser visto na Figura 18.

Foram adicionados 2,0 g de polpa celulósica (previamente seca em estufa de circulação de ar, a 105°C por 4 h) e 5,0 g de LiCl (seco em estufa à vácuo, a 60°C por uma noite) ao sistema acima descrito. O balão foi imerso em banho de óleo com controlador digital de temperatura e tempo da marca Flyever, modelo FE50RP. Inicialmente, a temperatura do sistema foi elevada até 110°C, sob vácuo, permanecendo nessa temperatura por um período de 30 min. Após, o funil de adição foi carregado com 100,0 mL de DMAc (previamente destilada), a qual foi rapidamente introduzida no sistema, sob vácuo, mantendo-se a tampa do funil fechada. Posteriormente, o vácuo foi desfeito e o sistema foi conectado a uma linha de gás nitrogênio. O gás foi rapidamente introduzido no sistema a fim de retirar oxigênio e evitar a oxidação da celulose. Após a passagem do gás, a rolha da extremidade do condensador foi substituída por um tubo secante (preenchido com CaCl_2) e a temperatura do sistema foi elevada até 160°C permanecendo nesta por 1 h e 30 min sob agitação mecânica constante. Em seguida, a solução foi resfriada até temperatura ambiente e a agitação mantida pelo período de uma noite.

Figura 18 – Representação esquemática da dissolução da celulose

Fonte: Adaptado a partir de MORGADO, D. L. et al., 2013

4.2.2.2 Esterificação da celulose

As condições de reação foram escolhidas a partir de trabalhos previamente realizados pelo Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (IQSC-USP) (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; RAMOS et al., 2011a; ALMEIDA et al., 2013).

Após completado o tempo de agitação, a solução de celulose em DMAc/LiCl obtida na etapa descrita no item 4.2.2.1 foi aquecida até 110°C e gás nitrogênio foi novamente introduzido no sistema. Ao atingir 110°C, adicionou-se o reagente acetilante, anidrido acético ($C_4H_6O_3$), no volume desejado, de acordo com o GS pretendido. Diferentes razões molares ($\text{mol}_{\text{anidrido}}/\text{mol}_{\text{UAG}}$) foram consideradas, para obter produtos com diferentes GS, ou seja, em torno de 1,0, 2,0 e 3,0, visando assim avaliar a influência do GS nas propriedades dos materiais posteriormente preparados a partir destes ésteres. O sistema foi mantido a 110°C por um período de 4 h sob refluxo e agitação. Em seguida, o balão de reação foi retirado do banho de óleo e a solução resfriada a temperatura ambiente, adicionando-se metanol para precipitação do éster de celulose. A solução resultante foi filtrada sob vácuo e o produto lavado com metanol e filtrado sucessivas vezes até o metanol de lavagem tornar-se límpido. O produto foi então seco em estufa à vácuo, a 60°C, até massa constante e após moído em moinho de facas analítico Analysenmuhle A 10 Janke & Kunkel para posterior caracterização e preparo de filmes.

4.2.3 Síntese das NPs de magnetita a partir de decomposição térmica na presença de polióis

As sínteses de NPs de magnetita foram realizadas em cooperação com Prof. Dr. Laudemir Varanda do Grupo de Materiais Coloidais, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP). A metodologia utilizada para a síntese seguiu o método do poliol modificado (SUN; ZENG, 2006).

As sínteses foram feitas em um balão de 3 bocas equipado com: um condensador de refluxo, um termopar conectado a um controlador de temperatura e tempo e uma linha de nitrogênio conforme mostrado na Figura 19. Foram adicionadas ao balão 1 mmol do precursor metálico acetilacetonato de ferro(III),

$\text{Fe}(\text{acac})_3$, 5 mmol do agente redutor 1,2-hexadecanodiol, 3 mmol dos agentes de superfície, ácido oleico e oleilamina e 20 mL do solvente benziléter. O balão foi colocado sobre uma manta de aquecimento conectada ao controlador de temperatura e esta sobre um agitador magnético. A mistura foi aquecida até 100°C, sob fluxo de N_2 , permanecendo nessa temperatura por 15 min para completa dissolução dos reagentes. Posteriormente, a temperatura do sistema foi elevada a 200°C permanecendo nesta por um período de 2 h. Em seguida, foi aquecido até refluxo (298°C), permanecendo 1 h nesta condição. Após, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente obtendo-se uma mistura de coloração escura. Sob condições ambientes, etanol foi adicionado à mistura e o material precipitado foi separado por centrifugação. As NPs foram dissolvidas em hexano para a sua dispersão e reprecipitadas com etanol prosseguindo-se com sucessivas centrifugações até a remoção do solvente. Finalmente, as NPs foram redispersas em hexano e armazenadas nesse solvente para posterior caracterização.

Figura 19 - Representação do aparato experimental utilizado nas sínteses das NPs de magnetita

Fonte: BECK JR, W., 2011

4.2.4 Preparação dos filmes de celulose, filmes de ésteres de celulose e filmes compósitos de celulose/NPs de magnetita e ésteres/NPs de magnetita

Filmes de celulose e filmes de ésteres acetatos de celulose de diferentes GS, ambos sem e com a incorporação de NPs de magnetita, foram preparados conforme procedimento experimental anteriormente desenvolvido (ALMEIDA et al., 2013, MORGADO et al., 2013). A introdução das NPs na matriz polimérica de celulose e de seus derivados visou avaliar as propriedades magnéticas destes materiais. Adicionalmente, a influência da presença das NPs nas propriedades térmicas e mecânicas do material polimérico foi investigada. As propriedades dos filmes de celulose e acetatos de celulose, sem a presença de NPs, já foram avaliadas pelo Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (IQSC-USP), onde o presente estudo foi desenvolvido (RODRIGUES et al., 2014). Para fins comparativos, os filmes sem NPs foram também avaliados nesse trabalho.

A celulose ou os ésteres de celulose foram inicialmente solubilizados no sistema de solvente DMAC/LiCl (1,5 g do material celulósico, 1,5 g de LiCl e 45 mL de DMAc) seguindo o procedimento descrito em 4.2.2.1. Após a solubilização, depositou-se 15 mL da solução obtida em placas de petri (diâmetro de 9,6 cm) com auxílio de pipeta Pasteur descartável e deixados em repouso por 2 dias, a temperatura ambiente, para total deposição do material sobre a placa. Para a eliminação do sistema de solvente, os filmes foram lavados exaustivamente com água destilada por 2 dias, iniciando no momento em que uma estrutura do tipo gel foi formada. As lavagens foram acompanhadas por medidas de condutividade, a fim de acompanhar a eliminação de LiCl. Posteriormente, foi realizada a secagem dos filmes por uma noite a temperatura ambiente, seguida pela secagem em estufa a 45°C até massa constante. Os filmes sem as NPs de magnetita foram considerados como filmes de referência (amostra controle) e receberam a sigla **FC** e **FAC** para os filmes de celulose e filmes de acetatos de celulose, respectivamente.

Para a preparação dos filmes compósitos, as NPs preparadas conforme procedimento descrito em 4.2.3, foram secas a temperatura ambiente por um dia, para a eliminação de hexano e em seguida, foram dispersas em DMAc com o auxílio de banho ultrassom, modelo ultrasonic cleaner da marca Unique. A dissolução da celulose e dos ésteres foi realizada conforme descrito em 4.2.2.1, utilizando as mesmas quantidades dos reagentes descritas acima, porém foi utilizado como

solvente uma dispersão de NPs de magnetita em DMAc na concentração desejada. Um volume de 15 mL do material solubilizado foi depositado sobre placa de petri e após a sua total deposição, os filmes formados foram lavados com água destilada e as lavagens acompanhadas por medidas de condutividade para verificar a eliminação de LiCl. Em seguida, foram secos em estufa a 45°C até massa constante.

Na primeira parte desse trabalho, foram produzidos filmes compósitos de celulose/NPs de magnetita variando a concentração das NPs inicialmente dispersas em DMAc (em g.L⁻¹): 0,5; 1,4 e 3,0. Esses filmes foram nomeados **FCFe_{0,5}**, **FCFe_{1,4}** e **FCFe_{3,0}**, respectivamente. Na segunda etapa do trabalho, fixou-se a concentração de magnetita que correspondeu ao filme compósito com as melhores propriedades magnética, sem interferir negativamente nas propriedades mecânicas do filme controle de celulose, 3,0 g.L⁻¹, e essa foi utilizada como concentração de NPs padrão na preparação dos filmes híbridos de acetato de celulose denominados de **FACFe**. A Tabela 2 mostra os diferentes filmes preparados nesse projeto.

Tabela 2 – Filmes baseados em matriz celulósica produzidos no presente projeto

Filme		Código do filme
Matriz celulósica	Concentração de Fe ₃ O ₄ (g.L ⁻¹)	
Celulose	-	FC
	0,50	FCFe _{0,5}
	1,40	FCFe _{1,4}
	3,00	FCFe _{3,0}
Acetato de celulose (AC)	-	FAC
	3,00	FACFe

4.2.5 Caracterizações

Foram realizadas as caracterizações da polpa celulósica mercerizada e não mercerizada, dos acetatos de celulose, da NPs de magnetita e dos filmes produzidos. As NPs foram secas a temperatura ambiente e as demais amostras, em

estufa com circulação de ar a 105°C até massa constante antes da realização das análises. Os procedimentos descritos em 4.2.5.1, 4.2.5.2, 4.2.5.3 e 4.2.5.8 foram realizados em triplicata.

4.2.5.1 Grau de polimerização viscosimétrico ($\overline{GP}_v$) e massa molar viscosimétrica ($\overline{MM}_v$) médios

O $\overline{GP}_v$ e a $\overline{MM}_v$ das polpas de celulose mercerizada e não mercerizada foram determinados pelo método viscosimétrico segundo norma TAPPI T230 om-89 (TAPPI PRESS, 1990) usando um viscosímetro capilar do tipo Ostwald (Ubbelohde, $f=0.63$ mm, AVS-350 Schott-Gerate). Inicialmente foi medido o tempo de escoamento do solvente diluído (10mL de CUEN em 10mL de água destilada). Posteriormente, para medida do tempo de escoamento da solução contendo celulose, 0,03g da amostra foram dissolvidas em solução contendo 10mL água e 10mL de CUEN. As medições foram feitas à 25°C, com temperatura controlada, por meio de banho de água e circulador termostático 2095, Masterline™ Forma Scientific.

A partir dos tempos de escoamento obtidos, foi calculada a viscosidade relativa da amostra de celulose. Para tempos de escoamento maiores que 100s, tem-se:

$$\eta_{rel} = t_{sol} / t_0 \quad (1)$$

sendo: η_{rel} = viscosidade relativa; t_{sol} = tempo de escoamento da solução de celulose; t_0 = tempo de escoamento do solvente.

Para valores de η_{rel} e concentração de celulose conhecidos é encontrado tabelado o valor de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, a qual se relaciona com o grau de polimerização viscosimétrico médio ($\overline{GP}_v$), por meio da equação de Mark-Houwink Sakurada (Equação 2):

$$\overline{GP} = 0,75[\eta] \quad (2)$$

conseqüentemente, a massa viscosimétrica média se relacionada com o grau de polimerização médio pela equação 3:

$$\overline{MM}_v = \overline{GP} \times 162 \quad (3)$$

sendo 162 a massa molar de uma unidade de anidroglicose (UAG) em g.mol^{-1} .

4.2.5.2 Teor de α -celulose

Em 1,0g de polpa celulósica foi adicionado 10 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5% (g/g) à temperatura ambiente. Foi deixado em repouso por 2 min e após, macerado por 8 min. Em seguida, foi adicionado mais 10 mL de hidróxido de sódio, misturando-se bem e deixando em repouso por 20 min. Após esse tempo, foi adicionado 40 mL de água destilada e a solução filtrada à vácuo em cadinho de porosidade média previamente tarado a 105°C. Depois de filtrado, o resíduo foi lavado com ácido acético diluído, 20% (g/v), seguido de lavagem com água destilada. Os cadinhos contendo as amostras foram secos em estufa com circulação de ar a 105°C até massa constante. O teor de α -celulose corresponde à massa de celulose pura, ou seja, isenta de hemicelulose (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006) e foi calculado pela diferença de massa antes e após o tratamento da amostra com solução de NaOH 17,5%, conforme equação 4 (BROWNING, 1967):

$$\% \alpha\text{-celulose} = \frac{\text{massa}_{\alpha\text{-celulose seca}}}{\text{massa}_{\text{celulose inicial}}} \times 100 \quad (4)$$

4.2.5.3 Teor de umidade

Esta determinação foi realizada de acordo com a Norma ABNT (NBR 9656). Em pesa-filtros previamente tarados, foi pesado 1 g de polpa celulósica (m_1). As amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 105 °C por 4 h. Após este período as amostras foram transferidas para um dessecador e em seguida, pesadas até massa constante (m_2). O teor de umidade foi calculado pelas diferenças entre as massas conforme equação 5:

$$\% \text{umidade} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

4.2.5.4 Índice de cristalinidade (I_c)

O índice de cristalinidade da celulose, de seus derivados e dos respectivos filmes foi determinado através de medidas de difração de raios-X realizadas no Instituto de Física de São Carlos (USP) usando o difratômetro de raios-X da marca Rigaku-Denki® com um goniômetro horizontal de alto ângulo RINT2000. Lâminas de

vidro sulcadas foram utilizadas como porta-amostras. A aplicação de uma tensão de 50 KV e corrente de 100 mA em um ânodo rotatório de cobre foi responsável pela geração de raios X (radiação de $\text{CuK}\alpha$ monocromada por grafite com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada à temperatura ambiente com uma velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ num intervalo de detecção compreendido entre 2° a 80° em 2θ (ângulo de Bragg). Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose são representados por picos de diferentes intensidades no difratograma de raios X. O índice de cristalinidade informa sobre a proporção de regiões cristalinas com relação às não-cristalinas presentes na amostra e foi calculado utilizando-se a equação 6 (BUSCHLE-DILLER e ZERONIAN, 1992):

$$I_c = 1 - \frac{I_{\min}}{I_{\max}} \quad (6)$$

sendo que $I_{\min}$ = intensidade da linha base referente à parte não cristalina da celulose ($2\theta \approx 18^\circ$ para celulose I e $2\theta \approx 15^\circ$ para celulose II) e $I_{\max}$ = intensidade do pico máximo de difração referente à parte cristalina da celulose ($2\theta \approx 23^\circ$ para a celulose I e 2θ entre 18° e 22° para a celulose II)

4.2.5.5 Morfologia da superfície das fibras

A superfície das polpas celulósicas e dos filmes foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em equipamento da marca ZEISS-LEICA, modelo 440, com detector OXFORD, modelo 7060, operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras foram colocadas sobre fita adesiva de carbono em porta-amostra de alumínio e recobertas com 6 nm de ouro usando um metalizador *Coating System* BAL-TEC MED 020. A presença do elemento ferro nos filmes **FCFe_{0,5}**, **FCFe_{1,4}** e **FCFe_{3,0}** e nos filmes **FACFe** de diferentes GS foi comprovada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) usando o equipamento EDX LINK ANALYTICAL, Isis System Series 200, com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado ao MEV. Para os filmes compósitos, a morfologia da superfície também foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) usando o microscópio Philips CM 120, operando a 120 kV, do Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (DEMA-UFSCar). Uma gota da

amostra do filme foi depositada sobre uma grade de cobre seguido por deposição de carbono por *sputtering*. As grades ficaram expostas ao ar livre para deposição do filme e evaporação do solvente e então a amostra foi mantida sob vácuo por 12 horas. O diâmetro médio (D) e o desvio padrão (DP) foram determinados a partir da contagem de cerca de 100 partículas utilizando o software ImageJ versão 1.42q, seguido de ajuste estatístico das distribuições de tamanho das amostras. A partir dos valores de D e DP foi possível calcular o grau de polidispersividade (σ) do sistema de partículas de magnetita, conforme mostra a equação 7:

$$\sigma = \frac{DP \times 100}{D} \quad (7)$$

4.2.5.6 Espectroscopia FTIR

Espectros dos materiais celulósicos na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro BOMEM, modelo MB-102, na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros das NPs de magnetita foram obtidos na região de 400 a 1000 cm^{-1} . As pastilhas foram preparadas a partir de 3 mg de amostra e 100 mg de KBr (previamente seco por 12 h a 105°C) prensados na forma de disco.

4.2.5.7 Análises térmicas

A perda de massa das amostras em função da temperatura foi avaliada via análise termogravimétrica realizada em analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. 5,0 mg foram adicionadas em um porta-amostra de platina, sendo considerado o intervalo de temperatura de 25°C a 800°C com uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

A porcentagem em massa de Fe₃O₄ incorporada nos filmes **FCFe_{0,5}**, **FCFe_{1,4}** e **FCFe_{3,0}** e nos filmes **FAC** com diferentes GS foi determinada por TG em atmosfera de ar nas mesmas condições descritas acima. A massa de Fe₃O₄ em cada filme foi determinada descontando-se a massa final resultante do filme compósito (com ferro) daquela correspondente ao respectivo filme controle (sem ferro).

A avaliação das transições térmicas, endotérmicas e exotérmicas, das amostras foi realizada usando o Calorímetro Exploratório Diferencial Shimadzu,

DSC-50. Amostras com massa de aproximadamente 5,0 mg foram colocadas em porta-amostra de alumínio selado, realizando-se corridas no intervalo de 25°C a 450°C, com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

4.2.5.8 Ensaio de tração

Por meio dos ensaios de tração pode-se determinar a resistência à tração na ruptura, alongamento e módulo de elasticidade dos filmes, a fim de se comparar o desempenho mecânico dos diferentes filmes preparados, além de avaliar os efeitos decorrentes nos mesmos após a incorporação das NPs magnéticas.

As análises foram realizadas através do equipamento da marca TA Instruments, modelo DMA Q800V20.24 Build 43. Para estes ensaios, foi utilizada a garra do tipo *Tension Film* conforme mostrado na Figura 20. O equipamento foi calibrado com um corpo de prova padrão metálico, sendo as dimensões médias iguais a 10,0 mm de comprimento e 5,7 mm de largura. Os filmes foram cortados nas dimensões do corpo de prova padrão. A rampa de força aplicada sobre os filmes foi de 1 até 18 N.min⁻¹, com uma pré-carga de 0,001 N, a temperatura ambiente.

Figura 20 – Garra do tipo *Tension Film*, do equipamento DMA, utilizada para avaliar os filmes⁴

⁴ http://www.warnerbabcock.com/partner_with_wbi/lab_instrumentation.asp

4.2.5.9 Grau de substituição dos ésteres

Os acetatos de celulose foram analisados via Ressonância Magnética Nuclear de prótons (^1H RMN) a fim de se determinar o grau de substituição (GS) dos mesmos. Os espectros foram obtidos através do equipamento da marca AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 400/54 Premium Shielded, operando a 90°C em uma frequência de 400 MHz. As amostras foram solubilizadas em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6), a temperatura ambiente, na concentração de 10 mg.mL^{-1} . Após solubilização, foram adicionadas às amostras cerca de 5 gotas de ácido trifluoracético (TFA) com o objetivo de deslocar a banda de água residual da área de interesse onde se encontra a ressonância dos prótons da cadeia de celulose. O grau de substituição (GS) dos ésteres foi calculado pela razão entre as integrais dos picos relativos à ressonância dos prótons do grupo alquila substituinte (área correspondente ao deslocamento de 1,7 a 2,2 ppm para os acetatos de celulose) e a dos prótons dos anéis de glicose (2,9 a 5,1 ppm) (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; RAMOS et al., 2011a; ALMEIDA et al., 2013). A equação 8 mostra a relação utilizada para o cálculo dos GS para os ésteres:

$$\text{GS} = \frac{7 \times I_{\text{H(alquil)}}}{3 \times I_{\text{H(UAG)}}} \quad (8)$$

Sendo: $I_{\text{H(alquil)}}$ = integral do pico dos prótons relativos ao grupo alquila substituinte (prótons metílicos) e $I_{\text{H(UAG)}}$ = integral do pico dos prótons da unidade anidroglicosídica (UAG) da molécula de celulose

4.2.5.10 Absorção atômica de lítio

A análise de absorção atômica permitiu a identificação de eventual presença de lítio residual nos filmes, decorrente do sistema de solvente DMAc/LiCl utilizado na solubilização dos materiais celulósicos. As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) em um espectrômetro de absorção atômica da marca VARIAN, modelo AA240FS equipado com atomizador por chama e com polarizador Zeeman. Para o preparo das amostras foram misturadas 4,0 mg de amostra a 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecendo-se a solução até obtenção de uma solução de cor

escura. Após, foi adicionado um pequeno volume de peróxido de hidrogênio a fim de clarear a solução e em seguida, a mesma foi aquecida novamente para retirar o excesso de peróxido. Após o resfriamento da solução, foi adicionado 30 mL de solução de KCl 2 ppm, sendo o volume total transferido para um balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com a mesma solução. A vidraria utilizada no preparo das amostras foi previamente lavadas com uma solução de ácido nítrico 10% (v,v) e enxaguadas com solução de KCL 2 ppm.

4.5.2.11 Análise elementar

A análise elementar teve como objetivo determinar eventual presença de nitrogênio nos filmes, proveniente da presença do solvente DMAc, caso a eliminação do mesmo não fosse completa. As medidas foram realizadas usando o equipamento da marca CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O. Antes das análises, os filmes foram pulverizados utilizando-se nitrogênio líquido.

4.5.2.12 Medidas magnéticas

A caracterização magnética das NPs de magnetita e dos filmes compósitos foi realizada utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante, VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) da EG&G Princeton Applied Research e magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), um MPMS3 da Quantum Design, disponibilizado por Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), colaborador do presente estudo. Os parâmetros magnéticos de interesse, como magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) foram obtidos através das curvas de histerese magnética à temperatura ambiente, via VSM, com uma variação de campo aplicado (H) de -10,0 KOe a 10,0 KOe, enquanto que para determinação da temperatura de bloqueio magnética (T_B) foram obtidas as curvas FC (*Field Cooling*) e ZFC (*Zero Field Cooling*) numa faixa de temperatura de 0 a 300K com um campo máximo aplicado (H) de 50 Oe. As medidas via VSM foram feitas mantendo-se o campo magnético estático aplicado na direção paralela ao filme. As amostras, cujas massas foram previamente determinadas foram fixadas dentro de canudos de plásticos, com o auxílio linha de algodão e agulha, utilizados como porta-amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das polpas celulósicas

A parte inicial desse trabalho consistiu em submeter a polpa celulósica ao tratamento alcalino (mercerização) para que então a polpa tratada fosse utilizada como material de partida no processo de derivatização e posterior preparação dos filmes de celulose e de seus derivados.

A ação de compostos alcalinos sobre a celulose pode levar a desintegração de fibras agregadas, afastamento das fibrilas, intumescimento e expansão da fração fibrosa ocasionando, portanto, mudanças em sua estrutura morfológica. Dessa forma, a exposição da celulose à esses tratamentos pode afetar as suas propriedades, tais como, índice de cristalinidade, solubilidade e massa molar média (EL SEOUD et al., 2008; MORGADO; FROLLINI, 2011).

Nessa etapa pretendeu-se avaliar as diferenças provocadas pelo processo de mercerização nas propriedades e morfologia da celulose de sisal e correlacioná-las com a dissolução da celulose no sistema de solvente empregado, DMAc/LiCl e consequente funcionalização.

5.1.1 Morfologia da superfície das fibras

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis utilizada no estudo de estruturas superficiais, microestruturas de materiais e na morfologia de fibras. Nesse trabalho, a MEV foi utilizada a fim de se avaliar os efeitos do tratamento alcalino sobre a superfície das fibras de celulose e, por conseguinte, sobre a morfologia das mesmas.

A Figura 21 mostra as micrografias obtidas por MEV das polpas de celulose de partida (não mercerizada) e mercerizada.

Figura 21 – MEV: polpa de celulose de partida (a, b) e polpa mercerizada com solução de NaOH 20% (c, d)

Como pode ser observado na Figura 21a-b, as fibras de celulose de sisal de partida apresentaram uma superfície rugosa. Após a mercerização (Figura 21c-d), verificou-se uma redução na espessura das fibras de aproximadamente 19 μm para a polpa de partida para cerca de 11 μm para a polpa tratada e uma superfície menos rugosa, porém com aparente escamação em algumas regiões da fibra, o que pode ser resultado da eliminação de camadas da superfície pelo tratamento alcalino. Compostos alcalinos atuam na desestruturação dos complexos lignocelulósicos, solubilizando a hemicelulose e aumentando a digestibilidade da celulose pela expansão da fração fibrosa (JACKSON, 1977; KLOPFENSTEIN, 1978). Segundo estudos anteriores, a mercerização da celulose de sisal também proporciona um aumento no volume dos microporos, normalmente identificados entre as fibrilas, microfibrilas e lamelas de celulose (EL SEOUD et al., 2008; CIACCO et al., 2010) e ainda aumento da homogeneidade do tamanho dos poros na fibra (RAMOS et al., 2005), fatores que podem facilitar o acesso do solvente à celulose e levar a uma

penetração do complexo DMAc/LiCl no polímero mais regular e portanto, uma solubilização mais eficiente do que aquela do polímero não tratado.

Esse estudo possibilitou observar que a transformação da estrutura cristalina da celulose I para a celulose II não somente modifica irreversivelmente a estrutura cristalina do polímero como também a estrutura morfológica das suas fibras, estando de acordo com resultados de outros pesquisadores (RAMOS et al., 2005; EL SEOUD et al., 2008; CIACCO et al., 2010; LIU; WANG, 2011; MORGADO; FROLLINI, 2011).

5.1.2 Caracterização da polpa celulósica

Características, tais como, índice de cristalinidade (I_c), teor de umidade, teor de α -celulose, grau de polimerização ($\overline{GP}$) e massa molar viscosimétrica ($\overline{MM}_{vis}$) foram determinadas para a celulose de sisal antes e após o tratamento alcalino e seus valores estão contidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades da polpa celulósica de partida e mercerizada com solução de NaOH 20%

Polpa celulósica	$\overline{GP}$	$\overline{MM}_{vis}$ (g. mol ⁻¹)	α -celulose (%)	I_c (%)	Teor de umidade (%)
Não mercerizada	723 $\pm$ 7	117126 $\pm$ 138	88,7 $\pm$ 0,9	70 $\pm$ 3,0	5,6 $\pm$ 0,8
Mercerizada	670 $\pm$ 15	108540 $\pm$ 152	90,5 $\pm$ 0,2	58 $\pm$ 2,0	7,7 $\pm$ 0,5

Os resultados mostrados na Tabela 3 indicaram que o tratamento alcalino sobre a polpa celulósica levou a um aumento no teor de α -celulose de 88,7% para 90,5% devido à eliminação de hemicelulose das fibras.

O aumento no teor de α -celulose para a celulose de sisal não foi tão significativo, pois a polpa utilizada nesse trabalho foi submetida ao processo industrial de deslignificação, o qual provavelmente já removeu a maior parte de hemicelulose presente nas fibras.

A mercerização também teve influência sobre a massa molar viscosimétrica média da celulose, provocando a sua redução (Tabela 3). Por um lado, as cadeias de hemicelulose podem interagir com as cadeias de celulose no solvente cuproetileno diamina, no qual as medidas de $\overline{MM}_{vis}$ são realizadas, gerando um maior volume hidrodinâmico. Com a eliminação de hemiceluloses pelo tratamento alcalino, ocorre a diminuição desse volume, o que por sua vez, leva a diminuição da $\overline{MM}_{vis}$ (RAMOS et al., 2005). Por outro lado, a solução alcalina pode levar a degradação parcial das cadeias de celulose, devido à quebra das ligações glicosídicas entre unidades de UAG, o que leva a diminuição da $\overline{MM}_{vis}$ e do $\overline{GP}$ do polímero. Nesse trabalho, a redução de massa molar média da celulose provocada pelo tratamento alcalino foi suave, de $117.126 \pm 138 \text{ g.mol}^{-1}$ para a polpa de partida para $108.540 \pm 152 \text{ g mol}^{-1}$ para a polpa mercerizada, visto que as condições de mercerização empregadas foram brandas (1h de agitação a 0°C), visando minimizar os efeitos sobre a degradação das cadeias de celulose.

Observou-se ainda que a penetração de NaOH nos domínios cristalinos da celulose levou a uma diminuição de 12% no seu índice de cristalinidade (Tabela 3). Na presença de soluções alcalinas aquosas, os cristalitos da celulose nativa (celulose I) compostos por cadeias paralelas de celulose incorporam íons sódio hidratado, formando a celulose alcalina. Essa solvatação da celulose I aumenta a mobilidade das suas cadeias pela quebra de ligações hidrogênio permitindo a elas rotacionar em torno do seu eixo modificando sua estrutura para cadeias antiparalelas características da celulose II, gerada após a remoção do solvente, o que resulta em uma alteração na estrutura cristalina das fibras tratadas (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006). A penetração de NaOH ocorre a princípio, nas região não cristalinas da celulose que são mais acessíveis, seguindo para as regiões cristalinas, ocorrendo a separação parcial das cadeias de celulose em solução e diminuindo portanto, a sua cristalinidade (MORGADO; FROLLINI, 2011).

Os difratogramas das polpas de partida e mercerizada (Figura 22) mostram picos de difração característicos das estruturas cristalinas da celulose I e celulose II.

Figura 22 – Difratomogramas de raios X das polpas celulósicas de partida e mercerizada com solução de NaOH 20%

Picos de difração em 2θ igual a 23° (plano 002) e 17° (101) são característicos da forma polimórfica atribuída à celulose I e estão presentes no difratograma da polpa de partida, enquanto que picos em 2θ igual a 20° (plano 101), 22° (plano 002) e 12° (101) são característicos da estrutura cristalina da celulose II e aparecem no difratograma da polpa mercerizada (GILBERT, 1994; ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; LIU; WANG, 2011; YUE et al., 2012). Devido às condições brandas do processo de mercerização, provavelmente nem toda a estrutura cristalina da celulose I foi convertida em celulose II, portanto o pico de difração em 2θ igual 17° , característico da celulose I, também aparece no difratograma da polpa mercerizada em menor intensidade. A mudança nos ângulos de difração, bem como nas intensidades dos picos no difratograma indicaram o aumento das regiões não cristalinas e a redução das regiões cristalinas da celulose após a mercerização.

A celulose mercerizada apresentou um teor de umidade de $7,7 \pm 0,5\%$, maior que aquele apresentado para a celulose nativa, cujo valor foi de $5,6 \pm 0,8\%$ (Tabela 3). Esse resultado é um reflexo da diminuição do Ic do polímero após o tratamento alcalino. Absorções e perdas de água envolvem principalmente as regiões não cristalinas da celulose. Assim, a polpa menos cristalina (mercerizada) absorveu umidade mais facilmente que a polpa de partida.

Devido as modificações favoráveis que ocorrem na estrutura supra- molecular da celulose após a mercerização, como os efeitos combinados de diminuição do índice de cristalinidade e aumento do volume dos poros, a penetração do solvente na celulose mercerizada é maior do que na celulose não tratada (EL SEOUD et al., 2008). Por esse motivo, utilizou-se nesse trabalho a celulose mercerizada para derivatização e posterior preparação de filmes, a fim de garantir a sua maior acessibilidade em meio homogêneo utilizando o sistema de solvente DMAc/LiCl.

5.1.3 Espectroscopia FTIR

A fim de verificar se o tratamento alcalino provocou alterações na estrutura química da molécula de celulose, foram analisadas as bandas de absorção na região do infravermelho para a polpa de celulose antes e após a mercerização. Os espectros FTIR das amostras são mostrados nas Figuras 23.

Figura 23 – Espectros na região do infravermelho para as polpas celulósicas de partida e mercerizada (NaOH 20%)

Pela similaridade entre espectros da celulose antes e após a mercerização pode-se concluir que o tratamento alcalino não provocou mudanças na estrutura química da celulose. Principais bandas de absorção características da celulose

aparecem em ambos os espectros nas regiões de 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} e correspondem ao estiramento da ligação O-H, devido à presença dos grupos hidroxilas, ao estiramento da ligação C-H em CH_2 e ao estiramento da ligação C-O para os grupos álcoois, respectivamente (CONSTANTINO, 2008). Segundo DINAND et al.(2002), os espectros das celulosas mercerizada e não mercerizada diferem apenas na intensidade da banda de absorção em torno de 895 cm^{-1} . O aumento da intensidade dessa banda de absorção após mercerização é atribuída à modificação da estrutura de cadeiras paralelas da celulose I para a de cadeias antiparalelas da celulose II. No entanto, no presente trabalho, não foi observado diferença significativa na intensidade da banda em 895 cm^{-1} após tratamento alcalino da polpa celulósica de sisal em solução de NaOH 20%. Esse resultado foi confirmado através da razão entre a intensidade dessa banda e uma banda não afetada pela mercerização, como aquela em 1047 cm^{-1} . A razão entre essas duas bandas no espectro da polpa não tratada foi muito próxima àquela para a polpa tratada, sendo de 0,61 e 0,63, respectivamente.

5.1.4 Análises térmicas

O entendimento do comportamento da celulose quando submetida a uma variação de temperatura é de grande importância, tanto para a conversão termoquímica de biomassa quanto para a sua utilização como matéria-prima, ou aditivo, na confecção de produtos para as mais diferentes aplicações.

Nessa etapa, pretendeu-se avaliar a influência do tratamento alcalino sobre o comportamento térmico da celulose de sisal, principalmente no que diz respeito a sua estabilidade térmica.

Na Figura 24a-b estão representadas as curvas das análises de TG para a polpa celulósica de partida e mercerizada, respectivamente, acompanhada das derivadas (DTG). Os parâmetros extraídos através das curvas TG/DTG estão resumidos na Tabela 4.

Figura 24 – Curvas TG e DTG para a polpa celulósica de partida (a) e mercerizada com solução de NaOH 20% (b), obtidas sob atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Tabela 4 – Resultados das análises termogravimétrica, sob atmosfera de nitrogênio, das polpas celulósicas de partida e mercerizada

Polpa celulósica	Perda de massa 1º estágio (25-110°C) (%)	2º estágio				3º estágio		
		Perda de massa (T_i até T_f) (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)	Perda de massa (T_i até T_f) (%)	T_i (°C)	T_f (°C)
Não mercerizada	3,1	82	281	406	383	12	406	700
Mercerizada	4,4	79	278	400	371	14	400	700

T_i : temperatura inicial de decomposição; T_f : temperatura final de decomposição;
 T_p : temperatura de máxima taxa de decomposição.

Como pode ser observado nas curvas TG (Figura 24a-b), três estágios distintos de perda de massa são observados. O primeiro estágio, no intervalo de temperatura de 25 a 110°C é atribuído à evaporação de água residual contida nas amostras. Devido a sua estrutura supramolecular e a sua natureza polar, a celulose contém umidade adsorvida ou absorvida em sua estrutura, sendo esta liberada quando submetida a um aquecimento lento. Portanto, mesmo sendo previamente seca antes das análises, as amostras perderam um pequeno percentual de massa, de 3 a 4,5%, relativo à massa de água. Devido a seu menor índice de cristalinidade, a celulose mercerizada apresentou um maior percentual de perda de água (4,4%) em relação à celulose de partida (3,1%) (Tabela 4), devido ao fato de as regiões não cristalinas serem mais higroscópicas que as regiões cristalinas da celulose.

O segundo e o terceiro estágio de perda de massa das amostras correspondem à degradação térmica da celulose, a qual consiste em uma série de reações. Muitos estudos sobre o comportamento térmico da celulose são encontrados na literatura. Dentre os vários mecanismos propostos para explicar a pirólise da celulose foi encontrado que as reações iniciam a temperaturas inferiores a 300 °C, em que a celulose é convertida em uma forma mais ativa ("celulose ativa"), um intermediário gerado entre a celulose e os produtos finais da reação de decomposição, através de uma redução no seu grau de polimerização (BROIDO; NELSON, 1975). Nesse estágio podem ser gerados radicais livres, eliminação de água, formação dos grupos carboxi e carbonila e evolução de dióxido de carbono com o aumento da temperatura. Essas reações resultam na formação de resíduos carbonizados e liberação de água após períodos prolongados de aquecimento (BHUIYAN; HIRAI; SOBUE, 2000, 2001). Em temperaturas mais altas (superiores a 300 °C), a celulose é rapidamente despolimerizada sendo decomposta em várias anidroglicosas, dentre elas, a levoglucosana (1,6-anidro- β -D-glucopiranosose) (Figura 25), o produto majoritário da pirólise da celulose (SHEN; GU, 2009; MORGADO; FROLLINI, 2011).

A decomposição da celulose em altas temperaturas envolve a cisão da ligação glicosídica e sua conversão em unidades monoméricas, as quais são convertidas por rearranjo intramolecular em levoglucosana (Figura 25) (MORGADO; FROLLINI, 2011). Essa etapa também é acompanhada por alguma decomposição da celulose ativa, bem como da própria levoglucosana resultando em voláteis, cuja produção é completada a 450 °C (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

O mecanismo de decomposição térmica da celulose revela a importância do grupo hidroxila ligado ao C6 da UAG no processo de decomposição que leva a formação da levoglucosana (MORGADO; FROLLINI, 2011). Um dos mecanismos aceitos (Figura 25) considera que a levoglucosana é formada a partir de radicais gerados na decomposição da celulose através da cisão homolítica das ligações glicosídicas. O radical I transfere o grupo hidroxila do C6 para C4, enquanto que o radical II transfere um hidrogênio do C6 para C4, completando a ponte de oxigênio de C1 a C6, formando a levoglucosana (PAKHOMOV, 1957).

Figura 25 – Decomposição térmica da celulose originando a levoglucosana

Fonte: PAKHOMOV, A. M., 1957

Sen e Gun (2009) estudaram o rendimento e o tempo de residência dos principais produtos obtidos durante a pirólise da celulose em uma faixa de temperatura de 430 a 730 °C. Foi encontrado que em altas temperaturas ocorre uma diminuição da produção de cinzas, um aumento do rendimento de gases e uma produção máxima de levoglucosana até 570 °C, seguido por sua redução gradativa. O estudo do efeito do tempo de residência a 530 °C mostrou que mais gás é

produzido em um tempo de residência mais longo, devido a decomposições secundárias da levoglucosana.

A Figura 26 mostra possíveis rotas de decomposição secundária da levoglucosana, em altas temperaturas, sob atmosfera de nitrogênio, através de reações de desidratação, fissão, descarboxilação e descarbonilação.

Figura 26 – Rotas de decomposição secundária da levoglucosana

Fonte: SHEN, D. K.; GU, S., 2009

Na Figura 27 é mostrado um esquema condensado das reações químicas encontradas na literatura para a decomposição térmica da celulose.

Figura 27 – Etapas de decomposição térmica da celulose

Fonte: Adaptado de WERTZ, J-L.; BÉDUÉ, O.; MERCIER, J. P., 2010

Analisando-se os estágios de perda de massa correspondentes a decomposição térmica das polpas celulósicas de partida e mercerizada (Figura 24a-b) pode-se observar que o segundo estágio ocorreu numa faixa de temperatura de 280 a 400°C para ambas as amostras, com uma diminuição de massa brusca em torno de 80% (Tabela 4), devido à decomposição principal da celulose gerando principalmente, levoglucosana. O terceiro estágio de perda de massa que inicia em uma temperatura um pouco menor para a polpa mercerizada, 400 °C, em relação à polpa de partida, 406 °C, representa a completa despolimerização das amostras, com uma perda de massa de no máximo 14% (Tabela 4).

A temperatura na qual a taxa de decomposição alcança o seu valor máximo, T_p , representada pelo pico da curva DTG, é maior para a polpa celulósica de partida, 383 °C, (Figura 24a) em comparação à mercerizada, 371 °C, (Figura 24b). Esse resultado pode ser relacionado à diminuição de índice de cristalinidade da celulose provocado pela mercerização. Nas regiões cristalinas do polímero, as ligações hidrogénio intermoleculares entre as cadeias são mais intensas do que aquelas nas regiões não-cristalinas, exigindo maior energia para superar as interações intermoleculares antes que o processo de decomposição prossiga, enquanto que as regiões não cristalinas são efetivamente decompostas. Assim, a maior proporção de domínios cristalinos na polpa celulósica de partida resulta em uma decomposição térmica a temperatura um pouco mais alta quando comparada com a celulose

mercerizada (MORGADO, FROLLINI, 2011). A decomposição da polpa celulósica de partida tem início a 281 °C, e a mercerizada começa a se decompor a 278 °C (Tabela 4).

A Figura 28 representa as curvas DSC para as polpas celulósicas de partida e mercerizada.

Figura 28 – Curvas DSC para a polpa celulósica de partida e mercerizada com solução de NaOH 20%, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹)

Devido à forte intensidade das ligações hidrogênio existentes na estrutura supramolecular da celulose, o polímero se decompõe antes de ocorrer a fusão, que é relacionada aos domínios cristalinos (FENGEL; WEGENER, 1989).

Os picos resultantes poderão se apresentar como endotérmicos ou exotérmicos, em decorrência do balanceamento entre decomposição térmica (pico exotérmico) e produção de voláteis (pico endotérmico).

As curvas DSC para as amostras celulose de partida e mercerizada mostraram dois picos endotérmicos e um pico exotérmico (Figura 28). Os picos de menor intensidade, em torno de 100 °C podem ser atribuídos à vaporização de água residual, detectada também a partir das curvas TG no primeiro estágio de perda de massa (Figura 24a-b). Os picos de maior intensidade são relativos às reações de decomposição térmica das amostras de celulose. Os picos endotérmico e

exotérmico, nessa ordem, aparecem em 348 °C e 379 °C para a polpa celulósica mercerizada e em 360 °C e 383 °C para a polpa de partida, em concordância com os resultados obtidos via TG. Conforme já discutido, o deslocamento para menores temperaturas observado para polpa mercerizada pode ser atribuído à menor cristalinidade desta, comparativamente à polpa de partida (Tabela 4).

A polpa celulósica mercerizada foi utilizada para preparar os filmes.

5.2 Caracterização dos filmes de celulose, das NPs de magnetita e dos filmes compósitos de celulose/NPs de magnetita

Nessa etapa, pretendeu-se avaliar o efeito da concentração das NPs de magnetita, em uma faixa de 0,5 a 3,0 g.L⁻¹, nas propriedades do filme de celulose, com destaque para propriedades magnéticas. A partir dos resultados foi estabelecida uma concentração de NPs utilizada como concentração padrão na posterior preparação de filmes compósitos baseados em acetatos de celulose. A concentração de magnetita escolhida correspondeu àquela que proporcionou ao filme melhor propriedade magnética e não interferiu negativamente em suas propriedades mecânicas.

5.2.1 Análise elementar

Para que fosse confirmada a ausência do solvente DMAc utilizado na preparação dos filmes, os mesmos foram submetidos à análise elementar, um procedimento destrutivo que consiste na pirólise da amostra e posterior análise dos gases resultantes de sua decomposição. Assim, tornou-se possível avaliar a quantidade relativa de nitrogênio nas amostras, proveniente de DMAc residual, possibilitando comprovar a eficiência das lavagens dos filmes com água destilada na retirada do solvente. Nos filmes compósitos, além de solvente DMAc, uma outra fonte de nitrogênio consiste das NPs de magnetita, as quais contêm em sua superfície agentes como oleilamina (C₁₈H₃₇N), adicionada durante a síntese com o objetivo de evitar a agregação das NPs. A Tabela 5 mostra a porcentagem de nitrogênio (N) na polpa celulósica mercerizada, que deu origem aos filmes e nos filmes preparados.

Tabela 5 - Quantidades percentuais de nitrogênio (N), via análise elementar, para a polpa celulósica mercerizada, para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos, FCF_{e0,5}, FCF_{e1,4} e FCF_{e3,0}

Amostra	% N
Polpa celulósica mercerizada	0,005
FC	0,2
FCF _{e0,5}	0,4
FCF _{e1,4}	0,2
FCF _{e3,0}	0,4

Pelos resultados obtidos por análise elementar, pode-se verificar que as lavagens dos filmes com água destilada foram eficientes no que diz respeito à eliminação de DMAc, pois quantidades muito pequenas do elemento nitrogênio, iguais ou inferiores a 0,4% foram encontradas nos filmes após a lavagem e secagem completa. Essas quantidades de nitrogênio nos filmes compósitos podem corresponder, além do solvente DMAc, ao surfactante oleilamina contido na superfície das NPs de magnetita que foram incorporadas nos filmes.

O baixo percentual de DMAc nos filmes, associado ao seu ponto de ebulição (cerca de 160 °C), indicam que a perda de massa no primeiro estágio da TG para os filmes, deve corresponder principalmente a umidade e não a DMAc, como será discutido posteriormente.

5.2.2 Absorção atômica de lítio

Os filmes de celulose, os filmes compósitos e a polpa celulósica mercerizada foram analisados via absorção atômica, a fim de verificar o teor do elemento lítio nas amostras, proveniente do LiCl utilizado em conjunto com DMAc como sistema de solvente na preparação dos filmes. Na Tabela 6 encontram-se os teores de lítio para as amostras analisadas.

Tabela 6 - Teor de lítio, via absorção atômica, para a polpa celulósica mercerizada, para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos, FCF_{e0,5}, FCF_{e1,4} e FCF_{e3,0}

Amostra	Teor de lítio (mg.L ⁻¹)
Polpa celulósica	< LD
FC	0,001
FCF _{e0,5}	0,001
FCF _{e1,4}	0,003
FCF _{e3,0}	0,005

LD: Limite de Detecção; LD = 0,001 mg Li L⁻¹

Os resultados de absorção atômica mostraram que a obtenção dos filmes a partir do sistema de solvente DMAc/LiCl praticamente não deixou resíduos de lítio nos filmes. Em todas as amostras, o teor de lítio se apresentou em concentrações muito baixas, o que mostra que praticamente todo o LiCl utilizado no sistema de dissolução dos filmes pode ser eliminado através de sucessivas lavagens dos mesmos com água destilada, já que a presença desse sal poderia causar efeitos indesejáveis nas aplicações dos filmes.

5.2.3 Espectroscopia FTIR

A Figura 29 mostra os espectros na região do infravermelho para a magnetita sintetizada nesse estudo, conforme método do poliol modificado, item 4.2.3, e para o filme compósito de celulose/NP de magnetita preparado no sistema de solvente DMAc/LiCl., em conjunto com os espectros da magnetita e maghemita comercial.

Figura 29 - Espectros de FTIR: (a) magnetita (Fe_3O_4) e filme compósito de celulose/magnetita ($\text{FCFe}_{0,5}$), (b) magnetita na região de 1000-400 cm^{-1} do infravermelho e (c) magnetita e maghemita comercial

Fonte, item c): Adaptado de CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U., 2003.

Os dados dos espectros da magnetita e do filme compósito com as principais possíveis atribuições para os modos de vibração estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Relação das bandas de absorção no infravermelho e seus respectivos modos de vibração identificados para a magnetita (Fe_3O_4) e para o filme compósito de celulose/magnetita ($\text{FCFe}_{0,5}$)

Número de onda (cm^{-1})		Modos de vibração
Fe_3O_4	$\text{FCFe}_{0,5}$	
3420	3420	Estiramento N-H/ estiramento O-H
	3140	Estiramento C-H de H ligado a UAG
2927	-	Estiramento simétrico C-H em CH_2
2850	-	Estiramento antissimétrico C-H em CH_2
-	1620	Deformação angular H-O-H da água em regiões não cristalinas da celulose
1520	-	Deformação angular de N-H
1410	1400	Deformação angular de CH_2
-	1160	Estiramento antissimétrico da ligação C-O-C
-	1020	Estiramento C-O
630/590/460	620	Estiramento Fe-O

Analisando o espectro da magnetita (Figura 29a), pode-se observar a presença de uma banda em 3420 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação N-H na molécula de oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$), agente de superfície das NPs de magnetita. Bandas agudas e intensas em 2927 e 2850 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico de C-H em CH_2 , respectivamente, e a banda em torno de 1400 cm^{-1} , à deformação angular de CH_2 , as quais são devido à presença da cadeia carbônica de oleilamina na superfície das NPs. A banda de deformação angular de N-H foi verificada em 1520 cm^{-1} (CONSTANTINO, 2008). Bandas características da estrutura da magnetita foram identificadas na região entre 1000 a 400 cm^{-1} do infravermelho. Nessa região, melhor visualizada pela Figura 29b, a existência das bandas em 630 , 590 e 460 cm^{-1} correspondem aos estiramentos da ligação Fe-O nos interstícios octaédrico e tetraédrico da estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso da magnetita, Tabela 7 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). O surgimento das duas bandas de absorção em torno de 600 cm^{-1} no

espectro da magnetita está relacionado à leve oxidação sofrida pela amostra, provavelmente durante os processos de secagem, sugerindo a formação de maghemita (γ -Fe₂O₃), forma oxidada da magnetita (TARTAJ et al., 2003). É bem conhecido na literatura que NPs de magnetita não são muito estáveis em condições ambiente, podendo ser facilmente oxidadas a maghemita (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007).

A magnetita possui em sua estrutura íons Fe²⁺ e Fe³⁺, cujos íons trivalentes ocupam os sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica. A maghemita difere da magnetita por conter somente íons ferro trivalente, assim possui vacâncias de cátions em sua estrutura para compensar a ausência de Fe²⁺. Essa diferença faz com que essas duas fases pertençam a grupos espaciais distintos, o que resulta em diferentes modos vibracionais e, portanto, diferentes bandas de absorção na região do infravermelho, as quais podem ser diferenciadas por espectroscopia FTIR, se ocorrer boa resolução das bandas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Assim, a identificação da oxidação dessa amostra de magnetita durante a sua manipulação em atmosfera ambiente pode ser verificada pela comparação entre os espectros da amostra (Figura 29b) e os espectros da magnetita e maghemita comerciais encontrados na literatura (Figura 29c).

No espectro do filme compósito (Figura 29a) foram observadas bandas características da celulose, como a banda em 3420 cm⁻¹, a qual corresponde à banda de absorção de estiramento da ligação O-H dos grupamentos hidroxilas presentes na estrutura química da molécula de celulose. Essa banda também pode ter contribuição da absorção devido ao estiramento da ligação N-H do grupamento NH₂ da oleilamina, uma vez que as NPs introduzidas nos filmes apresentam oleilamina em sua superfície, como já citado. Banda de absorção correspondente ao estiramento da ligação C-H em hidrogênio ligado ao anel da UAG da celulose foi observada em 3410 cm⁻¹. O alargamento dessa banda pode ter mascarado as bandas em torno de 2900 e 2800 cm⁻¹, relativas aos estiramentos da ligação C-H em CH₂ da UAG. À deformação angular de CH₂ em 1400 cm⁻¹ também foi verificada (CONSTANTINO, 2008). A banda em torno de 1630 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular da molécula da água presente nas regiões não cristalinas da macromolécula (YIN et al., 2006). As bandas de absorção em 1160 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ corresponderam ao estiramento da ligação C-O-C e ao estiramento C-O do grupo álcool, respectivamente (CONSTANTINO, 2008). A banda referente à vibração da

ligação Fe-O foi verificada no espectro do filme compósito em torno de 620 cm^{-1} , o que comprova a incorporação da magnetita nos filmes de celulose (Tabela 7).

A Figura 30 mostra os espectros de FTIR dos filmes compósitos, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$.

Figura 30 - Espectros de FTIR do filme de celulose, FC e dos filmes compósitos de celulose/NP de magnetita, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, preparados no sistema de solvente DMAc/LiCl

Comparando-se os espectros de FTIR dos filmes compósitos, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, (Figura 30), não foi possível uma análise quantitativa da magnetita através dos modos vibracionais da ligação Fe-O. Mesmo para o filme com maior concentração em NPs, $\text{FCFe}_{3,0}$, as bandas de absorção características da magnetita (em 590 cm^{-1} e 450 cm^{-1}) apresentaram baixa intensidade, provavelmente devido a interação das partículas com a matriz polimérica e sua baixa concentração (em massa) quando comparada ao polímero. Desse modo, o aumento da intensidade das bandas de absorção da magnetita com o aumento da concentração das NPs introduzidas no filme não foi detectado neste estudo, embora os resultados referentes às propriedades magnéticas (descritos posteriormente) comprovem o aumento na concentração de NPs, conforme se aumentou a proporção das mesmas durante a preparação dos filmes.

5.2.4 Difração de raios X (DRX)

A caracterização estrutural da polpa celulósica de partida e do FC também foi feita por DRX, variando-se o ângulo de incidência de 5° a 80° (Figura 31).

Figura 31 - Difratomogramas de raios X da polpa celulósica de partida e seu respectivo filme (FC) obtido no sistema de solvente DMAc/LiCl

Pode-se observar que o sistema de solvente DMAc/LiCl, utilizado na solubilização da celulose para preparação de filmes, não provocou nenhuma modificação na estrutura cristalográfica do polímero. Difrações típicas atribuídas à forma polimórfica da celulose II, como em $2\theta = 22^\circ$ (plano 002), 20° (plano 101) e 13° (plano 101) e que correspondem à polpa celulósica mercerizada, conforme discutido anteriormente no item 5.2.1, são conservadas na estrutura da celulose após a sua dissolução em DMAc/LiCl e preparação do filme.

Com o intuito de avaliar se a concentração das NPs de magnetita teve efeito sobre a estrutura cristalográfica do polímero após a sua incorporação na matriz celulósica, foram analisados os difratogramas da magnetita pura, do FC (amostra controle) e dos filmes compósitos preparados com diferentes concentrações de magnetita, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$.

Na Figura 32 é apresentado o difratograma da magnetita sintetizada no presente estudo, em conjunto com o padrão de difração de magnetita JCPDS (*Joint*

Committee on Powder Diffraction Standards, cartão n° 19-629) e na Figura 33 uma comparação entre os difratogramas dos filmes FC, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$.

Figura 32 - Difratograma de raios X da magnetita sintetizada por decomposição térmica na presença de polióis e padrão de difração (JCPDS) de magnetita (Fe_3O_4)

Figura 33 - Difratogramas de raios X do filme de celulose, FC e dos filmes compósitos, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, preparados em DMAc/LiCl. (a) ângulo de varredura de 5 a 80° em 2θ e (b) ampliação da região correspondente à difração da magnetita, Fe_3O_4

A magnetita apresenta picos de difração em 2θ igual 30° (plano 220), $35,5^\circ$ (plano 311), $42,8^\circ$ (plano 400), 57° (plano 511) e $62,9^\circ$ (plano 400) conforme padrões JCPDS (Figura 32).

Como pode ser observado na Figura 33a-b, o filme $\text{FCFe}_{3,0}$, com maior concentração de magnetita, além dos picos de difração da estrutura cristalina da celulose II, apresentou picos de difração distintos de baixa intensidade em valores de 2θ igual a $30,5^\circ$, $35,8^\circ$, $57,6^\circ$ e 63° , os quais são característicos da estrutura cristalográfica da magnetita (Figura 32). Nos demais filmes compósitos, $\text{FCFe}_{0,5}$ e $\text{FCFe}_{1,4}$, esses picos apresentam intensidade ainda mais baixa que para $\text{FCFe}_{3,0}$, sendo possível observar somente o pico de difração em 2θ igual a $35,8^\circ$, devido ao fato de o percentual em massa de magnetita nesses filmes ser muito baixo em relação à matriz celulósica. A intensidade relativa de difração para a magnetita aumentou com o aumento da concentração de nanopartículas nos filmes compósitos, como o esperado, comportamento este mais claramente observado através da Figura 33b, onde a região de difração da magnetita aparece ampliada. A partir desses resultados pode-se concluir que as nanopartículas de magnetita foram satisfatoriamente incorporadas à celulose durante a sua dissolução em DMAc/LiCl, na preparação dos filmes. As NPs permaneceram impregnadas na matriz celulósica após a formação dos filmes, não sendo removidas após a lavagem exaustiva dos mesmos com água, o que indica uma forte interação celulose-magnetita.

Os cátions ferro provenientes da superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 podem interagir com a macromolécula de celulose via interação eletrostática, devido aos átomos de oxigênio ricos em elétrons dos grupos hidroxilas da celulose. Lu et al.(2008) relatou um tipo de coordenação semelhante entre o látex de poliestireno carboxílico e íons Fe^{3+} das NPs de magnetita no estudo de microesferas/compósitos magnéticos.

Os índices de cristalinidade obtidos para a polpa celulósica mercerizada e para os filmes FC e FCFe (nas diferentes concentrações de magnetita) são apresentados na Tabela 8 em conjunto com o conteúdo de magnetita, em porcentagem em massa em relação à celulose, o qual foi determinado por TG em atmosfera de ar. A porcentagem de resíduo final obtido a partir da análise do filme compósito, indicativo de magnetita incorporada nos filmes, foi subtraída do resíduo final do filme de

celulose que corresponde a material inorgânico como Ca, Si e Mg que estão aderidos à polpa celulósica, como será discutido posteriormente.

Tabela 8 - Índice de cristalinidade (Ic) para a polpa celulósica mercerizada, para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos de celulose/NP de magnetita, FCFE_{0,5}, FCFE_{1,4} e FCFE_{3,0}

Amostra	Ic (%)	% em massa de Fe ₃ O ₄ ^a
Polpa celulósica mercerizada	58	-
FC	60	-
FCFE _{0,5}	70	1,3
FCFE _{1,4}	64	4,1
FCFE _{3,0}	72	6,8

a: Resultado obtido a partir das curvas de TG

No processo de dissolução da celulose, as interações entre as cadeias podem levar a diferentes arranjos moleculares quando a celulose é recuperada do meio, em comparação com o polímero de partida, o que pode alterar a sua cristalinidade. Os resultados de Ic (Tabela 8) mostraram que a exposição da polpa celulósica (Ic = 58%) ao sistema de solvente DMAc/LiCl e posterior obtenção de filmes (FC) praticamente não alterou a sua cristalinidade (Ic= 60%). A matriz celulósica dos filmes compósitos FCFE_{0,50}, FCFE_{1,4} e FCFE_{3,0}, apresentou uma maior proporção de regiões cristalinas em relação àquela do FC, em uma faixa de 64 a 72%, indicando que a presença da magnetita favoreceu a formação de domínios cristalinos. Não foi observada correlação entre a quantidade de magnetita introduzida no filme e o índice de cristalinidade da celulose.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDX)

A morfologia da superfície dos filmes foi investigada por MEV. A presença do elemento ferro proveniente da magnetita nos filmes compósitos foi investigada por EDX a partir das imagens de MEV. Realizou-se também análise por EDX no filme de celulose (amostra controle, sem magnetita), a fim de avaliar eventuais contaminantes que poderiam estar presentes na polpa celulósica de sisal, a qual foi utilizada na preparação dos filmes. O objetivo da análise por EDX foi apenas avaliar de forma qualitativa os elementos químicos presentes nos filmes, uma vez que para uma análise quantitativa essa técnica não seria a mais adequada, visto que as análises foram realizadas em alguns pontos específicos da superfície das amostras.

A Figura 34 mostra as micrografias obtidas por MEV e os espectros de energia dispersiva (EDX) para o FC e para os filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$.

Figura 34 - MEV da superfície do filme de celulose, FC (a) e dos filmes compósitos: $\text{FCFe}_{0,5}$ (b), $\text{FCFe}_{1,4}$ (c) e $\text{FCFe}_{3,0}$ (d) e seus respectivos espectros EDX (continua)

Figura 34 - MEV da superfície do filme de celulose, FC (a) e dos filmes compósitos: FCFE_{0,5} (b), FCFE_{1,4} (c) e FCFE_{3,0} (d) e seus respectivos espectros EDX (continuação)

As imagens de MEV do filme de celulose (Figura 34a) e dos filmes compósitos (Figura 34b-c-d) mostraram uma estrutura fibrosa sobre a superfície dos filmes. Estas estruturas provavelmente foram formadas a partir de agregados de cadeia de celulose gerados em solução de DMAc/LiCl durante a formação dos filmes, os quais se organizaram durante a remoção do solvente formando estruturas fibrosas. Esse resultado está em concordância com o obtido por Rodrigues et al.(2014) na produção de filmes de celulose de sisal em DMAc/LiCl. Filmes de celulose a partir de linter também apresentam agregação em sua superfície quando preparados em DMAc/LiCl (MORGADO et al., 2013).

A similaridade morfológica entre as superfícies do filme de celulose e dos filmes compósitos mostrou que a introdução de NPs de magnetita na matriz celulósica nas concentrações consideradas nesse trabalho (0,5; 1,4 e 3,0 g.L⁻¹) não teve efeito sobre a morfologia da superfície dos filmes de celulose.

A análise por EDX dos filmes compósitos (Figura 34b-c-d) realizada em diversos pontos distintos da superfície das amostras indicou somente a presença dos elementos C, O e Fe nos filmes, o que mostra que as NPs de magnetita nas diferentes concentrações estudadas, foram eficientemente incorporadas na matriz celulósica. No filme compósito $\text{FCFe}_{1,4}$ (Figura 34c), além dos elementos C, O e Fe também foi verificada a presença de Al e Si, os quais foram provenientes da polpa celulósica, a qual deu origem aos filmes. A análise por EDX do filme controle FC (Figura 34a) indicou a existência dos elementos inorgânicos Ca, Si, Al e Mg no filme, apesar do contato com qualquer fonte de contaminação ter sido cuidadosamente evitado durante a preparação dos filmes. A presença de Si em plantas é geralmente atribuída à proteção contra o ambiente. Árvores usam casca como proteção, enquanto plantas como o sisal incorporam sílica que atuam como uma "pele protetora". Além disso, o amplo uso de silicatos de sódio como antiespumante nos processo de polpação também pode ser responsável pela presença de Si residual na polpa celulósica (RODRIGUES et al., 2014). Conforme descrito na parte experimental (item 4.1.1), a polpa celulósica de sisal utilizada nesse trabalho foi preparada utilizando processo de polpação do tipo Kraft e sequenciamento de branqueamento ECF, realizados pela indústria fornecedora do material.

A Figura 35 mostra as imagens (MEV) do corte transversal dos filmes FC e dos filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$.

Figura 35 - MEV do corte transversal do filme de celulose, FC (a) e dos filmes compósitos: $\text{FCFe}_{0,5}$ (b), $\text{FCFe}_{1,4}$ (c) e $\text{FCFe}_{3,0}$ (d)

O corte transversal dos filmes mostra que houve uma formação de camadas, mais afastadas entre si (indicadas pelas setas) quando as NPs estão presentes (Figura 35b-d), comparativamente ao FC (Figura 35a).

5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das NPs de magnetita e sua distribuição nos filmes compósitos foram investigadas por MET. A partir das micrografias, foram determinados, com o auxílio do software ImageJ, o diâmetro médio (D) e grau de polidispersividade (σ) das partículas. A Figura 36 mostra as imagens MET das partículas de magnetita sintetizadas via decomposição térmica na presença de polióis.

Figura 36 - Imagens de MET das NP de magnetita (a) e ajuste gaussiano da distribuição de tamanho das partículas para a magnetita (b)

A imagem de MET (Figura 36a) revelou que a síntese de magnetita pelo método do poliol modificado, deu origem a um sistema de nanopartículas esféricas, com diâmetro de $5,1 \pm 0,5$ nm. Varanda et al.(2008) obteve NPs de Fe_3O_4 de diâmetro de $5,0 \pm 0,4$ nm, através do método do poliol modificado. Devido ao baixo grau de polidispersividade obtido por esta síntese, 10% (Figura 36b), o sistema de NPs pode ser considerado como monodisperso (HUNTER, 2001). A reação de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ na presença de surfactantes a altas temperaturas leva a nanopartículas de Fe_3O_4 monodispersas, cujo diâmetro é de cerca 6 nm, utilizando-se benziléter como solvente (SUN et al., 2004). Quando abaixo de certo diâmetro crítico, geralmente em torno de 10-20 μm , nanopartículas magnéticas comportam-se como um monodomínio magnético e apresentam comportamento superparamagnético. Assim, as nanopartículas individuais têm um grande momento magnético constante e se comportam como um átomo paramagnético gigante com rápida resposta aos campos magnéticos aplicados, características essas que tornam as nanopartículas superparamagnéticas muito atrativas para uma vasta gama de aplicações, como na área biomédica, principalmente devido ao tamanho das nanopartículas serem compatíveis com o das entidades biológicas, como as células (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007).

Como descrito anteriormente na parte experimental, item 4.2.5.5, os filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, analisados via MET, foram depositados diretamente sobre os porta-amostras de cobre, devido a não disponibilidade do

equipamento ultramicrotomo, necessário para o corte dos filmes. Assim, as análises não foram realizadas sobre os filmes preparados e sim sobre uma alíquota da amostra de filme, o qual foi formado diretamente sobre o porta-amostra. Dessa forma, o rearranjo das fibras de celulose após a formação dos filmes e eliminação do solvente nas grades de cobre pode não corresponde àquele dos filmes depositados em placas de petri, como foi feito nesse trabalho, além da possibilidade da ocorrência de uma formação irregular dos filmes nas grades. Assim, as imagens de MET obtidas somente foram usadas para avaliar a presença de nanopartículas nos filmes compósitos. A análise quanto à morfologia e distribuição das NPs na matriz celulósica em função da concentração de magnetita incorporada nos filmes não foi possível de ser realizada, pelos motivos mencionados.

As imagens de MET para os filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$ e $\text{FCFe}_{1,4}$ são mostradas na Figura 37. A imagem de MET do $\text{FCFe}_{3,0}$ (não mostrada) não foi informativa. Todas as imagens obtidas a partir desse filme apresentaram grandes manchas escuras e presença de fissuras em toda a superfície do filme, o que pode ser devido à má formação desse filme sobre o porta-amostra.

Figura 37 - Imagens de MET dos filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$ (a) e $\text{FCFe}_{1,4}$ (b)

Foi possível verificar pelas imagens (Figura 37a e 37b) a presença das NPs de magnetita (pontos pretos) nos filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$ e $\text{FCFe}_{1,4}$, confirmando que a incorporação de magnetita nesses filmes foi efetiva. Pode-se observar ainda que as NPs parecem se aglomerar em determinados pontos da matriz celulósica

(regiões pretas mais escuras) em ambos os filmes compósitos e que o aumento da concentração de magnetita no filme pode facilitar a formação de aglomerados de NPs (Figura 37b), no entanto, como já discutido, esse resultado pode não corresponder ao comportamento das NPs nos filmes conforme foram preparados nesse estudo (item 4.2.4).

5.2.7 Análises térmicas

A Figura 38 mostra as curvas de TG e DTG da polpa celulósica mercerizada e do filme de celulose preparado a partir dessa polpa. Com o intuito de verificar se as NPs de magnetita tiveram efeito sobre o comportamento de decomposição térmica dos filmes compósitos ou ainda, se existe uma dependência entre a concentração de magnetita no filme e a estabilidade do polímero, foram comparadas as curvas de TG e DTG do filme de celulose (amostra controle) e dos filmes compósitos contendo diferentes concentrações de magnetita (Figura 39).

Figura 38 – Curvas TG e DTG para a polpa celulósica mercerizada (a) e para o filme de celulose, FC (b), obtidos sob atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Figura 39 - Curvas TG (a) e DTG (b) para o filme de celulose, FC, e para os filmes compósitos, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, obtidos sob atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Alguns parâmetros extraídos das curvas de TG/DTG (Figuras 38 e 39) estão resumidos na Tabela 9. Também é apresentado o conteúdo de magnetita, em porcentagem em massa em relação à celulose, o qual foi determinado por TG em atmosfera de ar, pois nessa atmosfera a porcentagem do resíduo final é indicativo da magnetita incorporada no filme. Destaca-se que os valores informados na Tabela 9 correspondem à porcentagem em massa de NPs de magnetita, relacionada à massa total do filme, enquanto 0,5; 1,4 e 3,0 correspondem às concentrações (g L^{-1}) de NPs dispersas em DMAc/LiCl durante o processo de preparação do filme.

Tabela 9 – Resultados das análises termogravimétrica, sob atmosfera de nitrogênio, da polpa celulósica mercerizada, do filme de celulose, FC, e dos filmes compósitos, FCFE_{0,5}, FCFE_{1,4} e FCFE_{3,0}

Amostra	2º estágio				% em massa de Fe ₃ O ₄ ^a
	Perda de massa (T _i até T _f) (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	T _p (°C)	
Polpa celulósica mercerizada	79	278	393	371	-
FC	66	294	392	355	-
FCFE _{0,5}	63	272	363	343	1,3
FCFE _{1,4}	61	276	362	343	4,1
FCFE _{3,0}	56	280	365	343	6,8

T_i: temperatura inicial de decomposição; T_f: temperatura final de decomposição;

T_p: temperatura da taxa máxima de decomposição;

a: resultados obtidos a partir da TG

As curvas termogravimétricas (Figura 38a-b) mostraram três estágios de perda de massa, conforme já discutido anteriormente na caracterização da celulose, item 5.1.4. O segundo estágio, correspondente a decomposição principal da celulose, a qual gera principalmente, levoglucosana, ocorreu numa faixa de temperatura entre 280 a 400 °C para a polpa celulósica e para o FC. Nessa faixa de temperatura, a perda de massa para a polpa celulósica, 79%, foi mais acentuada em comparação com a perda de massa para o FC, 66%. A temperatura na qual a taxa de decomposição alcança o seu valor máximo, representada pelo pico da curva DTG, T_p, é maior para a polpa celulósica, 371 °C, do que para o FC, 355 °C (Tabela 9). Esse último resultado pode indicar que as interações entre as cadeias de celulose tornaram-se menos intensas após a dissolução do polímero em DMAc/LiCl, e posterior formação do filme, o que diminui a energia necessária para a sua decomposição. Adicionalmente, amostras em pó e o respectivo filme preparado a partir dessas amostras têm diferentes áreas de superfície, sendo a superfície exposta menor nos filmes, fator que também podem ter influenciado nesses resultados (MORGADO et al., 2013).

A comparação entre as curvas TG (Figura 39a) permitiu observar que para todos os filmes compósitos, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, o segundo estágio de perda de massa inicia em uma temperatura menor em relação ao FC, sendo a perda de massa, entre 56 e 63%, inferior a perda ocorrida para o FC, correspondente a 66%, nesse mesmo estágio (Tabela 9). A T_p para o FC foi de 355 °C, sendo deslocada para temperaturas de 12 °C inferiores quando os filmes contêm magnetita (Figura 39b). No entanto, o aumento da quantidade de NPs de magnetita nos filmes, de 1,3 a 6,8% em massa, aparentemente não teve efeito sobre o comportamento térmico dos filmes compósitos (Tabela 9). Esse conjunto de resultados pode ser um indício de que a presença de magnetita influencia em certo grau a intensidade das interações entre as cadeias de celulose durante a formação dos filmes, fazendo que estas sejam menos intensas do que as interações entre as cadeias no FC, e assim necessitem de menor energia para se decompor. Conforme discutido anteriormente, o índice de cristalinidade dos filmes é aumentado com a introdução das NPs (Tabela 8), porém não foi possível verificar uma relação entre o índice de cristalinidade e T_p dos filmes compósitos, em que além da cristalinidade se tem a influência da presença de magnetita.

5.2.8 Ensaio de tração

O filme controle de celulose, bem como os filmes compósitos foram avaliados quanto à resistência à tração e alongamento. Na Figura 40 são mostrados os módulos de elasticidades dos filmes obtidos através das curvas de tensão/deformação.

Figura 40 - Módulo de elasticidade do filme de celulose, FC, e dos filmes compósitos, FCFE_{0,5}, FCFE_{1,4} e FCFE_{3,0}

O filme compósito FCFE_{0,5} apresentou uma resistência à tração e alongamento de $9,6 \pm 0,5$ MPa e $0,68 \pm 0,01\%$, respectivamente, valores muito próximos aos obtidos para o filme de celulose, FC, que foi de $9,9 \pm 0,1$ MPa e $0,66 \pm 0,07\%$. Os filmes que contêm as maiores concentrações de magnetita, FCFE_{1,4} e FCFE_{3,0}, apresentaram maior resistência à tração e maior alongamento que o filme FCFE_{0,5} e FC. A maior resistência à tração, $14,3 \pm 1,2$ MPa (alongamento $1,1 \pm 0,2\%$), foi apresentada pelo filme FCFE_{1,4}, enquanto que FCFE_{3,0} foi o que apresentou o maior alongamento na ruptura, $1,55 \pm 0,05\%$ (resistência à tração de $12,1 \pm 0,6$ MPa). As NPs de magnetita pareceram ter um efeito plasticizante sobre os filmes compósitos. O aumento da concentração de NP na matriz celulósica parece favorecer o deslizamento entre as cadeias de celulose no filme, o que favorece o alongamento do material durante a tração. No entanto, todos os filmes apresentaram baixo alongamento na ruptura, ou seja, um comportamento de filme rígido, mas, comparativamente ao filme de celulose (FC), a presença de concentrações maiores de NPs de magnetita parece ter levado a um efeito plasticizante sobre os filmes compósitos.

O baixo percentual de alongamento apresentado pelos filmes analisados, máximo de $1,55 \pm 0,31\%$ no FCFE_{3,0}, caracteriza esses filmes como rígidos, conforme mencionado, o que pode ser devido ao fato de a estrutura do polímero possuir uma maior porção de regiões cristalinas frente às não cristalinas, uma vez

que, o ϵ_c para os filmes variaram de 60 a 72% (Tabela 8). Além disso, as fortes ligações hidrogênio entre as cadeias de celulose tendem a dificultar o alongamento do filme durante a tração. Dentre o conjunto de filmes avaliados, os filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$ e $\text{FCFe}_{1,4}$ apresentaram módulos de elasticidade de 1650 ± 160 MPa e 1500 ± 190 MPa, respectivamente, um pouco inferior ao do filme de celulose, FC (1860 ± 280 MPa). O filme $\text{FCFe}_{3,0}$, apresentou um módulo de elasticidade de 780 ± 100 MPa, bem menor que o valor para FC (Figura 40). Esses resultados indicaram, portanto, que a introdução de NPs de magnetita na matriz celulósica, proporcionou menor rigidez aos filmes compósitos em relação ao filme de celulose. Dentre os filmes compósitos avaliados nesse estudo, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, o filme com a maior concentração de magnetita, $\text{FCFe}_{3,0}$, correspondeu ao filme menos rígido, visto que, apresentou o menor módulo de elasticidade (780 MPa).

5.2.9 Propriedades magnéticas

A Figura 41 mostra a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para a magnetita em pó, obtida pela técnica de SQUID. As análises foram realizadas em duas temperaturas distintas, 5 K e 300 K, de modo a avaliar o comportamento magnético das NPs de magnetita em função da temperatura.

Figura 41 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para a magnetita, Fe_3O_4 , nas temperaturas de 5 K e 300 K. Inserção: ampliação da curva de magnetização na região de baixo campo externo aplicado (-400 a 400 Oe)

A análise da resposta magnética das NPs de magnetita em função do campo magnético aplicado em uma faixa de -70 KOe a 70 KOe mostrou uma magnetização de saturação, M_s , para a magnetita igual a $58,0 \text{ emu.g}^{-1}$, a temperatura ambiente (300 K) e 68 emu.g^{-1} , a 5 K (Figura 41). Esses resultados são inferiores ao valor de M_s encontrado na literatura para Fe_3O_4 com dimensões superiores a nanométrica, 92 emu.g^{-1} (*bulk* magnetita) e 82 emu.g^{-1} (*bulk* maghemita) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Isso se deve ao fato que a contribuição para a magnetização oriunda das camadas mais externas do material é pequena devido a desorganização dos momentos magnéticos dos átomos da superfície, os quais promovem a formação de uma camada magneticamente inativa sobre a superfície das partículas (*dead surface layer*), comportamento este já reportado na literatura (MORALES, et al., 1999; CORREA et al., 2010). As magnetizações nesse estudo foram reportadas em termos da massa total de NPs, a qual inclui a massa dos surfactantes que recobre a superfície. Assim parte da massa das NPs que foi considerada para o cálculo das propriedades magnéticas correspondeu a material orgânico (surfactantes) que é diamagnético e não contribui para a magnetização. Embora a massa dos surfactantes que recobriram as NPs seja provavelmente

pequena, isto pode ter contribuído para o menor valor de M_s da magnetita comparado ao valor encontrado na literatura. Oportunamente será avaliada a massa (em média) de surfactantes que recobre a superfície.

A ampliação das curvas de magnetização em torno da região central mostrada pelo gráfico inserido na Figura 41, mostrou que a 300 K, a magnetita apresentou uma magnetização remanescente, M_r , (valor de magnetização residual do material mesmo na ausência de campo externo) de $0,6 \text{ emu.g}^{-1}$ e uma coercividade, H_c (magnitude de campo necessária para anular a magnetização remanescente) de 26 Oe. A coercividade muito baixa e a magnetização remanescente praticamente nula indica que a magnetita possui um comportamento superparamagnético a temperatura ambiente, com ausência de histerese magnética. A 5 K, a magnetita mostrou um comportamento superparamagnético bloqueado, com uma leve abertura da curva de histerese, apresentando H_c e M_r em torno de 50,0 Oe e $4,0 \text{ emu.g}^{-1}$, respectivamente (Figura 41). Esses resultados são confirmados pelas curvas de ZFC (*zero-field-cooling*) e FC (*field-cooling*) da magnetita mostradas na Figura 42, obtidas com o intuito de caracterizar o comportamento superparamagnético das NPs e determinar a sua temperatura de bloqueio, T_B , que pode ser entendida como a temperatura a partir da qual as flutuações térmicas da magnetização se encontram desestabilizadas ou não bloqueadas.

Para obtenção da curva ZFC a amostra é primeiramente resfriada sem a aplicação de campo magnético externo, até uma temperatura bem abaixo da temperatura crítica (T_B , para materiais superparamagnéticos). Em seguida, um pequeno campo magnético (geralmente da ordem de dezenas de Oe) é aplicado sobre a amostra e a magnetização do sistema é monitorada em função do aumento da temperatura, mantendo o campo fixo durante toda a medida. Diferentemente da curva ZFC, a curva FC é obtida medindo a magnetização enquanto a amostra é resfriada, passando pela sua temperatura crítica, na presença um campo magnético externo aplicado (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007; CULLITY, 2009)

Figura 42 – Curvas ZFC e FC para as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), aplicando um campo magnético externo de 50 Oe

As curvas de ZFC/FC entre 0 e 300 K mostram que a partir de 40 K ambas as curvas são coincidentes, se separando abaixo da temperatura citada. Assim, 40 K foi encontrado como sendo a temperatura de bloqueio, T_B , para as NPs de magnetita sintetizadas nesse estudo (Figura 42). Ainda observa-se que o máximo da curva de ZFC coincide com T_B , o que é tipicamente observado para as curvas de ZFC/FC de nanopartículas superparamagnéticas (ALTAVILLA; CILIBERTO, 2011). Como já mencionado na parte introdutória desse texto, Revisão Bibliográfica, acima da T_B , no caso 40 K, as NPs possuem energia suficiente para sobrepor a barreira energética anisotrópica, energia requerida para reverter a magnetização de um estado estável para outro, e essas se tornam superparamagnéticas, também denominadas de não bloqueadas (seu momento magnético varia com o tempo da medida magnética). Esse comportamento está em concordância com as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (Figura 41), onde H_c e M_r a 300 K, tem valores praticamente nulos, pois essa temperatura, 300 K, está acima da T_B para a magnetita (40 K), onde as NPs tem comportamento superparamagnético. Entretanto, na temperatura de 5 K, foi evidenciado uma leve abertura da curva de histerese das NPs e um comportamento superparamagnético bloqueado, visto que a temperatura da análise, 5 K, é inferior a T_B (40 K).

Nanopartículas superparamagnéticas são muito atraentes para a vasta gama de aplicações biomédicas, principalmente devido ao fato de a agregação das partículas ser evitada quando o campo magnético externo é removido, pois a magnetização de NPs superparamagnéticas desaparece com a remoção do campo aplicado, favorecendo assim a estabilidade das NPs (ALTAVILLA; CILIBERTO, 2011).

O comportamento magnético dos filmes compósitos foi estudado através da técnica de VSM, a 300 K, com aplicação de um campo magnético paralelo à superfície dos filmes (Figura 43). O VSM utilizado nesse estudo operou a 300 K com uma variação de campo externo entre -10 a 10 KOe. Medidas dentro dessas condições de análises foram realizadas via VSM. Análises realizadas a baixa temperatura ou com maior variação de campo magnético aplicado foram obtidas via SQUID. Devido ao tempo de equipamento necessário para estas últimas análises, a mesma foi realizada somente para um pequeno número de amostras.

Figura 43 – Curvas de magnetização dos filmes FC, $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, a 300 K, em função do campo externo aplicado, paralelo à superfície dos filmes (g = massa de Fe_3O_4 nos filmes determinada por TG, atmosfera de ar)

Como a magnetização é expressa em unidades de emu por unidades de massa do material ensaiado, as curvas de magnetização dos filmes compósitos foram obtidas considerando a massa de magnetita contida na porção de filme avaliado, determinada por TG em atmosfera de ar, cujos valores em percentual em massa foram de 1,3; 4,1 e 6,8 % nos filmes $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, respectivamente. A massa total do filme avaliado não foi considerada neste estudo, pois a celulose é diamagnética (Figura 43). Assim, caso a massa total fosse considerada nos cálculos de magnetização, a celulose presente contribuiria para o aumento de massa, porém não contribuiria para a magnetização e os valores de M_s para os filmes seriam subestimados.

Observou-se que a magnetização de saturação, M_s , dos filmes compósitos aumentou com o aumento da concentração de NPs de magnetita nos filmes, como o esperado. Altas magnetizações para os filmes foram obtidas a temperatura ambiente, correspondendo a $23,0 \text{ emu.g}^{-1}$ para o $\text{FCFe}_{0,5}$, $31,0 \text{ emu.g}^{-1}$ para o $\text{FCFe}_{1,4}$, alcançado cerca de $37,0 \text{ emu.g}^{-1}$ para o $\text{FCFe}_{3,0}$ (Figura 43). Zhou et al.(2008) também relataram em seu estudo, filmes nanocompósitos de celulose/ Fe_3O_4 , cujas magnetizações de saturação aumentaram com o aumento do conteúdo de Fe_3O_4 presente nos filmes. Quando comparado os valores de M_s para os filmes compósitos e para a NPs isoladas (*neat* NPs), 58 emu.g^{-1} , a 300 K (Figura 41) observa-se que a resposta magnética das NPs de magnetita inseridas nos filmes com a aplicação de campo externo foi inferior ao das NPs isoladas, devido a baixa concentração dessas imersas em uma matriz de celulose (material diamagnético). Valores de magnetização inferiores aos relatados por esse estudo foram encontradas na literatura para materiais magnéticos, cuja NPs de magnetita foram obtidas por coprecipitação. Zhou et al.(2008) relataram uma magnetização de saturação em torno de 21 emu.g^{-1} para filmes compósitos preparados a partir de celulose regenerada em NaOH/uréia e solução aquosa de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em concentração de 1 mol.L^{-1} . Lassale; Zysler; Ferreira (2011) prepararam compósitos a partir da adição de celulose a uma solução alcalina de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ obtendo materiais com magnetização em torno de 20 emu.g^{-1} .

Os filmes compósitos mostraram ausência de histerese magnética a 300 K com magnetização remanescente, M_r , nula e, portanto, se comportaram como um material superparamagnético a temperatura ambiente. O filme controle FC, o qual não contém componente magnético em sua composição, se comportou como um

material diamagnético, como já era previsto, não contribuindo para a magnetização da amostra na presença do campo externo aplicado (Figura 43).

Analisando o conjunto de resultados obtidos para os filmes compósitos $\text{FCFe}_{0,5}$, $\text{FCFe}_{1,4}$ e $\text{FCFe}_{3,0}$, o filme $\text{FCFe}_{3,0}$, apresentou melhor propriedade magnética ($37,0 \text{ emu.g}^{-1}$) e boas propriedades mecânicas (como resistência à tração de $12,1 \pm 0,6 \text{ MPa}$ e alongamento de $1,55 \pm 0,5 \%$, valores superiores ao filme de celulose, FC), assim a concentração de magnetita correspondente a esse filme, $3,0 \text{ g.L}^{-1}$, foi utilizada como concentração padrão na preparação de filmes compósitos de acetatos de celulose/NP de magnetita, conforme descrito posteriormente nesse texto.

5.3 Caracterização dos acetatos de celulose

5.3.1 Grau de Substituição (GS)

O grau de substituição dos acetatos de celulose obtidos por meio de reação de esterificação da celulose foram determinados por ressonância magnética nuclear de prótons (RMN - ^1H).

O grau de substituição (GS) de ésteres de celulose é um indicativo do número médio de OH substituídos por unidade de anidroglicose (UAG) A molécula de celulose possui três sítios reativos que correspondem aos grupos hidroxilas ligados aos carbonos C-2, C-3 e C-6, desse modo, o GS máximo alcançado para a celulose é igual a 3 quando a substituição for completa (KRASSIG, 1985; GILBERT, 1994).

A Figura 44 mostra o espectro de RMN ^1H do acetato de celulose de $\text{GS} = 0,7$, obtido através de reação da celulose com o respectivo anidrido acético, em meio homogêneo, no sistema de solvente DMAc/LiCl. Os espectros de RMN ^1H para os demais acetatos (não mostrados), apresentaram o mesmo padrão, variando apenas a intensidade dos picos conforme a variação de GS.

Figura 44 - Espectro de RMN ^1H de acetato de celulose (GS=0,7), com as áreas de integração delimitadas (em vermelho) e os respectivos valores das integrais $I_{\text{H, metila}}$ e $I_{\text{H, UAG}}$ que foram utilizadas para o cálculo de GS

Com o objetivo de se obter acetatos de celulose com diferentes graus de substituição, diferentes volumes de reagente acetilante (anidrido acético) foram utilizados nas reações de esterificação da celulose.

Na tabela 10 são mostradas as razões em mol entre o anidrido e a polpa celulósica utilizadas para obtenção de acetatos com GS específico (GS pretendido ou estequiométrico) e o valor de GS obtido via análise dos ésteres por RMN ^1H (GS experimental).

Destaca-se que os volumes de anidridos foram obtidos através de cálculos estequiométricos entre o número de moles do reagente acetilante e da UAG, porém para obter acetatos de celulose com GS próximo ou acima de 2,0, excesso de anidrido foi utilizado, ou seja, mais de 3 moles de anidrido foram utilizados para cada mol de UAG, sendo que cada UAG possui 3 hidroxilas reativas. Esta escolha foi baseada em resultados de estudos anteriores (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; RAMOS et al., 2001a; ALMEIDA et al., 2013).

Tabela 10 - GS dos acetatos de celulose, determinados por análise de RMN ^1H , preparados no sistema de solvente DMAc/LiCl, utilizando diferentes volumes do reagente acetilante

Amostra	Razão molar ($\text{mol}_{\text{anidrido}}/\text{mol}_{\text{UAG}}$)	mL anidrido/g celulose	GS estequio- métrico	GS experimental	Código da amostra
Acetato de celulose	1,5	0,9	1,5	0,7	AC _{0,7}
	2,5	1,5	2,5	1,3	AC _{1,3}
	5,0 (excesso)	3,0	3,0	2,0	AC _{2,0}
	6,0 (excesso)	3,6	3,0	2,2	AC _{2,2}
	12,0 (excesso)	7,2	3,0	2,7	AC _{2,7}

Pode-se observar que os valores de GS experimentais para todos os acetatos foram mais baixos que os valores estequiométricos esperados para a razão molar entre anidrido:AUG (Tabela 10). Mesmos resultados foram descritos por Ass, Ciacco e Frollini (2006) e Almeida et al. (2013) para a substituição da celulose de sisal em solução de DMAc/LiCl. Esse fato pode ser explicado pela possibilidade da ocorrência de agregação das cadeias de celulose no sistema de solvente DMAc/LiCl, a qual pode afetar a acessibilidade dos grupos hidroxilas da UAG ao reagente acetilante, limitando portanto, o GS (SJOHOLM et al., 2000).

A dependência do GS em relação à quantidade de reagente acetilante está ilustrada graficamente na Figura 45.

Figura 45 - Dependência do GS em função da razão molar (reagente acetilante/UAG) para os acetatos

Pode-se observar uma dependência exponencial entre a razão $\text{mol}_{\text{anidrido}}/\text{mol}_{\text{UAG}}$ e o GS obtido experimentalmente para os acetatos de celulose de sisal em DMAc/LiCl. Ramos et al. (2011a) também mostrou uma dependência exponencial do GS com a razão $\text{mol}_{\text{anidrido}}/\text{mol}_{\text{UAG}}$ para as celuloses de sisal, linter e microcristalina, sob as mesmas condições de reação de acetilação (4 h a 110 °C) em DMAc/LiCl.

5.3.2 Índice de cristalinidade (Ic)

A cristalinidade da celulose influencia a acessibilidade dos solventes e/ou reagentes. Quanto maior a cristalinidade de uma amostra, maior o ordenamento de sua estrutura e, portanto, maior o número de regiões cristalinas comparativamente as regiões não cristalinas, o que dificulta o acesso de solventes as cadeias de celulose e consequentemente, a sua dissolução e posterior reação.

A Figura 46 representa os difratogramas do acetato de celulose de GS 0,7 ($\text{AC}_{0,7}$). Os demais difratogramas dos ésteres (não mostrados) apresentaram um comportamento similar ao apresentado.

Figura 46 - Difratograma de raios X do acetato de celulose de GS 0,7 ($\text{AC}_{0,7}$)

Na Tabela 11 são encontrados os índices de cristalinidade de todos os ésteres de celulose preparados, juntamente com o índice de cristalinidade da polpa celulósica mercerizada utilizada como material de partida na síntese dos ésteres.

Tabela 11 - Índices de cristalinidade (Ic) da polpa celulósica mercerizada e dos acetatos de celulose, obtidos por difração de raios X

Amostra	Código da amostra	Ic (%)
Polpa celulósica	-	58
Acetato de celulose (AC)	AC _{0,7}	60
	AC _{1,3}	61
	AC _{2,0}	56
	AC _{2,2}	55
	AC _{2,7}	49

Foi observado uma redução no índice de cristalinidade dos acetatos de celulose com o aumento do grau de substituição, a partir de AC_{2,0}. Acetatos com GS maior e igual a 2,0 apresentaram um índice de cristalinidade menor que o da polpa celulósica utilizada na síntese dos ésteres (Tabela 11). Esses resultados podem ser explicados pela introdução de grupos acetilas em substituição aos átomos de hidrogênio dos grupos hidroxilas do anel de celulose. O maior volume do grupo acetila em relação ao átomo de hidrogênio pode interferir na ordenação das cadeias, o que pode dificultar o empacotamento cristalino e, portanto, levar a uma menor cristalinidade dos acetatos em comparação com a celulose (PERES DE PAULA et al., 2008). Quanto maior a quantidade de grupos acetilas introduzidos no anel de celulose (aumento do GS), maior será a dificuldade de empacotamento das cadeias de celulose substituídas e, portanto, menor a cristalinidade do acetato.

5.3.3 Espectroscopia FTIR

A verificação quanto à esterificação da celulose foi feita também a partir da espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de FTIR para os ésteres de celulose apresentaram bandas de absorção características. O espectro do

acetato de celulose de $GS = 2,0$ ($AC_{2,0}$) em conjunto com o espectro da polpa celulósica mercerizada são mostrados na Figura 47 e os principais bandas de absorção estão resumidos na Tabela 12. Os demais espectros de FTIR dos acetatos de celulose (não mostrados) apresentaram o mesmo padrão de absorção, diferindo apenas na intensidade das bandas conforme a variação de GS .

Figura 47 - Espectros de FTIR da polpa celulósica mercerizada e do acetato de celulose ($GS=2,0$)

Tabela 12 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho para a polpa celulósica e para o acetato de celulose ($AC_{2,0}$) com as possíveis atribuições

Número de onda (cm^{-1})		Modos de vibração
Polpa celulósica	Acetato de celulose	
3435	3479	Estiramento O-H
2896	2900	Estiramento C-H em CH_2 e CH_3
-	1750	Estiramento C=O
-	1377	Deformação angular $-CH_3$
-	1240	Estiramento C-O do grupo éster
1037	1043	Estiramento C-O do grupo álcool

No espectro do acetato de celulose (Figura 47) foi observado a presença da banda em 3479 cm^{-1} , característica da celulose e correspondente ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas. Essa banda de absorção está presente no espectro do éster, pois este se refere a um derivado parcialmente substituído, visto que o GS máximo atingido para o acetato foi de 2,0, ou seja, ainda existem hidroxilas livres não substituídas nas moléculas dos ésteres. A esterificação da celulose pode ser verificada pela presença de bandas de absorção características do grupo acetato introduzido na molécula: banda em 1750 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C=O, banda em torno de 1377 cm^{-1} , correspondente a deformação angular do grupo metila e a banda na região próxima a 1240 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação C-O em éster. O mesmo padrão foi encontrado para os demais acetatos com diferentes GS, variando apenas a intensidade das bandas em 3479 e 1750 cm^{-1} com a variação do GS. À medida que a celulose torna-se mais substituída após a esterificação, a banda em 1750 cm^{-1} torna-se mais intensa, enquanto a intensidade da banda em 3479 cm^{-1} diminui.

5.3.4 Análises térmicas

Por meio das análises de TG e DSC pode-se investigar o comportamento térmico das amostras de acetatos de celulose com GS entre 0,7 e 2,7, obtidos no sistema de solvente DMAc/LiCl, cuja decomposição térmica das mesmas consiste de uma série de eventos.

A Figura 48 mostra a curva TG com a respectiva primeira derivada (DTG) para o acetato de celulose de GS=0,7 ($AC_{0,7}$). As curvas TG dos demais ésteres (não mostradas) apresentaram perfil semelhante. A Figura 49 mostra uma comparação entre as curvas de DTG dos acetatos preparados nesse estudo (Tabela 10). Na Tabela 13 encontram-se as características da decomposição dos ésteres, determinadas através das curvas TG.

Figura 48 – Curvas TG e DTG do acetato de celulose de GS=0,7, obtidas sob atmosfera de N₂ (50 mL.min⁻¹)

Figura 49 – Curvas DTG para os acetatos de celulose com diferentes GS, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹)

Tabela 13 – Resultados das análises termogravimétrica, sob atmosfera de nitrogênio, da polpa celulósica mercerizada e dos acetatos de celulose com diferentes GS

Amostra	Perda de massa 1° estágio (25-110°C) (%)	2° estágio			
		Perda de massa (T _i até T _f) (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	T _p (°C)
Polpa celulósica mercerizada	4,4	79	278	400	371
AC _{0,7}	1,1	71	274	390	357
AC _{1,3}	6,5	77	273	394	364
AC _{2,0}	1,8	74	306	400	380
AC _{2,2}	2,3	76	305	407	377
AC _{2,7}	2,0	74	296	397	372

T_i: temperatura inicial de decomposição; T_f: temperatura final de decomposição;
T_p: temperatura da taxa máxima decomposição

As curvas TG e DTG do acetato (Figura 48) apresentaram o mesmo perfil daquele observado para a polpa celulósica de sisal (Figura 24). Verificou-se um primeiro estágio de perda, entre 25-110°C, que ocorreu com pequena perda de massa, entre 1,0-6,5% (Tabela 13), a qual pode ser atribuída à dessorção de umidade residual absorvida pelas cadeias do éster e um segundo e terceiro estágios de perda de massa atribuídos à decomposição térmica dos ésteres. O segundo estágio, com grande perda de massa, entre 71-86%, no intervalo de temperatura de 273 e 407 °C (Tabela 13) é atribuído aos processos de desacilação e cisão da cadeia polimérica. A desacilação envolve a clivagem da ligação éster e simultânea remoção dos grupos acetila (HUANG; LI, 1998; MORGADO et al., 2013).

A presença de grupos substituintes no esqueleto da celulose pode levar a mudanças na estabilidade térmica do polímero. Em geral, acetatos mais substituídos (GS próximo e acima de 2,0) exibiram picos relativos à decomposição (T_p) numa temperatura mais elevada que os ésteres com valores de GS em torno de 1,0 (Figura 49, Tabela 13). O mesmo comportamento também foi reportado por Almeida et al. (2013) para acetatos de celulose.

Quando a celulose é esterificada, a reatividade do grupo hidroxila na posição C6 é favorecida comparada a C2OH e C3OH, pois é o grupo menos impedido estericamente para a reação na configuração da UAG (HEINZE; LIEBERT, 2004). Assim, esse grupo, que está envolvido na formação da levoglucosana, como já discutido anteriormente, tem um maior grau de substituição parcial que as demais hidroxilas reativas (MORGADO et al., 2013). Para $AC_{0,7}$ e $AC_{1,3}$, C6 é mais substituído quando comparado a C2 e C3. As T_p são de 357 °C para $AC_{0,7}$ e 364 °C para $AC_{1,3}$, menores que a T_p da polpa celulósica que deu origem aos acetatos, 371 °C. Esse resultado sugere que a decomposição térmica envolvendo $C6COOCH_3$ requer menos energia quando comparada a formação da levoglucosana a partir de $C6OH$. Os valores de T_p de $AC_{2,0}$, $AC_{2,2}$ e $AC_{2,7}$ são muito próximos, 372, 377 e 372 °C, respectivamente, e mais alto que T_p dos acetatos $AC_{0,7}$ e $AC_{1,3}$ (Figura 49, Tabela 13). Com o aumento do GS total, o GS individual de C2 e C3 aumenta. Assim, esses resultados sugerem ainda que a decomposição térmica envolvendo $C2COOCH_3$ e $C3COOCH_3$ requer mais energia comparada a $C6COOCH_3$, em concordância com os estudos realizados por Morgado e Frollini (2011) na investigação da energia de ativação para os acetatos de celulose de linter de diferentes GS. Na Figura 50 é mostrado as curvas DSC dos acetatos (GS 0,7 a 2,7).

Figura 50 – Curvas DSC dos acetatos de celulose com diferentes GS, obtidas sob atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Inserção: curva DSC (ampliada) do $AC_{1,3}$

Os acetatos de celulose apresentaram um pico endotérmico numa faixa de temperatura de 25 a 100°C, atribuído a dessorção de umidade presente nos ésteres e que também é detectada a partir das curvas de TG, correspondendo ao primeiro estágio de perda de massa (Figura 48, Tabela 13).

A técnica de DSC permite avaliar importantes transições térmicas em polímeros, como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m). A T_g pode ser determinada por meio de uma alteração na linha da linha base da curva de DSC e expressa a temperatura na qual o polímero passa de um estado mais ordenado (estado vítreo) para um estado mais flexível e menos ordenado (CANEVAROLO, 2004). Entretanto para a celulose, devido à forte intensidade das ligações hidrogênio em sua estrutura supramolecular, o movimento rotacional das ligações químicas presentes nos segmentos de cadeias é dificultado, ocorrendo desse modo, a decomposição do polímero antes da transição vítrea (FENGEL; WEGENER, 1989). Para os acetatos de celulose foi encontrado na literatura valores de T_g em torno de 190 °C para AC com GS igual a 2,4 e em torno de 172 °C para AC com GS igual 3,0 (GLASSER et al., 1995).

No presente estudo, a inflexão da linha de base da curva DSC não apareceu de forma clara, assim não foi possível detectar a temperatura de transição vítrea dos acetatos. Uma variação sutil da linha base foi observada somente para AC_{1,3}, em torno de 225 °C, valor que pode corresponder ao valor da T_g para esse éster. Para AC_{1,3}, a 309 °C, observa-se um pico endotérmico que pode corresponder à fusão deste (Figura 50, inserção). A não possibilidade de detecção inequívoca das T_m das outras amostras se deve ao fato de estas serem muito próximas das correspondentes temperaturas de decomposição, T_p . As linhas base das correspondentes curvas de TG não são lineares (Figura 48), indicando que a decomposição é iniciada anteriormente à fusão desses compostos.

O comportamento de aumento da T_p conforme aumenta o valor de GS dos ésteres de celulose, como já discutido nas análises de TG (Figura 49) pode ser também claramente observado pelas curvas de DSC através do pico endotérmico entre 350 e 380 °C relativo à decomposição térmica dos ésteres. A T_p da amostra AC_{0,7} foi de 339 °C, aumentando para 367 °C (AC_{2,7}) com aumento do GS máximo alcançado na série (Figura 50).

Os acetatos com diferentes GS foram utilizados para preparar os filmes de ésteres de celulose e os filmes compósitos de ésteres de celulose/magnetita.

5.4 Caracterização dos filmes compósitos de acetato de celulose/NPs de magnetita

Nessa etapa do estudo, foram preparados filmes compósitos de acetatos com diferentes GS, com incorporação de NPs de magnetita na concentração que levou ao melhor resultado para os filmes de celulose, ou seja, $3,0 \text{ g.L}^{-1}$.

5.4.1 Absorção atômica de lítio

Os filmes de acetatos de celulose e os filmes compósitos de acetato/NPs de magnetita foram analisados via absorção atômica, a fim de verificar o eventual teor do elemento lítio residual, proveniente de LiCl utilizado em conjunto com DMAc como sistema de solvente na preparação dos filmes. Na Tabela 14 constam os teores de lítio para as amostras analisadas.

Tabela 14 - Teor de lítio, via absorção atômica, para os filmes de acetato de celulose, FAC, e para os filmes compósitos, FACFe, de diferentes GS

Amostra	Teor de lítio (mg.L^{-1}) - Filmes	
	FAC ^a	FACFe ^b
AC _{0,7}	< LD	< LD
AC _{1,3}	0,002	< LD
AC _{2,0}	< LD	0,005
AC _{2,2}	< LD	0,012
AC _{2,7}	0,001	0,002

LD: Limite de Detecção; LD = $0,001 \text{ mg Li L}^{-1}$

a: filmes de acetato (FAC, amostra controle)

b: filmes compósitos de acetato/ Fe_3O_4 (FACFe)

O elemento lítio foi encontrado em concentrações muito baixas nas amostras, sendo a maior concentração de $0,012 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 14). Esses resultados indicaram que as sucessivas lavagens dos filmes com água destilada foi suficiente para eliminar praticamente todo o LiCl utilizado no sistema de preparação dos filmes.

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDX)

A morfologia da superfície dos filmes foi avaliada por MEV e a presença do elemento ferro devido à inserção de magnetita nos filmes compósitos foi verificada por EDX. Na Figura 51 são mostradas as micrografias dos filmes FAC e FACFe de diferentes GS em conjunto com espectro de energia dispersiva (EDX).

Figura 51 - MEV da superfície dos filmes de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/ Fe_3O_4 (FACFe) de diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7 e espectros de EDX dos filmes compósitos (continua)

Figura 51 - MEV da superfície dos filmes de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/ Fe_3O_4 (FACFe) de diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7 e espectros de EDX dos filmes compósitos (continuação)

As imagens de MEV revelaram diferentes superfícies para os filmes de acetatos de celulose com a variação do grau de substituição dos mesmos, entre 0,7 e 2,7. Filmes a partir de acetatos de baixo GS, $FAC_{0,7}$ e $FAC_{1,3}$, mostraram uma superfície irregular e com estruturas fibrosas, as quais provavelmente foram formadas a partir de agregados de cadeias de celulose formados na etapa de dissolução do polímero em DMAc/LiCl, previamente a etapa de esterificação (Figuras 51a-b). A formação de agregados de cadeias de celulose também foi revelada na superfície dos filmes de celulose de sisal, como já discutido anteriormente no item 5.2.5. Estudos mostraram que é muito difícil prevenir a formação de agregados de cadeias de celulose em solução de DMAc/LiCl (RAMOS et al., 2011b; MORGADO et al., 2013), entretanto, a ação de reforço desses agregados em matrizes de acetatos de celulose foi recentemente relatada sob uma perspectiva positiva (ALMEIDA et al., 2013; MORGADO et al., 2013).

Para os filmes de acetatos de maiores GS (2,0; 2,2 e 2,7), as micrografias revelaram a presença de microesferas de aproximadamente 1-3 μm na superfície dos filmes $FAC_{2,0}$, $FAC_{2,2}$ e $FAC_{2,7}$. No $FAC_{2,0}$ foi observado exclusivamente microesferas na superfície (Figura 51c), enquanto que para $FAC_{2,2}$, estruturas fibrosas apareceram em conjunto com as microesferas (Figura 51d). A presença de vários espaços vazios na superfície de $FAC_{2,7}$ sugere que parte das microesferas podem ter sido rompidas durante a consolidação do filme, ocorrendo portanto, um menor número de microesferas na superfície (Figura 51e).

Esse conjunto de resultado mostrou que a formação de elementos esféricos na superfície dos filmes parece ser favorecida por acetatos com GS em torno de 2,0. Um estudo prévio sobre viscosidade dos acetatos de celulose de linter mostrou que o maior número de grupos substituintes na cadeia de celulose favorece a agregação. O maior volume do grupo acetato em comparação ao grupo hidroxila da celulose pode levar a expansão das cadeias devido à repulsão estérica, facilitando desse modo, a interação inter-cadeias e dificultando a interação das cadeias de celulose com o solvente DMAc/LiCl (MORGADO et al., 2011). Esse efeito pode explicar a formação de estruturas supramoleculares esféricas a partir de acetatos de maiores GS observados nesse estudo.

Morgado et al.(2013) e Almeida et al.(2013) também observaram microesferas sobre a superfície de filmes preparados a partir de acetatos de celulose de linter (GS 2,1) e sisal (GS 2,2), respectivamente. Rodrigues et al.(2014) relatou a presença de

microesferas na superfície filmes de acetato e butirato de celulose de sisal, ambos com GS 1,8. A adequabilidade dos materiais à base de acetatos de celulose para determinadas aplicações, combinado com as microesferas exibidas por alguns filmes desse estudo, pode ser útil para o desenvolvimento de materiais visando a liberação controlada de fármacos, como já reportado na literatura (SOPPIMATH et al., 2001; ZHOU; CHEN, 2011).

A similaridade morfológica entre as superfícies dos filmes controle a partir de acetatos de celulose, FAC (Figuras 51a-b-c-d- e, esquerda) e dos respectivos filmes compósitos, FACFe (Figuras 51a-b-c-d-e, direita) mostrou que a inserção de NPs de magnetita nas matrizes dos acetatos de celulose com diferentes GS, não teve efeito sobre a morfologia dos filmes de acetatos.

A verificação do elemento ferro nos filmes compósitos a partir dos espectros de EDX indicou que as NPs de magnetita foram satisfatoriamente incorporadas nas matrizes dos ésteres de celulose, uma vez que a magnetita correspondeu a única fonte de ferro nos filmes. Na polpa celulósica mercerizada, material de partida para a síntese dos ésteres, foram verificados Ca, Si, Al e Mg, segundo resultados já apresentados no item 5.2.5, portanto a presença de alguns desses elementos nos filmes compósitos também foi verificada (Figuras 51a- b-c-d-e).

A Figura 52 mostra as imagens (MEV) do corte transversal dos filmes de acetato de celulose (FAC) e dos filmes compósitos de acetato (FACFe) de diferentes GS.

Figura 52 - MEV do corte transversal dos filmes de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/ Fe_3O_4 (FACFe) de diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7 e espectros de EDX dos filmes compósitos (continua)

Figura 52 - MEV do corte transversal dos filmes de acetato de celulose (FAC) e filmes compósitos de acetato/ Fe_3O_4 (FACFe) de diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS 2,7 e espectros de EDX dos filmes compósitos (continuação)

As imagens mostradas na Figura 52 não evidenciam diferenças significativas quando se compara as superfícies de fratura dos filmes de acetatos, com determinado GS, sem e com magnetita.

5.4.3 Difração de raios X (DRX)

Os índices de cristalinidade dos filmes de acetato de celulose e dos filmes compósitos preparados a partir desse éster foram determinados utilizando a equação descrita por Buschle-Diller e Zeronian (equação 6), conforme já discutido anteriormente. A Figura 53 mostra os difratogramas dos filmes de acetato e dos filmes compósitos para dois diferentes GS, 0,7 e 2,7.

Figura 53 - Difratogramas de raios X: (a) amostras com GS 0,7 e (b) amostras com GS 2,7. Superior: filme de acetato de celulose (FAC) e filme compósito (FACFe). Inferior: ampliação da região de difração da magnetita nos filmes compósitos

Nos difratogramas dos filmes de acetato e filmes compósitos a partir de acetato observou-se difrações em $2\theta = 22^\circ$ (plano 002), 20° (plano 101) e em torno 13° (plano 101), atribuídas à forma polimórfica da celulose II, correspondente à polpa celulósica mercerizada, a qual foi utilizada como material de partida na síntese dos acetatos (Figura 53a-b). Picos de difração em 2θ igual 30° (plano 220), $35,5^\circ$ (plano 311), $42,8^\circ$ (plano 400), 57° (plano 511) e $62,9^\circ$ (plano 400) correspondentes à magnetita, também foram identificados nos filmes compósitos (Figura 53a-b, inferior), mostrando a ocorrência de impregnação das NPs na matriz de acetato dos filmes, as quais não foram eliminadas mesmo durante exaustivos processos de lavagem dos filmes com água destilada.

Na Tabela 15 são descritos os índices de cristalinidade dos filmes de celulose, acetatos de celulose e dos filmes compósitos, assim como da polpa celulósica e dos ésteres de partida.

Tabela 15 - Índices de cristalinidade (I_c) da polpa celulósica, dos acetatos de celulose, AC, e seus respectivos filmes, FAC e FACFe, obtidos por difração de raios X

Amostra	I_c^a (%)	I_c filmes (%)		
		Celulose	FAC ^b	FACFe ^c
Polpa celulósica	58	60	-	-
AC _{0,7}	60	-	52	51
AC _{1,3}	61	-	54	51
AC _{2,0}	56	-	36	44
AC _{2,2}	55	-	50	43
AC _{2,7}	49	-	45	38

a: amostras (em pó) que deram origem aos filmes;

b: filmes de acetato, FAC (amostra controle)

c: filmes compósitos de acetato de celulose/Fe₃O₄ (FACFe)

Os resultados da Tabela 15 mostraram que a dissolução dos acetatos no sistema de solvente DMAc/LiCl e a subsequente obtenção de filmes, levou a uma diminuição na porcentagem de seus domínios cristalinos. Essa mudança no índice de cristalinidade indicou que as interações entre as cadeias dos ésteres de celulose,

durante o processo de dissolução em DMAc/LiCl, levou a diferentes arranjos moleculares quando os ésteres foram isolados do meio e solidificados na forma de filme, em comparação com o éster de partida. Com relação à polpa celulósica ($I_c = 58\%$), conforme já discutido anteriormente, a sua dissolução em DMAc e posterior obtenção de filmes praticamente não alterou a sua cristalinidade ($I_c = 60\%$).

Como discutido no item 5.3.2, a acetilação das cadeias de celulose levou a produtos com menores cristalinidades à medida que o GS dos mesmos aumentou, uma vez que os acetatos de celulose de GS igual ou maior que 2,0 exibiram um I_c menor que o da polpa celulósica ($I_c = 58\%$). No entanto, quando na forma de filme, todos os acetatos exibiram menores I_c em relação ao da polpa celulósica, tanto na forma de pó ($I_c = 58\%$) como em filme ($I_c = 60\%$) e também menores I_c em relação aos respectivos acetatos de origem. Morgado et al.(2013) também relatou que filmes de acetato de celulose de linter e filmes biocompósitos de acetato/celulose, preparados em DMAc/LiCl exibiram menores cristalinidades que os acetatos de origem e o filme de celulose de linter pura.

A cristalinidade dos acetatos de celulose nos filmes compósitos (com magnetita) foi menor do que aquela para os respectivos filmes de acetato controle (sem magnetita). Esse efeito foi mais acentuado para os filmes de acetato de maior GS (AC_{2,2} e AC_{2,7}), cuja cristalinidade diminuiu cerca de 7% para os filmes compósitos (Tabela 15). Uma exceção foi observada para o filme FAC_{2,0}, em que a introdução das NPs levou a um aumento dos domínios cristalinos do éster no filme compósito (FACFe_{2,0}). As imagens MEV (Figura 51c) sugerem que a densidade de microesferas no filme FAC_{2,0} é um pouco superior a do filme FACFe_{2,0}, o que pode ter favorecido a cristalinidade deste último filme.

5.4.4 Análises Térmicas

A influência das NPs de magnetita sobre a decomposição térmica dos filmes de acetatos de celulose com diferentes GS foi investigada por TG e DSC. As curvas DTG para o filme de celulose, para os acetatos de celulose, filmes de acetatos e respectivos filmes compósitos foram avaliadas em conjunto, para o mesmo grau de substituição, GS (Figura 54). Os dados referentes ao segundo estágio de perda de massa das curvas de TG/DTG dos filmes e filmes compósitos, o qual gera

principalmente levoglucosana, dependendo do GS, como já mencionado, estão contidos Tabela 16.

Figura 54 - Curvas DTG para o filme de celulose, FC, e para os acetatos de celulose, AC, filmes de acetatos de celulose, FAC, e respectivos filmes compósitos, FACFe, com diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS2,7, obtidas sob atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Tabela 16 – Resultados das análises termogravimétricas, sob atmosfera de nitrogênio, do filme de celulose, FC, filmes de acetato de celulose de diferentes GS, FAC, e os respectivos filmes compósitos, FACFe

Filmes	2º estágio			
	Perda de massa (T _i até T _f) (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	T _p (°C)
FC	66	294	392	355
FCFe _{0,3}	56	280	365	343
FAC _{0,7}	83	288	402	374
FACFe _{0,7}	57	257	397	352
FAC _{1,3}	87	280	408	384
FACFe _{1,3}	73	247	391	369
FAC _{2,0}	84	277	411	395
FACFe _{2,0}	81	268	390	371
FAC _{2,2}	84	296	406	387
FACFe _{2,2}	69	234	381	363
FAC _{2,7}	84	283	410	395
FACFe _{2,7}	80	220	397	378

T_i: temperatura inicial de decomposição; T_f: temperatura final de decomposição;
T_p: temperatura da taxa máxima de decomposição

Foi possível observar pela análise da Figura 54, que os filmes de acetatos, FAC, exibiram picos relativos à decomposição (T_p) numa temperatura mais elevada que dos acetatos, AC, a partir do qual foram preparados. Esse resultado indicou que a organização das cadeias nos filmes de acetato de celulose levou a interações intermoleculares mais intensas comparadas aquelas das amostras em pó, as quais podem ter deslocado a T_p para temperaturas mais elevadas. Ainda, deve ser sempre lembrado que a amostra na forma de pó e de filme apresentam diferentes superfícies expostas à variação de temperatura.

A estabilidade térmica dos filmes de celulose foi influenciada pela presença dos grupos acetatos no esqueleto da cadeia de celulose. Os filmes de acetatos de celulose de diferentes GS apresentaram T_p superior à do filme de celulose, FC (355 °C). À medida que a celulose tornou-se mais substituída (GS aumentou), a T_p foi deslocada para temperaturas mais elevadas. O valor de T_p para FC foi de 355 °C atingindo valores de até cerca de 390 °C para os filmes de maiores GS (FAC_{2,0}; FAC_{2,2} e FAC_{2,7}) (Figura 54c-d-e). Conforme já discutido, quando a celulose é esterificada, a reatividade do grupo hidroxila na posição C6, envolvido na formação da levoglucosana, uma das primeiras etapas da pirólise da celulose (Figura 25), é favorecida comparada a C2OH e C3OH, devido ao fato desse ser o grupo menos impedido estericamente. Assim, é esperado que para acetatos mais substituídos, o GS individual de C6 seja maior, o que leva o éster de celulose a se decompor a uma temperatura mais elevada, pois a energia necessária para a decomposição térmica envolvendo C6COOCH₃ provavelmente é superior quando comparada a energia para a formação da levoglucosana a partir de C6OH. Acetatos obtidos a partir de celulose de linter também apresentaram um comportamento similar ao encontrado nesse estudo (MORGADO et al., 2013).

A incorporação de NPs de magnetita na matriz dos acetatos de celulose de GS entre 0,7 e 2,7 levou a uma diminuição da T_p dos filmes compósitos comparativamente aos respectivos filmes de acetato puro (amostra controle). Deslocamentos no pico de decomposição de até 24 °C para temperaturas inferiores foram observados para os filmes na presença de magnetita (Figura 54a-b-c-d-e). Os filmes compósitos apresentaram uma perda de massa referente ao segundo estágio de decomposição, entre 57 e 81 %, menor que aquela encontrada para os filmes de acetatos puros de mesmo GS (entre 83 e 87 %). A decomposição iniciou em uma T_i entre 220-260 °C para os filmes compósitos, enquanto a decomposição dos filmes de acetato iniciou em uma T_i igual ou maior que 280 °C. A influência das NPs sobre os filmes de acetatos foi igualmente verificada para o filme de celulose, como foi discutido no item 5.3.4. Este resultado pode ser decorrente da decomposição térmica dos compostos orgânicos que revestem as NPs. No entanto, destaca-se que a temperatura de início de decomposição dos filmes compósitos é alta o suficiente para não prejudicar aplicações diversas.

Ainda, resultados de difração de raios X dos filmes indicaram que, em geral, as NPs introduzidas nas matrizes dos acetatos levaram a uma certa diminuição na

cristalinidade do polímero (Tabela 16). Isto provavelmente diminuiu a intensidade das interações entre as cadeias dos acetatos de celulose durante a formação dos filmes compósitos, levando a maior facilidade de decomposição e, portanto, menor T_p , comparativamente ao filme puro, o que pode ter contribuído para o deslocamento observado na temperatura.

As curvas DSC do filme de celulose, dos filmes de acetato e filmes compósitos também foram avaliadas em conjunto para um mesmo GS, conforme mostra a Figura 55.

Figura 55 – Curvas DSC para o filme de celulose, FC, e para os filmes de acetatos de celulose, FAC, e respectivos filmes compósitos, FACFe, com diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS2,7, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) (continua)

Figura 55 – Curvas DSC para o filme de celulose, FC, e para os filmes de acetatos de celulose, FAC, e respectivos filmes compósitos, FACFe, com diferentes GS: (a) GS 0,7; (b) GS 1,3; (c) GS 2,0; (d) GS 2,2; (e) GS2,7, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) (continuação)

As curvas DSC apresentaram um pico endotérmico entre 80 a 110 °C referente ao processo de volatilização de água residual presente nos filmes. A partir de 250 °C são observados picos decorrentes da decomposição térmica mencionadas previamente nas análises de TG e DSC para as polpas celulósicas (item 5.1.4). Algumas curvas DSC dos filmes de acetatos e dos filmes compósitos apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos a partir da temperatura citada, sendo esse último relativo à liberação de voláteis como subprodutos do processo de decomposição geral (Figura 55).

Comparando-se os picos endotérmicos de decomposição, comum a todas as curvas, pode-se observar que os filmes de acetatos, FAC, de diferentes GS, apresentaram um pico em uma temperatura superior ao do filme de celulose, FC. Conforme aumenta o GS dos acetatos, se tem o deslocamento do pico endotérmico para temperaturas maiores. Os filmes compósitos apresentam o pico endotérmico em temperaturas inferiores ao respectivo filme de acetato, devido à introdução das NPs de magnetita na matriz de éster. Esses resultados concordam com os valores da T_p obtidos pela análise TG, mostrando que a introdução dos grupos acetatos na cadeia de celulose diminuiu a estabilidade térmica comparativamente a celulose, assim como a introdução de NPs na matriz dos acetatos levou a filmes com menor estabilidade quando comparado aos filmes de acetato puro (amostra controle) (Figura 55).

5.4.5 Ensaio de tração

Os filmes de acetatos de celulose e os filmes compósitos foram avaliados quanto à resistência à tração. A partir das curvas de tensão/deformação foram determinados os módulos de elasticidade dos filmes. Na Figura 56 é mostrada o alongamento, a resistência à tração e os módulos de elasticidade dos filmes de celulose, acetatos de celulose e os respectivos filmes compósitos.

Figura 56 – Alongamento, resistência à tração e módulo de elasticidade dos filmes de celulose, acetato de celulose (FAC) e dos filmes compósitos de acetato/ Fe_3O_4 (FACFe) com GS de 0,7 a 2,7, a 25 °C

Os filmes $FAC_{0,7}$, $FAC_{1,3}$ e $FAC_{2,2}$ exibiram alongamentos de $2,3 \pm 0,2 \%$; $2,2 \pm 0,5 \%$ e $1,3 \pm 0,1 \%$, respectivamente, superiores ao alongamento apresentado pelo filme de celulose, FC ($0,66 \pm 0,07 \%$) (Figura 56a). O $FAC_{2,2}$ apresentou uma resistência à tração de $12,0 \pm 0,9$ MPa, comparável ao do FC ($9,99 \pm 0,1$ MPa), enquanto que os filmes de menores GS, 0,7 e 1,3 ($FAC_{0,7}$ e $FAC_{1,3}$) apresentaram boa resistência à tração, $35,0 \pm 1,2$ e $40,0 \pm 3,0$ MPa, respectivamente, cerca de 4 vezes superior a resistência do FC ($9,9 \pm 0,1$ MPa) (Figura 56b). O filme de acetato de GS 2,0 ($FAC_{2,0}$) mostrou ser bastante frágil e quebradiço e portanto, não pode ser analisado por esse técnica. Adicionalmente, o $FAC_{2,7}$ apesar de se mostrar mais frágil que os demais filmes, pode ser analisado, porém apresentou valores de alongamento e resistência à tração muito baixos ($0,2 \pm 0,1 \%$ e $0,10 \pm 0,05$ MPa) (Figura 56a-b). A fragilidade apresentada pelos filmes $FAC_{2,0}$ e $FAC_{2,7}$ indicou que as microesferas (Figura 51c-e) provavelmente atuaram como regiões de descontinuidade no material. Dentre os filmes de acetatos avaliados, os de menores GS ($FAC_{0,7}$ e $FAC_{1,3}$) foram os que apresentaram os maiores módulos de elasticidade, 1950 ± 260 MPa e 1975 ± 363 MPa, respectivamente, próximo ao do FC (1860 ± 280 MPa) (Figura 56c).

Comparando os filmes compósitos com os respectivos filmes de acetato pode-se observar que a introdução de NPs de magnetita no filme a partir de acetatos de GS 0,7 e 2,7 não teve influência sobre o alongamento e resistência à tração do polímero. Para GS de 1,3, a presença das NPs na matriz de acetato foi responsável pelo maior alongamento do filme $FACFe_{1,3}$ ($3,2 \pm 0,4 \%$) comparativamente ao $FAC_{1,3}$ ($2,2 \pm 0,5 \%$), embora os erros aproximem os valores. Entretanto, para $FAC_{2,2}$, a introdução de NPs provocou uma redução na resistência à tração e alongamento do polímero. Interessantemente, a incorporação de NPs na matriz do acetato de GS 2,0, tornou o $FACFe_{2,0}$ aparentemente menos frágil que $FAC_{2,0}$ e passível de ser analisado por essa técnica, porém apresentando resistência à tração muito baixa, mas alongamento de $0,60 \pm 0,03 \%$, próximo ao do FC ($0,66 \pm 0,07\%$) (Figuras 56a-b).

Pode-se concluir que a presença de NPs de magnetita nas matrizes dos acetatos levou a filmes compósitos menos rígidos, com menor módulo de elasticidade, comparados aos filmes de acetato puro, como é o caso dos filmes $FACFe_{1,3}$ e $FACFe_{2,2}$ (e também do $FCFe$ contendo a mesma concentração de magnetita que os filmes compósitos a partir dos acetatos, como previamente

discutido), ou ainda, não influenciou de forma significativa o módulo de elasticidade dos mesmos, como ocorreu com o $\text{FAC}_{0,7}$ e $\text{FAC}_{2,7}$. Dentre os filmes compósitos, $\text{FACFe}_{0,7}$ apresentou maior rigidez, com módulo de 2105 ± 430 MPa. No geral, os filmes com $\text{GS} \geq 2$, os quais apresentaram microesferas (Figura 51), apresentaram propriedades de tração inferiores aos outros, como já observado em estudos prévios (ALMEIDA et al., 2013; MORGADO et al., 2013).

5.4.6 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização em função do campo externo aplicado, a temperatura ambiente, para os filmes compósitos a partir dos acetatos de GS entre 0,7 e 2,7 foram obtidas a partir da técnica de VSM e são mostradas na Figura 57.

Figura 57 – Curvas de magnetização dos filmes compósitos $\text{FACFe}_{0,7}$, $\text{FACFe}_{1,3}$, $\text{FACFe}_{2,0}$, $\text{FACFe}_{2,2}$ e $\text{FACFe}_{2,7}$, a 300 K, em função do campo externo aplicado, paralelo à superfície dos filmes (g = massa de Fe_3O_4 nos filmes, determinada por TG, em atmosfera de ar)

Os filmes compósitos a partir de acetatos de celulose com diferentes GS (entre 0,7 e 2,7) exibiram altas magnetizações de saturação a temperatura ambiente, 27,0 emu.g⁻¹ para o FACFe_{2,2}, alcançado valores de até 46 emu.g⁻¹ para os filmes FACFe_{0,7} e FACFe_{1,3} (Figura 57). Apesar da concentração de magnetita ser a mesma em todos os filmes, ocorreu variações nos valores de M_s . A análise EDX (Figura 34) indicou que os teores de Fe mais elevados foram observados para FACFe_{0,7} e FACFe_{1,3}. Esta análise pode ser tomada apenas como indicativa, mas coincide com os maiores valores de M_s encontrados. Os filmes com GS 2,0 e GS 2,2 apresentaram microesferas (Figura 51c-d), sendo que parte da magnetita pode ter sido encapsulada nestas microesferas. Os resultados indicam que este fato poderia ter diminuído a magnetização da amostra quando o campo foi aplicado. O filme FACFe_{2,7} apresentou microesferas, mas isto não foi observado na imagem de FACFe_{2,7} (Figura 51e), sendo que este filme também apresentou magnetização dentre as mais altas. No entanto, todos os filmes compósitos preparados a partir de acetatos com diferentes GS apresentaram propriedades de material superparamagnético a temperatura ambiente (300 K), como ausência de histerese magnética e magnetização remanescente, M_r , e coercividade, H_c , nulas (Figura 57).

Comparativamente ao filme compósito de celulose FCFE_{3,0}, cuja magnetização de saturação foi de 37 emu.g⁻¹ (item 5.2.9, Figura 43), os filmes que não apresentaram microesferas nas respectivas morfologias (FACFe_{0,7}, FACFe_{1,3} e FACFe_{2,7}) e aqueles que apresentaram microesferas (FACFe_{2,0} e FACFe_{2,2}) exibiram magnetização um pouco superior e um pouco inferior, respectivamente. No entanto, as diferenças observadas não foram intensas.

As curvas ZFC/FC do filme compósito FACFe_{1,3} em conjunto com a curva da magnetita, determinadas via SQUID, são mostradas na Figura 58. As análises SQUID para os demais filmes compósitos de acetatos não foram realizadas nesse estudo devido a questões relacionadas a demanda de uso de equipamento.

Figura 58 – Curvas ZFC/FC: (a) filme compósito FACFe_{1,3} e (b) nanopartículas de Fe₃O₄, aplicando um campo magnético externo de 50 Oe

Como previamente discutido no item 5.3.9, a magnetita sintetizada nesse estudo por decomposição térmica na presença de polióis, apresentou uma temperatura de bloqueio, T_B , igual a 40 K (Figura 58b). Em contrapartida, a curva ZFC/FC para o filme compósito de acetato/magnetita FACFe_{1,3} mostrou uma T_B de 14 K para o filme, ou seja, acima dessa temperatura o material apresenta propriedade e comportamento superparamagnético (Figura 58a). Esse resultado mostra que quando na forma de filme, incorporada em uma matriz de acetato de celulose, a magnetita apresenta comportamento superparamagnético em temperaturas relativamente mais baixas do que quando na sua forma isolada (*neat* magnetita),

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

No presente estudo, buscou-se a valorização do sisal, uma fonte de rápido crescimento quando comparada a madeira, o qual contém um alto percentual de celulose e cuja produção é bastante extensa no Brasil, o maior produtor da fibra. A mercerização da polpa celulósica proveniente do sisal em solução alcalina (20% NaOH), levou a diminuição do índice de cristalinidade do polímero, fator que foi importante para a dissolução da polpa celulósica e posterior derivatização, no sistema de solvente DMAc/LiCl.

Nesse trabalho, a modificação das propriedades (ou a funcionalização) do filme de celulose ou de acetatos de celulose correspondeu a associação do polímero com NPMs de magnetita. Esse tipo de associação vem sendo realizada visando obter materiais híbridos (compósitos) provenientes de matéria prima renovável, que seja biocompatível e apresente baixa toxicidade, sendo um dos componentes empregados em escala nanométrica, visando diversas aplicações, com destaque para a área médica, como carregadores para liberação controlada de fármacos, separação de proteínas e células, detecção de bactérias e sondas de processamento de imagens multimodais.

Os filmes de celulose, acetatos de celulose, bem como os respectivos filmes compósitos contendo NPs de magnetita foram preparados com sucesso em meio homogêneo utilizando DMAc/LiCl como sistema de solvente. Em alguns filmes foi observado a presença de agregados de cadeia de celulose, gerados nesse sistema de solvente. Devido a possível formação desses agregados em DMAc/LiCl, durante a síntese de acetatos de celulose o acesso do reagente foi dificultado, e os resultados mostraram que os GS experimentais foram inferiores aos GS estequiométricos.

O método de decomposição térmica na presença de polióis, utilizado para a preparação das NPs de magnetita, levou a um sistema de partículas esféricas monodispersas com controle morfológico e diâmetro médio de 5,1 nm. As NPs, dispersas em DMAc/LiCl, foram efetivamente incorporadas nas matrizes, tanto de celulose quanto de acetatos de celulose, durante o processo de dissolução dos polímeros e preparação de filmes.

O aumento da concentração de NPs de magnetita na matriz de celulose levou a filmes menos rígidos, com maior alongamento e resistência à tração em

relação ao filme de celulose, resultado que pode ser visto sob uma perspectiva positiva para aplicações que requerem materiais com melhores propriedades de tração. A estabilidade térmica dos filmes compósitos foi menor comparada ao filme de celulose, no entanto, com o aumento da concentração das NPs, a estabilidade térmica se manteve inalterada, e a temperatura inicial de decomposição não afeta as possibilidades de aplicação. Os filmes compósitos demonstraram comportamento superparamagnético, com rápida resposta magnética na presença de um campo externo aplicado, com magnetização de saturação que aumentou de 23 emu.g^{-1} para 37 emu.g^{-1} com o aumento da concentração das NPs nos filmes de 0,5 para $3,0 \text{ gL}^{-1}$.

Os filmes obtidos a partir de acetatos com menor acetilação (GS 0,7 e 1,3) apresentaram melhores propriedades mecânicas em relação aos demais e rigidez próxima ao do filme de celulose. A associação das NPs com os acetatos conduziu a materiais com menor rigidez. Uma exceção quanto a propriedade mecânica correspondeu ao acetato com menor grau de acetilação (GS 0,7), cujos filmes (na presença e ausência de magnetita) apresentaram rigidez muito próximas. Filmes compósitos de acetatos também apresentam comportamento superparamagnético, com rápida resposta magnética ao campo aplicado e magnetização de saturação de até 46 emu.g^{-1} .

A associação das NPMs de magnetita com a celulose e seu derivado (acetato) se mostrou promissora para aplicações na forma de filmes. As matrizes celulósicas são oriundas de fonte renovável, e o uso das mesmas vem de encontro às expectativas atuais, referentes a aspectos de preparo de materiais usando matéria prima oriunda de fonte não-fóssil e que gere menor impacto ambiental no descarte. Nanopartículas de magnetita superparamagnéticas associada a polímeros, como a celulose tem encontrado aplicações como suporte para a imobilização de enzimas, como adsorventes no tratamento de água, na liberação controlada de fármacos, dispositivo para isolamento de células, entre outras (CORREA et al., 2010).

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. V. R.; MORGADO D. A.; RAMOS L. A.; FROLLINI E. Sisal cellulose and its acetates: generation of films and reinforcement in a one-pot process. **Cellulose**, v. 20, p. 453-465, 2013.

ALTAVILLA, C.; CILIBERTO, E. Inorganic nanoparticles: synthesis, applications and perspectives. New York: CRC, 2011. 558 p.

ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007

ARACRI, E.; VIDAL, T. Enhancing the effectiveness of a laccase–TEMPO treatment has a biorefining effect on sisal cellulose fibres. **Cellulose**, v. 19, p. 867-877, 2012.

ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P. Fabrication of cellulose acetate–zirconia hybrid membranes for ultrafiltration applications: performance, structure and fouling analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 230–235, 2010.

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, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9656**: Determinação de umidade por secagem em estufa. São Paulo, 1986. 123 p.

BECK JÚNIOR, W. **Nanopartículas metálicas recobertas com óxido de ferro: intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

BHUIYAN, R. T.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**, v. 46, p. 431- 436, 2000.

BHUIYAN, R. T.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose. **Journal of Wood Science**, v.47, p. 336-341, 2001.

BLACHECHEN, L. S.; SOUZA, M. A.; PETRI, D. F. S. Effect of humidity and solvent vapor phase on cellulose esters films. **Cellulose**, v.19, p.443–457, 2012.

BOCHECK, A. M., KALYUZHNYA. 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.

BROIDO, A.; NELSON, M. A. Char yield on pyrolysis of cellulose. **Combustion and Flame**, v. 24, p. 263-268, 1975.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, 1967. v. 2.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strenght of cotton fibers. **Journal Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley, 2007. 832 p.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

CHADLIA, A.; FAROUK, M´H. M. Rapid homogeneous esterification of cellulose extracted from posidonia induced by microwave irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3372–3381, 2011.

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**, v. 21, n. 1, p. 71-77, 2010.

CIOLACU D.; CIOLACU F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose: Structure and characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1-2, p. 13-21, 2011.

CONSTANTINO, M. G. **Química orgânica: curso básico universitário**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 3.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions occurences and uses**. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. 664 p.

CORREA J. R.; BORDALLO, E.; CANETTI, D.; LÉON, V.; OETRO-DIAZ; NEGRO, C.; GÔMEZ, A.; SÁEZ-PUCHE, R. Structure and paramagnetic behavior of magnetite nanoparticles in bead cellulose. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 946-953, 2010

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. New York: Wiley, 2009. 568 p.

CUNHA, M. C. F. Process analysis of cost management of agents that comprise the production chain of culture of sisal in the State of Paraíba. **Custos e Agronegócio on line** - v. 7, n. 3, p. 61-92, 2011.

Disponível em: <www.custoseagronegocioonline.com.br>. Acesso em: 02 mar. 2014.

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.

DONINI, I. A. N.; DE SALVI, D. T. B.; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO S. J. L. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 165-178, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n4/21.pdf>>. Acesso em: 30.abr. 2014.

DUPONT, A-L. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions. **Polymer**, v. 44, p. 4117-4126, 2003.

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 in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1605-1688, 2001.

EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, v. 14, n. 1, p. 49–64, 2007.

EI SEOUD, O. A.; REGIANI, A. M.; FROLLINI, E. Derivatization of celluloses in homogeneous conditions: a brief review, In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.; MATTOSO, L. H. C. (Ed.) **Natural polymers and agrofiber-based composites**. São Carlos: USP-EMBRAPA-UNESP, 2000. p. 73-89.

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 SEOUD O. A.; NAWAZ, H.; ARÊAS, E. P. G. Chemistry and applications of polysaccharide solutions in strong electrolytes/Dipolar aprotic solvents: an overview. **Molecules**, v. 18, p. 1270-1313, 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Cultivo de sisal na região semi-árida do nordeste brasileiro**. Campina Grande, 2008. 24 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FIÉVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogenous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. *Solid State Ionics*, v. 32, n. 3, p. 198- 206, 1989.

FIGUEROLA, A.; DI CORATO, R.; MANNA, L.; PELLEGRINO, T. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. *Pharmacological Research*, v. 62, n. 2, p. 126-143, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Future Fibers**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/sisal/en/>>. Acesso em: 12 abr. 2014.

GARRET, R. H.; GRISHMAN, C. M. **Biochemistry**. 2. ed. New York: Saunders College, 1999. 851 p.

GILBERT, R. D. **Cellulose polymers, blends and composites**. New York: Hanser Publishers, 1994. 244 p.

GLASSER, W. G.; SAMARANAYAKE G.; DUMAY M., DAVE, V. Novel cellulose derivates. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid. **Journal of Polymer Physics**, v. 33, p. 2045, 1995.

GRANSTROM, M. **Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications**. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Faculty of Science, University of Helsinki, Helsinki, Finland, 2009.

GUMARÃES, A. P. Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1689-1762, 2001.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Chemical characteristics of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 208, n. 1, p. 167-238, 2004.

HUANG, M.-R.; LI, X.-G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 293–304, 1998

HUANG, K.; XIA, J.; LI, M.; LIAN, J.; YANG, X.; LIN, G. Homogeneous synthesis of cellulose stearates with different degrees of substitution in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, **Carbohydrate Polymer**, v. 83, p. 1631-1635, 2011

HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. 2 ed. Oxford:Oxford University, 2001. 806 p.

IOELOVICH M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, v. 3, n. 4, p.1403-1418, 2008.

JACKSON, M.G. Review article: the alkali treatment of straw. **Animal Feed Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 105-130, 1977.

KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WEDLOCK, D. J.; WILLIAMS, P. A. **Cellulose and its applications**. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 551 p.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKECHT, W. Comprehensive cellulose chemistry – fundamentals and analytical methods. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLOPFENSTEIN, T.J. Chemical treatment of crops residues. **Journal Animal Science**, v. 46, n. 3, p. 841-848, 1978.

KOLPAK, F. J.; WEIH, M.; BLACKWELL, J. Mercerization of cellulose: Determination of the structure of mercerized cotton. **Polymer**, v. 19, p. 123-131, 1978.

KOSAKA, P. M.; KAWANO, Y.; EL SEOUD, O. A.; PETRI, D. F. S. Catalytic activity of lipase immobilized onto ultrathin films of cellulose esters. **Langmuir**, v. 23, p. 12167–12173, 2007

KOTELNIKOVA, N. E.; MIKHAILIDI, A. M. Hydrate cellulose films and preparation of film composites with nickel nano- and microparticles. I. Properties of hydrate cellulose films. **Cellulose Chemical Technology**, v. 45, n. 9-10, p. 585-592, 2011.

KRASSIG, H. A. **Cellulose: structure, acessibility and reactivity**. Singapore: Gordon and Breach Science, 1993. 376 p. (Polymer Monographs, v. 1.1).

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KRONN, J. The crystal and molecular strucuture of cellulose I e II. **Glycoconjugate Journal**, v. 14, p. 667-690, 1997.

LASSALLE, V. L.; ZYSLER, R. D.; FERREIRA, M. L. Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 624-634, 2011.

LI, Y.; MAI, Y-W.; YE, L. Sisal fiber and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

LIU, S.; ZHOU, J.; ZHANG, L.; GUAN, J.; WANG, J. Synthesis and alignment of iron oxide nanoparticles in a regenerated cellulose film. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 27, p. 2084-2089, 2006.

LIU, S.; ZHOU, J.; ZHANG, L. In situ synthesis of plate-like Fe_2O_3 nanoparticles in porous cellulose films with obvious magnetic anisotropy. **Cellulose**, v. 18, p. 663-673, 2011.

LIU, J.; WANG, F. Influence of mercerization on micro-structure and properties of kapok blended yarns with different blending ratios. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 6, n. 3, p. 63-68, 2011.

LU, A-H; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

LU, Z.; QIN, Y.; FANG, J.; SUN, J.; LI, J.; LIU, F.; YANG, W. Monodisperse magnetizable silica composite particles from heteroaggregate of carboxylic polystyrene latex and Fe_3O_4 nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 19, p. 1-5, 2008

MAHADEVA, S. K.; NAYAK, J.; KIM, J. Hybrid composite thin films composed of tin oxide nanoparticles and celulose. **Smart Materials and Structure**, v. 22, p. 1-6, 2013

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012

MANSIKKAMAKI, P.; LAHTINEN, K.; RISSANEN, K. Structural changes of cellulose crystallites induced by mercerization in different solvent systems; determined by powder X-ray diffraction method. **Cellulose**, v. 12, p. 233-242, 2005.

MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms, **Advances in Colloid and Interface Science**, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004>>. Acesso em: 10 maio 2014.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. A Review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 955-974, 2004.

MCCORNICK, C. L.; CALLAIS, P. A.; HUTCHINSOM JÚNIOR, B. H. Solution studies of cellulose in lithium chloride in N,N-dimethylacetamina . **Macromolecules**, v. 18, n. 2, p. 2394-2401, 1985.

MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; MONTERO, M. I.; SERNA, C. J.; ROIG, A. ; CASAS, L.; MARTÍNEZ, B.; SANDIUMENGE, F. Surface and internal spin canting in α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3058-3064, 1999.

MORGADO, D. L.; FROLLINI, E. Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 111-117, 2011.

MORGADO, D. L.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G., FROLLINI, E. Agregação de cadeias de acetatos de celulose em LiCl/DMAc: avaliação via viscosimetria. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 143-145, 2011.

MORGADO, D. L.; RODRIGUES, B. V. M.; ALMEIDA, E. V. R.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Bio-based films from linter cellulose and its acetates: Formation and Properties. **Materials**, v. 6, p. 2410-2435, 2013.

NAGEL, M. C. V.; HEINZE, T. Esterification of cellulose with acyl-1-H-benzotriazole. **Polymer Bulletin**, v. 65, n. 9, p. 873-881, 2010.

NECULA, A. M.; OLARU, N.; OLARU, L.; HOMOCIANU, M.; IOAN, S. Influence of the substitution degrees on the optical properties of cellulose acetates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 1751–1757, 2010.

NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H. **Cellulose chemistry and its applications**. New York: Ellis Horwood, 1985. 552p.

NICOLAI, F. N. P.; BOTARO, V. R.; CUNHA LINS, V. F. Effect of saline degradation on the mechanical properties of vinyl ester matrix composites reinforced with glass and natural fibers. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 104, n. 4, p. 2494-502, 2008

OKANO, T.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. II. Alkali-cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 30, p. 325-332, 1985

OTT, E.; SPURLIN, H. M.; GRAFFLIN, M. W. **Cellulose and cellulose derivatives**. New York: Interscience, 1954. 1601 p.

PAKHOMOV, A. M. Radical mechanism of thermal decomposition of cellulose and formation of levoglucosan. **Izvestiya Akademii Nauk SSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk**, p.1497-1499, 1957.

PARK, J.; JOO, J.; KWON, G. S.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4630-4660, 2007.

PERES DE PAULA, M.; LACERDA T. M.; FROLLINI, E. Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous reactions. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 2, n. 6, p. 423-428, 2008.

PERES DE PAULA, M.; LACERDA, T. M.; ZAMBON, M. D.; FROLLINI, E. Adding value to the Brazilian sisal: acid hydrolysis of its pulp seeking production of sugars and materials. **Cellulose**, v. 19, p. 975-992, 2012.

PINTO, R. J. B.; NEVES, M. C.; PASCOAL NETO, C.; TRINDADE, T. Composites of cellulose and metal nanoparticles In: Ebrahimi, F. (Ed.). **Nanocomposites: new trends and developments**. 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.5772/50553>>. Acesso em: 15.jul. 2014

POTHAST, A.; ROSENAU, T.; BUCHNER, R.; RODER, T.; EDNER, G.; BRUGLACHNER, H.; SIXTA, H.; KOSMA, P. The cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide/lithium chloride revisited: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability. **Cellulose**, v. 9, p. 41-53, 2002.

RATANAKAMNUAN, U.; ATONG, D.; AHT-ONG D. Cellulose esters from waste cotton fabric via conventional and microwave heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 84– 94, 2012.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2851–2860, 2012.

RAMOS, L. A.; ASSAF, J. M.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Influence of the supra-molecular structure and physico-chemical properties of cellulose on its dissolution in the lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system. **Biomacromolecules** , v. 6, p. 2638 - 2647, 2005.

RAMOS, L. A.; MORGADO, D. L.; EL SEOUD, O. A. D´SILVA, V. C.; FROLLINI, E. Acetylation of cellulose in LiCl-N,N-dimethylacetamide: first report on the correlation between the reaction efficiency and the aggregation number of dissolved cellulose. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 385-392, 2011a.

RAMOS, L. A.; MORGADO, D. L.; GESSNER, F.; FROLLII, E.; EL SEOUD, O. A. A physical organic chemistry approach to dissolution of cellulose: effects of cellulose mercerization on its properties and on the kinetics of its decrystallization. **Regional Arkivoc**, p. 416-425, 2011b.

REISS, G.; HUTTEN, A. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage. **Natural Materials**, v. 4, n. 10, p. 725-726, 2005.

RODRIGUES, V. M. B., HEIKKILA, E.; FROLLINI, E.; FARDIM, P. Multi-technique surface characterization of bio-based films from sisal cellulose and its esters: a FE-SEM, I-XPS and ToF-SIMS approach. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1289-1303, 2014.

SHEN, D. K.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition off cellulose and its main products. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6496-6504, 2009.

SHEN, D.; RUI, X.; GU, S.; ZHANG, H. The Overview of thermal decomposition of cellulose in lignocellulosic biomass. In: VEN, T. van de; KADLA, J. (Ed.). **Cellulose: biomassa conversion**. 2013. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.5772/51883>>. Acesso em: 10 jun. 2014

SHIM, W.; CHOI, S.; NOH, W-T.; KWON, J.; CHO, J. Y.; CHAE, D-Y.; KIM, K-S. Preparation of iron nanoparticles in cellulose acetate polymer and their reaction chemistry in the polymer. **Bulletin Korean Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 772-772, 2001.

SJOHOLM, E; GUSTAFSSON, K; ERIKSSON, B; BROWN, W; COLSJO, A. Aggregation of cellulose in *lithium chloride/N,N*-Dimethylacetamide. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 153-161, 2000.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and publication. Orlando: Academic Press, 1981. 223 p.

SOPPIMATH, K. S.; KULKARNI, A. R.; AMINABHAVI, T. M.; BHASKAR, C. Cellulose acetate microspheres prepared by o/w emulsification and solvent evaporation method. *Journal of Microencapsulation*, v. 18, n.6, p. 811-817, 2001.

SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 189- 192, 2000

SUN, S. H; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite particles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.

SUN, C.; LEE, J.S.H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 60, n. 11, p. 1252-1265, 2008.

SUN, H.; CAO, L.; LU, L. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Research*, v. 4, n. 6, p. 550-562, 2011

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). Viscosity of pulp (capillary viscosimeter method) T230-om-89. Atlanta, 1990. v. 1, p. 1-6.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILAS-VERDAGUER, S.; GONZALEZ-CARRENO, T.; SERNA, J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 182-197, 2003.

TURYANSKA, L.; MAKAROVSKY, O.; PATANE, A.; KOZLOVA, N. V.; LIU, Z.; LI, M.; MANN, S. High magnetic field quantum transport in Au nanoparticle-cellulose films. **Nanotechnology**, v. 23, n. 4, p. 1-5, 2012

VARANDA, L. C.; IMAIZUMI, M.; SANTOS, F. J.; JAFELICCI JÚNIOR, M. Iron oxide versus Fe₅₅Pt₄₅/Fe₃O₄: improved magnetic properties of core/shell nanoparticles for biomedical applications. **IEE Transactions on Magnetism**, v. 44, n. 11, p. 4448-445, 2008.

ZHANG, H.; ZHENG, J. Y. Immobilization of magnetic magnetite nanoparticle film on polyamide fabric. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 5, p. 3313–4148, 2012.

ZHOU, J.; LI, R.; LIU, S.; LI, Q.; ZHANG, L.; ZHANG, L.; GUAN, J. Structure and magnetic properties of regenerated cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 2477-2484, 2008.

ZHOU, H.; CHEN, X. Biocompatibility and characteristics of chitosan/cellulose acetate microspheres for drug delivery. *Frontiers Materials Science*, v. 4. n. 4, p. 367-378, 2011.

ZHOU, Y.; MIN, D-Y, WANG, Z.; YANG, Y.; KUGA S. Cellulose esterification with octanoyl chloride and its application to films and aerogels. *BioResources*, v. 9, n. 3, p. 3901-3908, 2014

WERTZ, J-L.; BÉDUÉ, O.; MERCIER, J. P. **Cellulose, science and technology**. Boca Raton: EPFL Press, 2010. 364 p.

YUE, Y.; ZHOU, C.; FRENCH A. D.; XIA, G.; HAN G.; WANG Q.; WU, Q.; Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers. **Cellulose**, v. 19, p. 1173-1187, 2012.

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.