

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose.

Érika Virginia Raphael de Almeida

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

Orientador: Prof.^a Dr.^a Elisabete Frollini

São Carlos
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 26/01/2010

Érika Virginia Raphael de Alemida

Dedico este trabalho...

Aos meus pais Euripedes e Regina e ao meu irmão Guilherme, por todo o amor e confiança que sempre depositaram em mim.

Ao meu companheiro Silmar, pela paciência, compreensão, carinho, apoio e amor sempre.

A minha amiga Melina, por sua amizade incondicional.

A Professora Elisabete Frollini, por seu apoio, sabedoria, amizade e, sobretudo, pela confiança depositada em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades que tive na vida;

A professora Elisabete Frollini, pela orientação, confiança e amizade durante todos estes anos de convivência;

Aos professores Alain Castellain e Veronique Coma pelo estágio no Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV), Unité des Sciences du Bois et des Biopolymères – US2B, Université Bordeaux 1;

As minhas amigas, Maria Helena, Thais, Natália, Talita, Gisela, Melise, Ludmila (minha guru), Cassandra e em especial minha amiga Melina pelos momentos de descontração, conversas, almoços, churrascos, conselhos e sem dúvida pela amizade sincera;

Aos meus amigos que fiz na França, Luis, Juan e Virginia, Félix, Lorea, Arnaud, Tchema, Anti, Diego, Ari, sinto muita saudade da “equipe”;

Aos funcionários, Silvana, Luis, Luizão, Márcia, Carlinhos, Márcio e Mauro por muitas vezes facilitarem a obtenção dos resultados deste trabalho;

Aos companheiros de laboratório; Cristina, Elaine, Daniella, Mauricio, Bianca, Fernando, Jorge, Vilmar, Jackson, Wanderson, Márcia, Rejane, Luciano e Juliana pelos conselhos e pelas risadas na hora do cafezinho;

As meninas da biblioteca, Eliana e Lia pela força e boa vontade;

A minha família, pelo suporte, carinho e amor sempre;

A meu companheiro Silmar, por toda a compreensão, paciência, carinho e principalmente amor;

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram nesta empreitada;

Aos meus bichinhos, Yoda e Belinha pela companhia nos longos períodos de redação da tese;

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro para a realização deste projeto.

“Quando temos sede parece-nos que poderíamos beber todo um oceano: é a fé; e quando bebemos, bebemos um copo ou dois: é a ciência.”

Anton Tchekhov

RESUMO

Filmes foram preparados com êxito dissolvendo e misturando quitosana com celulose de sisal no sistema de solvente NaOH/tiouréia. Nenhum solvente residual foi encontrado nos filmes preparados, conforme mostrado por análise elementar (S) e absorção atômica (Na). Os filmes foram caracterizados por técnicas como espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier, difração de raios-X e análise térmica (TG, DSC e DMTA). A compatibilidade de ambos biopolímeros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, em cujas imagens o filme de biocompósito mostrou uma organização intermediária entre a rede de fibra de celulose e a homogeneidade do filme de quitosana. Interações com água foram estudadas por medida de ângulos de contatos de uma gota d'água com a superfície do filme, isoterma de absorção de umidade e relaxometria de RMN T_2 . A análise de ângulo de contato mostrou uma deformação que pode ocorrer na superfície devido a alta afinidade destes materiais com a gota d'água. O sistema de solvente NaOH/tiouréia levou a despolimerização de ambos biopolímeros, mas sem provocar perda da capacidade de formação de filme dos mesmos. Resultados de índice de cristalinidade sugeriram que as interações entre quitosana e o solvente foram mais intensas do que as interações entre celulose e o solvente. Os resultados de relaxometria de RMN T_2 do biocompósitos mostrou que as características da quitosana prevaleceram sobre as da celulose no que se refere as interações com água. Acetatos de celulose de sisal com diferentes graus de substituição foram preparados em meio homogêneo (DMAc/LiCl como sistema de solvente) e caracterizados por RMN ^1H (determinação do grau de substituição), cromatografia de exclusão por tamanho (determinação da massa molar média) e análise térmica (TG e DSC). Filmes deste acetato de celulose de sisal com diferentes graus de substituição, com e sem reforço de celulose de sisal, foram preparados com êxito a partir de soluções de DMAc/LiCl. Nenhum solvente residual foi encontrado nos filmes preparados, conforme evidenciado por análise elementar (Na) e absorção atômica (Li). Na caracterização dos filmes, foram utilizadas técnicas de análise térmica (DSC, TG e DMTA) e ensaio de tração que mostraram que os filmes de acetatos de celulose mais substituídos apresentam decomposição térmica em temperaturas mais elevada e são menos resistentes a tração que os filmes de acetatos de celulose

menos substituídos. A partir da análise de isoterma de absorção de umidade, foi possível constatar que os filmes de acetatos de celulose mais substituídos são consideravelmente menos higroscópicos que os filmes de acetatos de celulose menos substituídos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes de acetato com diferentes graus de substituição apresentam morfologia distinta. Tanto a associação de celulose de sisal com quitosana quanto com acetato de celulose, obtido de celulose de sisal, mostrou melhoras nas propriedades dos filmes, gerando um interesse em novas pesquisas e aplicações destes materiais.

ABSTRACT

Films were successfully prepared by dissolving and mixing chitosan and sisal cellulose in NaOH/thiourea solvent system. No residual solvent was found in the prepared films, as shown by elemental analysis (S) and atomic absorption (NA). They were characterized by conventional techniques such as Fourier Transformed Infrared spectroscopy, X-ray diffractometry and thermal analysis (DSC, TG, DMTA). The compatibility of both biopolymers was evaluated by scanning electron microscopic, in which the biocomposite film showed an organization interposed between the cellulose fiber mesh and chitosan films homogeneity. Water interactions were studied by measuring contact angles, humidity absorption isotherms and NMR T_2 relaxometry. Contact angle analysis pointed out the deformation that can occur at the surface due to the high affinity of these materials with the drop of water. The solvent system, NaOH/thiourea, led to depolymerization of both biopolymers, without causing loss of film forming capacities. Results about crystalline-properties index suggested that the interactions between chitosan and solvent were more intense than the interactions between cellulose and solvent. The behavior of the T_2 NMR relaxometry of biocomposites showed more evident interaction between chitosan and water compared to cellulose-water interaction. Sisal cellulose acetates with different degrees of substitution (DS) were prepared in homogeneous environment (DMAc/LiCl as solvent) and characterized by NMR ^1H (determining the degree of substitution), size exclusion chromatography (determination of molar mass average) and thermal analysis (TG and DSC). Sisal cellulose acetate films of varying degrees of substitution (DS), were successfully prepared using DMAc/LiCl as solvent system, with and without sisal cellulose strengthening. No residual solvent was found in the prepared films, as verified by elemental analysis (Na) and atomic absorption (Li). The characterization of the films were carried out by thermal analysis techniques (DSC, TG and DMTA) and traction test which showed that the cellulose acetate films with bigger DS present thermal decomposition at higher temperatures and are less resistant to traction than cellulose acetate films with smaller DS. From humidity absorption analysis, it was found that the cellulose acetate films with higher DS are considerably less hygroscopic than cellulose acetate films with lower DS. From scanning electron microscopic analysis it was possible to evaluate that acetate films with different DS have distinct morphology. Sisal cellulose association with both

chitosan and cellulose acetate obtained from sisal cellulose, showed improvements in the properties of films, generating an interest in new research and applications of these materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Foto de uma plantação de sisal.....	31
Figura 2: Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose).....	33
Figura 3: Formação da ligação hemiacetal da glicose, formando a β -D-glicopirranose....	33
Figura 4: Estrutura da celulose a partir da β -D-glicopirranose destacando a unidade repetitiva (celobiose) e extremidade redutora e não redutora.....	34
Figura 5: Representação das ligações hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações hidrogênio intermoleculares e B) ligações hidrogênio intramolecular.....	35
Figura 6: a) Projeção da cela unitária da celulose I no plano a, b; b) Projeção da cela unitária da celulose II no plano a, b; A linha tracejada (---) representa ligações hidrogênio.....	37
Figura 7: Modelo proposto do rearranjo molecular das cadeias de celulose de algodão na mercerização.....	38
Figura 8: Representação de estrutura de celulose I na presença de alcali, mostrando ligações hidrogênio inter e intramoleculares.....	39
Figura 9: Sistema homogêneo com pontos reacionais acessíveis.....	40
Figura 10: Esquemas propostos para formação de complexos celulose/DMAc/LiCl, sendo SPA = solvente polar aprótico.....	41
Figura 11: Estrutura de uréia e tiouréia.....	42
Figura 12: Representação esquemática da obtenção de quitosana a partir da desacetilação da quitina.....	43
Figura 13: Estrutura da quitosana.....	44
Figura 14: Sistema heterogêneo: pontos reacionais acessíveis.....	46
Figura 15: Reação esquemática de celulose com anidrido de ácido carboxílico sendo R o grupo metila.....	48
Figura 16: Espectro de RMN característico de quitosana em que R = H.....	55
Figura 17: Espectro de H-RMN característico de acetato de celulose, com as áreas de integração para cálculo do grau de substituição delimitado.....	56
Figura 18: Difratoograma de raios-X típico de celulose I.....	57
Figura 19: Difratoograma da quitosana.....	58

Figura 20: Representação esquemática da separação das moléculas de diferentes tamanhos por cromatografia de exclusão por tamanho.....	60
Figura 21: Ângulo de contato como medida de “ <i>molhabilidade</i> ” de um sólido por um líquido.....	63
Figura 22: Curvas de Alongamento versus Resistência a Tração sendo (a) curva sem tangente de um material que rompe sem deformação, (b) curva com uma tangente de material que apresenta “empescoçamento” e (c) curva com duas tangentes de material que apresenta “empescoçamento” e alongamento.....	64
Figura 23: (a) e (b) O Oscilador gera o componente rotacional do campo magnético aplicado B_1 . A magnetização resultante M_0 é empurrada para M , que sofre precessão em torno do eixo z, gerando um componente da magnetização no plano horizontal. (c) A Relaxação longitudinal de M e M_0 segue uma espiral decrescente. A relaxação transversal T_2 (fora de fase em relação a M) foi omitida. As coordenadas cartesianas estão fixas.....	66
Figura 24: Relaxação T_2 no plano xy de um sistema de coordenadas giratórias.....	67
Figura 25: Sistema de dissolução da celulose antes da adição da DMAc.....	76
Figura 26: Sistema de dissolução da celulose após a adição de DMAc.....	77
Figura 27: Difratograma da celulose de sisal antes e depois da mercerização.....	84
Figura 28: Imagens MEV da celulose de sisal (a) não mercerizada e (b) mercerizada....	85
Figura 29: Espectros de IV-TF (a) de quitosana antes da dissolução e (b) depois da dissolução em NaOH/tiouréia.....	89
Figura 30: Espectros de IV-TF (a) de celulose de sisal antes da dissolução e (b) depois da dissolução em NaOH/tiouréia.....	92
Figura 31: Imagens de MEV de um corte transversal dos filmes (a) de quitosana, (b) celulose de sisal e (c) biocompósito.....	95
Figura 32: Curvas (a) DSC e (b) TG e DTG do filme de quitosana nas condições: gás N_2 com fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	97
Figura 33: Curvas (a) DSC e (b) TG e DTG do filme de celulose de sisal nas condições: gás N_2 com fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	99
Figura 34: Reações de eliminação de água na celulose durante decomposição térmica.....	100

Figura 35: Curvas (a) DSC e (b) TG e DTG do filme de biocompósito nas condições: gás N ₂ com fluxo de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento 20 °C.min ⁻¹	101
Figura 36: Módulo de armazenamento em função da temperatura dos filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito.....	103
Figura 37: Ângulo de contato de uma gota d'água e a superfície dos filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito.....	104
Figura38: Absorção de Umidade dos filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito.....	105
Figura 39: Cromatogramas dos acetatos de celulose.....	111
Figura 40: Curvas DSC dos acetatos de celulose nas condições: gás N ₂ com fluxo de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento 20 °C.min ⁻¹	112
Figura 41: Curvas TG e derivada primeira do acetato de celulose (a) GS = 0,5; (b) GS = 1,0; (c) GS = 1,5 e (d) GS = 2,2 e (e) celulose mercerizada nas condições: gás N ₂ com fluxo de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento 20°C.min ⁻¹	114
Figura 42: Micrografia de MEV da superfície dos filmes (a) AC1000, (b) AC1005 e (c) AC1010 com ampliação de 5000 vezes.....	118
Figura 43: Micrografias de MEV da superfície dos filmes (a) AC1500, (b) AC1505 e (c) AC1510 com ampliação de 10000 vezes.....	119
Figura 44: Micrografias de MEV da superfície dos filmes (a) AC2200, (b) AC2205 e (c) AC2210 com ampliação de 5000 vezes.....	120
Figura 45: Micrografia de MEV da superfície do filme de celulose de sisal com ampliação da 10000 vezes.....	120
Figura 46: Gráfico de resistência a tração versus alongamento dos filmes de acetato de celulose (a) GS = 1,0, (b) GS = 1,5 e (c) GS = 2,2 comparados com o filme de celulose.....	121
Figura 47: Gráfico de resistência a tração versus alongamento de todos os filmes analisados.....	123

Figura 48: Absorção de umidade dos filmes de acetato de celulose (a) GS 1,0, (b) GS 1,5, (c) GS 2,2 e filme de celulose.....	124
Figura 49: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC1000 (GS 1,0 não reforçado).....	126
Figura 50: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC1005 (GS 1,0; 5% de celulose).....	127
Figura 51: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC1010 (GS 1,0; 10% de celulose).....	128
Figura 52: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC1500 (GS 1,5 não reforçado).....	131
Figura 53: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC1505 (GS 1,5; 5% de celulose).....	132
Figura 54: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC1510 (GS 1,5; 10% de celulose).....	133
Figura 55: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) do filme AC2200 (GS 2,2 não reforçado).....	135
Figura 56: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC2205 (GS 2,2; 5% de celulose).....	136
Figura 57: Curvas DSC e TG (20 °C.min ⁻¹ , atmosfera de N ₂ , 20 mL.min ⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min ⁻¹ do filme AC2210 (GS 2,2; 10% de celulose).....	137

Figura 58: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 25 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do filme de celulose.....	139
Figura 59: Módulo de armazenamento de todos os filmes nas condições: frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem de celulose em fontes diversificadas.....	30
Tabela 2: Grau de polimerização (GP), massa molar média viscosimétrica (M_{vis}), α -celulose (%) e Índice de cristalinidade (%) da celulose de sisal mercerizada ou não.....	83
Tabela 3: Grau médio de acetilação (GA) e massa molar viscosimétrica média (M_{vis}) da quitosana e celulose antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia.....	86
Tabela 4: Relação das bandas de absorção no IV-TF da quitosana antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia (expresso em número de onda).....	90
Tabela 5: Relação das bandas de absorção no IFTR da celulose de sisal antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia expresso em número de onda.....	93
Tabela 6: Porcentagem de enxofre (S) e sódio (Na) nos materiais.....	94
Tabela 7: Índice de cristalinidade (Ic) da celulose de sisal, quitosana, e seus respectivos filmes.....	96
Tabela 8: Dados TG dos filmes, temperatura de máximo de decomposição (T_d) e respectivo percentual de perda de massa do material.....	102
Tabela 9: T_2 (ms) dos filmes de quitosana.....	106
Tabela 10: T_2 (ms) dos filmes de celulose de sisal.....	106
Tabela 11: T_2 (ms) dos filmes de biocompósito.....	107
Tabela 12: Volume de anidrido acético utilizado e GS dos acetatos de celulose esperados.....	109
Tabela 13: Graus de substituição (GS) obtidos para os acetatos de celulose em relação ao GS pretendido.....	110
Tabela 14: Dados SEC dos acetatos de celulose: massa molar mássica média ($\overline{M_w}$) e polidispersividade ($\overline{M_w}/\overline{M_n}$).....	111
Tabela 15: Dados de TG dos acetatos de celulose de sisal: temperatura inicial de decomposição (T_i), temperatura final de decomposição (T_f), temperatura de decomposição máxima (T_d) e perda de massa em %.....	115
Tabela 16: Relação dos filmes de acetato de celulose obtidos a partir da dissolução em LiCl com e sem reforço de celulose de sisal.....	116

Tabela 17: Relação entre espessura média e aparência dos filmes.....	117
Tabela 18: Dados de TG dos filmes de acetato de celulose GS =1,0: temperatura inicial e final de decomposição, perda de massa em % (T_d) e temperatura de transição vítrea (T_g) do acetato de celulose.....	129
Tabela 19: Dados de TG dos filmes de acetato de celulose GS =1,5: temperatura inicial e final de decomposição (T_d), perda de massa em % e temperatura de transição vítrea (T_g) do acetato de celulose.....	134
Tabela 20: Dados de TG dos filmes de acetato de celulose GS =2,2: temperatura inicial de decomposição (T_i), temperatura final de decomposição (T_f), temperatura de decomposição máxima (T_d) e perda de massa em %.....	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

\overline{GP}_v = Grau de polimerização viscosimétrico médio

\overline{M}_n = Massa molar numérica média

\overline{M}_w = Massa molar mássica média

\overline{M}_v = Massa molar viscosimétrica média

$[\eta]$ = Viscosidade intrínseca

AC10 = Acetato de celulose com grau de substituição 1,0

AC1000 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 1,0, sem reforço

AC1005 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 1,0; 5 % celulose

AC1010 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 1,0; 10 % celulose

AC15 = Acetato de celulose com grau de substituição 1,5

AC1500 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 1,5, sem reforço

AC1505 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 1,5; 5 % celulose

AC1510 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 1,5; 10 % celulose

AC22 = Acetato de celulose com grau de substituição 2,2

AC2200 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 2,2, sem reforço

AC2205 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 2,2; 5 % celulose

AC2210 = Filme de acetato de celulose com grau de substituição 2,2; 10 % celulose

AMIMCl = 1-alil-3-metil cloreto de imidazol

BMIMCl = 1-butil-3-metil cloreto de imidazol

C = Carbono

CA = Acetato de celulose

CPMG = Carr, Purcell, Meiboom and Gill

CUEN = Hidróxido de cuproetileno diamina

DMAc = N,N-Dimetilacetamida

DMSO = Dimetilsulfóxido

DMSO-d₆ = Dimetilsulfóxido deuterado

DMTA = Análise térmica dinâmico-mecânica (dynamic mechanic thermal analysis)

DMA = Análise dinâmico-mecânica (dynamic mechanic analysis)

DS = Degree of substitution

DSC = Calorimetria diferencial exploratória (*differential scanning calorimetry*)

D₂O = Água deuterada

E' = Módulo de armazenamento

E'' = Módulo de perda

EMIMAc = 1-etil-3-metil acetato de imidazol

GA = Graus (s) de acetilação

GS = Grau (s) de substituição

GP = Grau (s) de polimerização

HPLC = Cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*)

I_c = Índice de cristalinidade

IVTF= Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourrie

IR = Infravermelho (infrared)

LI = Líquido iônico

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

M_{vis} = Massa molar média viscosimétrica

NMP = *N,N*-Metilpirrolidona

NMMNO = *N*-Metilmorfolina-*N*-óxido

O = Oxigênio

OH = Hidroxila

RMN ¹H = Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN ¹³C = Ressonância magnética nuclear de carbono 13

SEC = Cromatografia de exclusão por tamanho (*size exclusion chromatography*)

SPA = Solvente polar aprótico

TBAF = Fluoreto de tetrabutílamônio

TBAF.3H₂O = Fluoreto de tetrabutílamônio tri-hidratado

TFA = Ácido trifluoracético

TG = Termogravimetria

T_d = Temperatura de decomposição máxima

T_f = Temperatura final de decomposição

T_g = Temperatura de transição vítrea

T_i = Temperatura inicial de decomposição

UR = Umidade relativa

SUMÁRIO

1. Introdução.....	25
2. Revisão Bibliográfica.....	30
2.1. Fontes de celulose	30
2.2. Sisal	31
2.3. Composição química da celulose	32
2.3.1. Estrutura cristalina.....	34
2.4. Mercerização da Celulose.....	36
2.5. Solubilização da celulose.....	39
2.6. Fontes de Quitosana	42
2.7. Estrutura da Quitosana	44
2.8. Filmes de celulose e quitosana	44
2.9. Derivados de celulose.....	45
2.9.1. Reatividade da celulose.....	45
2.9.2. Ésteres de celulose	48
2.9.3. Filmes de acetato de celulose.....	49
3- Objetivos	50
4. Formas de Análises	51
4.1. Análises e Caracterizações de quitosana, celulose e derivados de celulose. ...	51
4.1.1 Viscosimetria.....	51
4.1.1.1 Grau de polimerização (GP) e massa molar média viscosimétrica (M_{vis}) da celulose. .	51
4.1.1.2. Viscosidade intrínseca da quitosana.....	54
4.1.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H)	55

4.1.2.1. Determinação do Grau de Acetilação da quitosana.....	55
4.1.2.2. Determinação do Grau de Substituição dos acetatos de celulose de sisal.....	56
4.1.3. Determinação do teor de α -celulose.....	56
4.1.4. Difração de raios-X.....	57
4.1.5. Avaliação da estrutura supramolecular por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	58
4.1.6 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	58
4.1. 7. Análise Térmica.....	60
4.1.7.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	60
4.1.7.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	61
4.1.7.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	61
4.2. Filmes de quitosana, celulose e derivados de celulose.....	63
4.2.1. Medida do ângulo de contato.....	63
4.2.2. Ensaio de Tração	64
4.2.3. Relaxometria de RMN.....	65
5. Materiais e Métodos.....	69
5.1. Tratamento da celulose.	69
5.1.1. Mercerização	69
5.2. Caracterização da celulose.....	69
5.2.1. Grau de polimerização (GP) e massa molar média viscosimétrica (M_{vis}).....	70
5.2.2. Determinação do teor de α -celulose.....	70
5.2.3. Difração de raios-X.....	70
5.2.4. Avaliação da morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	70
5.3. Caracterização da Quitosana.....	70
5.3.1. Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ¹ H).....	71
5.3.2. Viscosimetria.....	71
5.3.3 Difração de raios-X.....	71
5.4. Preparação dos filmes de celulose de sisal, quitosana e celulose de sisal com quitosana.....	71
5.4.1. Filmes de celulose de sisal.....	71
5.4.2. Filmes de quitosana	72

5.4.3. Filmes de biocompósitos.....	72
5.5. Caracterizações dos filmes de celulose de sisal, quitosana e biocompósitos. .	72
5.5.1. Análise elementar.....	72
5.5.2. Absorção atômica	72
5.5.3. Avaliação da morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
5.5.4. Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	73
5.5.5. Índice de cristalinidade (Ic).....	73
5.5.6. Análise térmica.....	74
5.5.6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	74
5.5.6.2. Termogravimetria (TG).....	74
5.5.6.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	74
5.5.7. Avaliação da interação dos filmes com a água	74
5.5.7.1. Medida do ângulo de contato	74
5.5.7.2. Absorção de umidade.....	75
5.5.7.3. Relaxometria de RMN	75
5.6. Obtenção de acetatos de celulose.....	75
5.6.1. Reações de esterificação da celulose de sisal.....	75
5.6.1.1. Solubilização da celulose de sisal	76
5.6.1.2. Acetilação da celulose de sisal em meio homogêneo	77
5.7. Caracterização dos ésteres de celulose de sisal	78
5.7.1. Grau de substituição (GS)	78
5.7.2. Determinação da Massa Molar Média.	78
5.7.3. Análise térmica.....	79
5.7.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	79
5.7.3.2. Termogravimetria (TG).....	79
5.8. Preparação dos filmes de acetato de celulose de sisal com e sem reforço de celulose de sisal	79
5.8.1. Dissolução do acetato de celulose	79
5.8.2. Preparação dos filmes.....	80
5.9. Caracterização dos filmes de acetato de celulose com e sem reforço de celulose	80

5.9.1. Análise elementar.....	80
5.9.2. Absorção atômica	80
5.9.3. Absorção de umidade.....	81
5.9.4. Avaliação da estrutura supramolecular por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
5.9.5. Análise térmica.....	81
5.9.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	81
5.9.5.2. Termogravimetria (TG).....	82
5.9.5.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	82
5.9.6. Ensaio de tração.	82
6. Resultados e Discussões.....	83
6.1. Caracterização da celulose.....	83
6.2. Caracterização da Quitosana.....	85
6.3. Preparação dos filmes de celulose de sisal, quitosana e celulose de sisal/quitosana.....	87
6.4. Caracterização dos biopolímeros e impacto do solvente NaOH/tiouréia	87
6.4.1. Espectroscopia na região de Infravermelho com transformada de Fourrie (IV-TF)	88
6.4.2 Solvente residual	94
6.4.3. Morfologia	94
6.4.4. Cristalinidade.....	96
Amostra	96
6.4.5. Análise Térmica.....	97
6.4.7. Interações com líquida.	103
6.4.7.1. O ângulo do contato	103
6.4.7.2. Absorção de umidade.....	105
6.4.7.3. Relaxometria de NMR	105
6.5. Acetatos de celulose de sisal	108
6.6. Propriedade dos ésteres de celulose de sisal.....	109
6.6.1. Grau de substituição (GS)	109
6.5.2. Massa Molar Média.....	110

6.5.3. Análise Térmica.....	112
6.5.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)	112
6.6. Filmes de acetato de celulose, com e sem reforço de celulose, preparados a partir de soluções em DMAc/LiCl	115
6.7. Propriedades dos filmes de acetato de celulose e filme de celulose.....	116
6.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	118
6.7.2. Resistência a tração	121
6.7.3. Absorção de umidade.....	124
6.7.4. Análise Térmica.....	125
7. Conclusões.....	142
Referências Bibliográficas	144

1. Introdução

O avanço da tecnologia no campo de polímeros baseados em petroquímicos trouxe muitos benefícios a humanidade. No entanto, o ecossistema normalmente é consideravelmente perturbado e danificado em consequência dos plásticos usados em produtos descartáveis e não biodegradável (Lu, Weng *et al.*, 2006). Por isso, a urgência em desenvolver materiais a partir de recursos renováveis, não só como uma solução a crescente ameaça ambiental, mas também como uma solução para a incerteza do abastecimento de petróleo no futuro. É crescente o consenso entre as nações industrializadas sobre a necessidade de pesquisa para converter subprodutos agrícolas não utilizados, assim como excedentes da safra, em novos produtos rentáveis.

Para que os polímeros e fibras naturais substituam, na medida do possível, os sintéticos, deve haver competitividade em termos de custo e de propriedades. Entre os vários tipos de polímeros biodegradáveis, a celulose é um dos mais promissores materiais, porque é um biopolímero versátil, com baixo custo e potencial imenso para uso em indústria.

O Brasil sendo um país com um dos maiores potenciais em biomassa do mundo, com grande extensão territorial com possibilidade de cultivo, permite a exploração sistemática destes recursos, visando um desenvolvimento sustentado e aplicações diversificadas daquelas que já são consideradas atualmente.

A celulose é o composto orgânico mais abundante na natureza e o polissacarídeo predominante nos resíduos vegetais, representando de 30 a 60% do seu peso seco total e, por isso, deve ser utilizada com maior eficiência (Reid, 1989).

A celulose é utilizada pelo homem há séculos na construção civil na forma de madeira, na forma de fibras como tecidos e na forma de papel. Há muito menos tempo, a celulose, vem sendo modificada quimicamente com o intuito de produzir novos materiais que substituam os derivados de matéria fóssil para o uso cotidiano (Klemm, Philipp *et al.*, 1998).

A celulose pode ser obtida de plantas, fungos, bactérias e até animais de fossas marinhas (Nevell e Zeronian, 1985; Isogai, 1994; Matsumoto, Tatsumi *et al.*, 2002), mas sua fonte principal é a madeira. No entanto, a madeira tem um ciclo de vida relativamente longo (embora muito curto se comparado a matéria fóssil), com um tempo médio de oito anos necessários para o plantio, crescimento e processamento de uma árvore. Por isso, há o interesse na utilização de celulose proveniente de fontes de rápido crescimento como sisal, linter de algodão e bagaço de cana-de-açúcar.

Em termos gerais, no que diz respeito a derivatização de celulose, é importante a escolha do meio em que a reação se realiza: homogêneo ou heterogêneo. Normalmente, na indústria, é utilizada a reação em meio heterogêneo, em que as cadeias de celulose não estão dispersas no meio reacional em nível molecular, o que, juntamente com a alta cristalinidade deste polímero, faz com que a reação inicie pela parte não cristalina, progredindo para as regiões cristalinas em etapas posteriores. A consequência disto é a substituição não uniforme das hidroxilas nas cadeias de celulose, o que pode afetar as propriedades do produto obtido.

A dissolução da celulose com a posterior derivatização leva a reação em meio homogêneo. Esse processo, em princípio, faz com que a reação ocorra uniformemente ao longo da cadeia, pois neste caso as cadeias de celulose encontram-se molecularmente dispersas no meio reacional. Porém, a otimização da derivatização em meio homogêneo não é tarefa fácil, pois as celuloses têm propriedades como índice de cristalinidade, massa molar (grau de polimerização – GP), estrutura supramolecular, porcentagem de α - celulose (celulose pura) diferentes, dependendo da fonte a partir da qual foi isolada (Kennedy, Rivera *et al.*, 1990; Silva e Laver, 1997; Ciacco, Ramos *et al.*, 1999; Ciacco, Ass *et al.*, 2000; Matsumoto, Tatsumi *et al.*, 2002; Ciacco, Liebert *et al.*, 2003), sendo assim necessário que cada uma delas seja estudada separadamente.

Dentre os derivados da celulose, os ésteres têm importância industrial significativa, em particular os acetatos, que são utilizados na fabricação de plásticos, filmes e fibras. Os ésteres de celulose são importantes derivados utilizados como espessantes em cosméticos e produtos alimentícios, aditivos para adesivos, estabilizantes coloidais, membranas para controle de liberação de drogas, etc. (Andreas, Werner-Michael *et al.*, 1994; Ho e Klosiewicz, 2002; Chen, Su *et al.*, 2009; Filho, Toledo *et al.*, 2009; Mohammadi e Saljoughi, 2009).

Tendo em vista o acima exposto, no presente trabalho foi usada celulose obtida de fonte vegetal de ciclo de vida curto (sisal) que foi submetida a derivatização em meio homogêneo, usando-se como sistema de solvente N,N-Dimetilacetamida/Cloreto de lítio, com posterior síntese de acetatos de celulose visando preparação de filmes a partir dos mesmos.

Adicionalmente, a celulose pode ser dissolvida com outros objetivos, que não seja a derivatização. Recentemente, além de líquidos iônicos como solventes (Feng e Chen, 2008; Cao, Wu *et al.*, 2009), estudos foram feitos sobre a elaboração de filmes de celulose, formados a partir de solução em solventes de menor custo e não poluentes, como os solventes alcalinos. Zhang *et al.* (Zhang, Mao *et al.*, 2005) estudou a dissolução da celulose no sistema de solvente NaOH/uréia aquoso e os espectros de RMN C^{13} sugeriram a dissolução completa do biopolímero e também que ligações hidrogênio intramoleculares foram rompidas nesta solução. Estes autores mencionam que o NaOH cria uma interação significativa do tipo par-iônico favorecendo novas interações intermolecular uréia e celulose, a semelhança do que ocorre em DMAc/LiCl, também um solvente não derivatizante de celulose (Ramos, Assaf *et al.*, 2005). Filmes de celulose com boas propriedades foram obtidos após um processo de coagulação com H_2SO_4 (5 % em massa) / Na_2SO_4 (5% em massa) em solução aquosa. Além disso, Zhang *et al.* (Zhang, Ruan *et al.*, 2002) mostraram que solução de NaOH aquosa contendo tiouréia, dissolve celulose mais facilmente do que as soluções aquosas de NaOH/uréia.

No entanto, comparados com termoplásticos comuns, produtos biodegradáveis com base em celulose, infelizmente, ainda revelam algumas desvantagens, como propriedades mecânicas não adequadas para muitas aplicações e sensibilidade a umidade. Para lidar com estes problemas e ainda preservar o caráter da biodegradabilidade dos materiais, uma das estratégias é

associar a celulose com outros biopolímeros que apresentam capacidade de formar filmes para obter biocompósitos.

Quitosana é um amino-polissacarídeo linear de alta massa molecular média e um componente importante do exoesqueleto de insetos e crustáceos. É biodegradável, não provoca impacto ambiental e apresenta bioatividade (Kumar, Bristow *et al.*, 2000; Desbrieres, 2002; Muzzarelli e Muzzarelli, 2005). Devido a sua biodegradabilidade e bioatividade, homopolímeros e copolímeros de quitosana são amplamente utilizados em aplicações de materiais para embalagens (Arvanitoyannis, Nakayama *et al.*, 1998; Coma, Martial-Gros *et al.*, 2002; Möller, Grelier *et al.*, 2004; Sébastien, Stéphane *et al.*, 2006; Coma, 2008). Em paralelo, existe um crescente interesse na preparação de misturas de polímero de quitosana para diferentes aplicativos (Park, Kim *et al.*, 2001; Molinaro, Leroux *et al.*, 2002). A presença de grupos amino torna a quitosana solúvel em solução aquosa diluída de ácidos.

Devido as propriedades da quitosana como bioatividade, alta resistência mecânica e menor sensibilidade a umidade, quando comparado a filmes de celulose puros, uma combinação de quitosana e celulose poderia produzir biocompósitos com novas propriedades (Hasegawa, M., Isogai, A. *et al.*, 1992; Hasegawa, Makoto, Isogai, Akira *et al.*, 1992; Isogai e Atalla, 1992; Hasegawa, Isogai *et al.*, 1994; Li, Zhuang *et al.*, 2002; Liu e Bai, 2005).

Um aspecto importante das propriedades de blendas é a miscibilidade dos seus componentes. Miscibilidade em misturas de polímero é atribuída a interações específicas entre componentes poliméricos. As interações mais comuns, em blendas são ligações hidrogênio, ligações iônicas e interação de dipolo e complexos de transferência de carga. Muitas misturas de polímeros são imiscíveis entre si, devido a ausência de interações específicas. No que diz respeito a natureza química, quitosana e celulose têm estrutura semelhante, com ligações β -glicosídicas (Urreaga e De La Orden, 2006). De fato, estruturas glicosídicas sugerem que pode haver similaridades suficientes para proporcionar a formação de filmes de biocompósitos homogêneos entre celulose e quitosana. A principal diferença destes dois biopolímeros é presença de um grupo amino na posição C-2 na quitosana, no lugar do grupo hidroxila da celulose, conforme mostrado posteriormente. De acordo com Twu *et al.* (Twu, Huang *et al.*, 2003), é de se esperar que celulose seja miscível

com quitosana, e a presença do grupo amino na quitosana pode levar a aplicações interessantes.

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram dedicados ao estudo de misturas de quitosana com celulose. Twu *et al.* (Twu, Huang *et al.*, 2003) usando o N-metilmorfolina-N-óxido como o solvente para a dissolução direta de celulose e quitosana sugeriu que este seria o solvente mais promissor para ambos os polissacarídeos. Wu *et al.* (Wu, Yu *et al.*, 2004) elaboraram filmes de misturas de quitosana e celulose por dissolução em ácido trifluoracético. Foi mostrado que quitosana pode modificar propriedades da celulose, quando a interação com água ou propriedades mecânicas são consideradas. Além disso, a matriz de quitosana é limitada pela sua sensibilidade a água e sua pobre resistência a tração após exposição a umidade. A mistura de celulose com quitosana pode ser um método útil para melhorar as propriedades mecânicas também da quitosana (Wu, Yu *et al.*, 2004).

No presente trabalho, foram usadas soluções aquosas de NaOH/tiouréia como solvente comum para elaborar filmes de quitosana/celulose. Os polissacarídeos foram analisados antes e após a dissolução em solvente alcalino, para avaliar o impacto do solvente nos mesmos. Os filmes foram chamados de biocompósitos, partindo do pressuposto que a celulose pode reforçar a matriz (quitosana).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fontes de celulose

Fibras provenientes de vegetais constituem a maior fonte de celulose. Grande parte destas fibras provém do tronco das árvores, podendo também vir das folhas, como no caso do sisal, ou dos frutos, como no algodão (D'almeida, 1985; 1988; Filho, Da Cruz *et al.*, 2000; Barud, De Araujo Junior *et al.*, 2008).

A porcentagem encontrada em cada espécie varia de acordo com suas características morfológicas. A tabela 1 mostra a porcentagem de celulose encontrada em diversas fontes.

Tabela 1: Porcentagem de celulose em fontes diversificadas (Fengel e Wegener, 1989).

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

Uma maior porcentagem de celulose é encontrada no algodão (linter), rami e sisal (Fengel e Wegener, 1989).

2.2. Sisal

O sisal (*Agave sisalana*, Figura 1) é importante fibra encontrada no comércio mundial. Originário do México é amplamente cultivado em regiões semi-áridas, como o nordeste do Brasil que é atualmente o maior produtor de sisal do mundo (Food and Agriculture Organization of United Nations, 2009) com mais 105 mil toneladas produzidas em 2008 (Companhia Nacional de Abastecimento, 2009).



Figura 1: Foto de uma plantação de sisal (Sisal (wikipedia), 2008)

O Sisal (Figura 1) apresenta folhas, com ápice pontiagudo que crescem em torno de um bulbo central, são rígidas, lisas, cor verde, com 10 cm de largura e 1,5 m de comprimento aproximadamente (SEAGRI - Cultura Sisal).

Encontram-se em uso os híbridos-da-Paraíba e híbrido-do-Rio-Grande-do-Norte, mais exigentes com relação a solo/clima e produzem até 700 folhas no ciclo

(6 a 8 anos), contra 180 a 240 folhas do comum em 5 a 15 anos. O ciclo médio de vida do sisal comum é 8 anos, findos os quais a planta entra em floração e morre sem frutificar. O híbrido frutifica (SEAGRI - Cultura Sisal).

A colheita do sisal pode ser feita 20-30 meses após o plantio. O primeiro corte das folhas da base é bem rente ao bulbo da planta deixando-se, no mínimo, 10 folhas abertas. A partir do segundo ano, de 9 em 9 ou 12 em 12 meses, colhe-se apenas 60% das folhas (15 a 25 folhas). Um hectare de sisal produz entre 700 e 1000 Kg. de fibra seca/ano, chegando a produzir 1,2 a 3,0 ton.ha⁻¹.ano⁻¹, (SEAGRI - Cultura Sisal).

As fibras de sisal, que são constituídas de aproximadamente 66-82% de celulose, 4-14% de lignina, 10-14% de hemiceluloses, 10% pectinas, 2% de ceras e 0,9-2 % de cinzas (Megiatto Jr, 2006) estão entre as mais rígidas e resistentes a tração, dentre as fibras naturais (Leão, Carvalho *et al.*, 1997).

Considerando as inúmeras vantagens apresentadas pelo sisal, no presente trabalho, celulose obtida a partir desta fibra foi usada.

2.3. Composição química da celulose

A celulose é o composto predominante na parede da célula vegetal. O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com o químico francês Anselme Payen, que mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente majoritário com 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e, 49,3% de oxigênio o que é equivalente a uma fórmula empírica de C₆H₁₀O₅ e massa molar de 162 g.mol⁻¹, que formam cadeias de anéis de glicose, unidos covalentemente entre si por átomos de oxigênio através de ligações β-O-4, ou seja, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar (D'almeida, 1988). A unidade repetitiva da celulose é chamada de celobiose (Figura 2). A configuração beta (β) refere-se a posição do grupo OH (ou grupo de ligação oxigênio) no carbono 1. Quando o grupo está no lado oposto da cadeia do anel hemiacetal (C₁ - O - C₄), o açúcar é chamado beta (β), e quando o grupo está do mesmo lado é chamado alfa (α). Essa configuração beta permite que a celulose forme cadeias lineares e longas (Stryer, Tymoczko *et al.*, 2004).

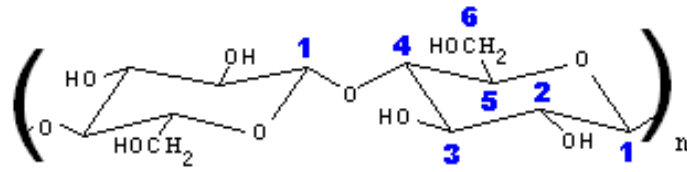


Figura 2: Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose).

Em cada unidade de glicose, os carbonos localizados nas posições 2 e 3, ligados as hidroxilas, correspondem a alcoóis secundários e o carbono 6 a um álcool primário. As reações químicas com os grupos hidroxila são úteis, pois introduzem novos grupos funcionais no polímero. Os grupos terminais da cadeia são diferentes quanto a reatividade. O grupo C₁-OH é um grupo derivado da formação do anel através da ligação hemiacetal formada pela reação intramolecular entre o grupo aldeído (C₁) e a hidroxila alcoólica (C₅) (Figura 3):

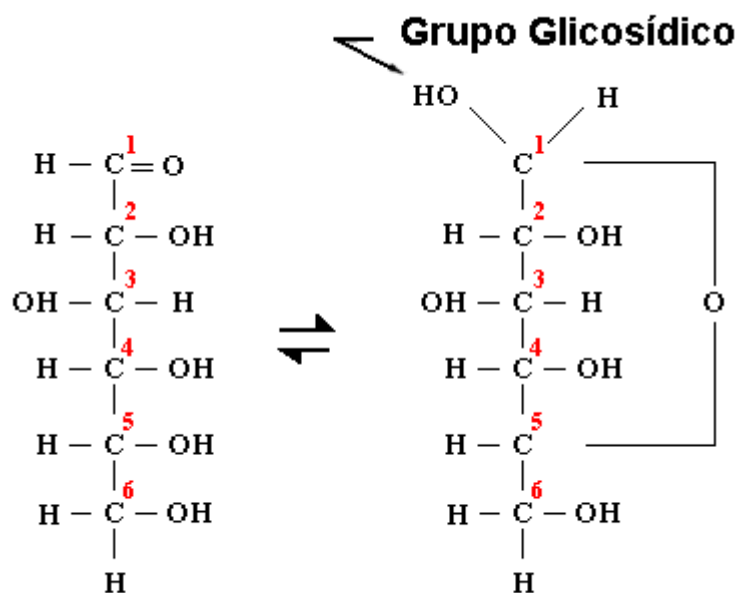


Figura 3: Formação da ligação hemiacetal da glicose, formando a β -D-glicopirranose (Allinger, 1978; Ramos, 1999).

Esta extremidade da cadeia pode estar em equilíbrio com a forma aberta da D-glicose [a designação D (Dextrogiro), refere-se a posição do grupo OH a direita do átomo C assimétrico mais distante do grupo aldeído], portanto, este grupo possui

propriedades redutoras. O grupo C₄-OH, por outro lado, é um grupo alcoólico e não redutor (Figura 4):

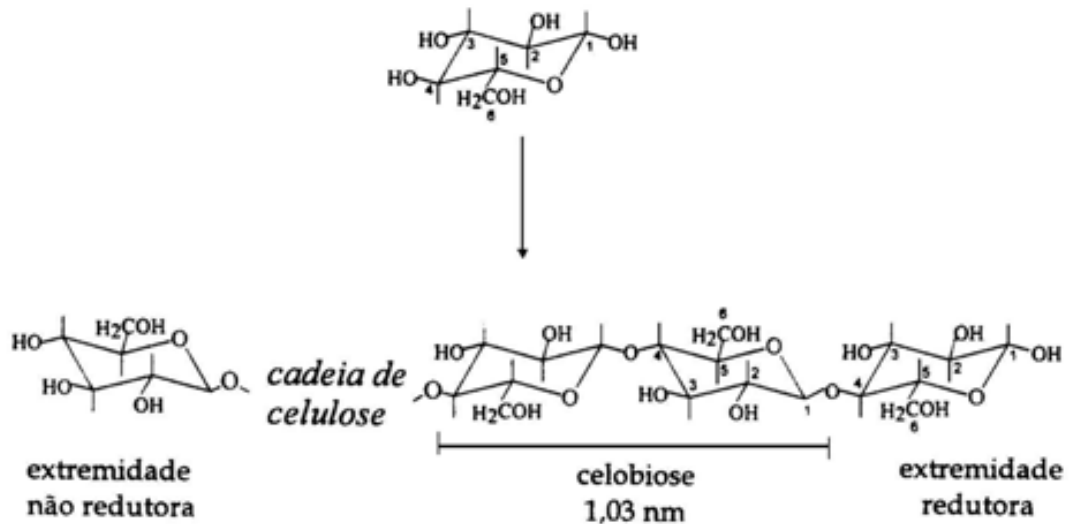


Figura 4: Estrutura da celulose a partir da β-D-glicopiranosose destacando a unidade repetitiva (celobiose) e extremidade redutora e não redutora (Fengel e Wegener, 1989).

Os grupos funcionais das cadeias de celulose correspondem principalmente aos grupos hidroxila. Estes grupos OH são responsáveis não somente pela estrutura supramolecular, mas também pelo comportamento químico e físico da celulose (Fengel e Wegener, 1989). A estrutura da celulose, mesmo sendo uma das mais simples, comparando-se com outros polissacarídeos, possui uma influência marcante nas reações químicas deste polímero. (Klemm, Philipp *et al.*, 1998).

2.3.1. Estrutura cristalina

A ligação beta da celulose possibilita uma rotação de 180 graus no plano de unidades alternadas de glucose o que torna possível uma cadeia linear capaz de se orientar em estruturas fibrosas e cristalinas de alta resistência mecânica.

Os grupos hidroxila presentes nas cadeias de celulose formam ligações hidrogênio de dois tipos: intramoleculares e intermoleculares (Figura 5). As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia e são estas ligações que conferem rigidez as mesmas. As ligações intermoleculares

ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (Fengel e Wegener, 1989).

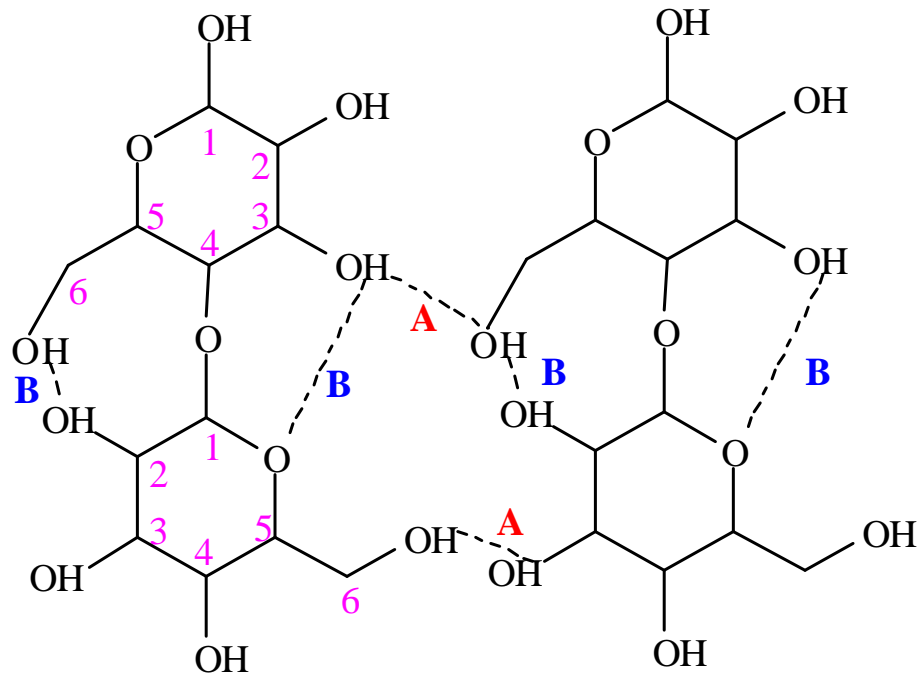


Figura 5: Representação das ligações hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações hidrogênio intermoleculares e B) ligações hidrogênio intramoleculares (Morgenstern e Kammer, 1996).

Através das ligações hidrogênio intermoleculares as cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que por sua vez se agregam para formar fibrilas, que se ordenam formando as paredes celulares da fibra (Dawsey, 1994).

Estudos mostraram que as microfibrilas não são completamente cristalinas, isto é, são formadas por duas regiões distintas (D'almeida, 1988). Uma destas regiões é formada por cadeias de celulose altamente ordenadas chamada de região cristalina, e a outra é constituída por cadeias menos ordenadas, chamada de amorfa ou não cristalina. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência a tração, ao alongamento e a solvatação. Como consequência da estrutura das fibras e da força das ligações hidrogênio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes (Sjöstrom, 1993). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas e a razão entre as mesmas pode variar, de acordo com a origem da celulose.

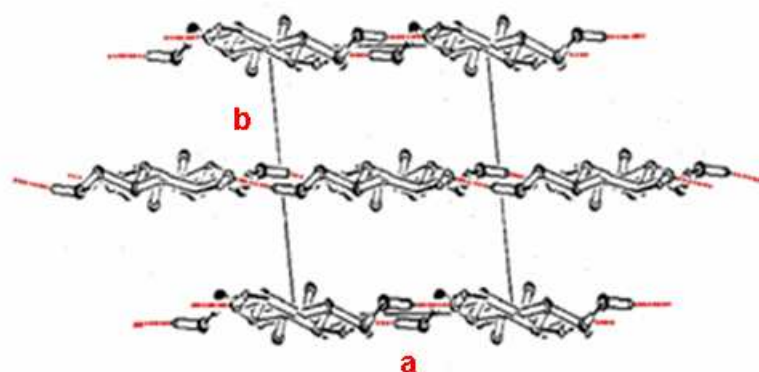
2.4. Mercerização da Celulose

Em homenagem ao seu inventor John Mercer (1884), o processo de tratamento da celulose com solução alcalina é chamado de mercerização (Borysiak e Doczekalska, 2005; Ramos, Assaf *et al.*, 2005; Ramos, Frollini e Heinze, 2005; Aono, Tatsumi *et al.*, 2006; Ass, Belgacem *et al.*, 2006; Castellan, Ruggiero *et al.*, 2007; Gurgel, Júnior *et al.*, 2008). A solução de hidróxido de sódio pode ter a concentração variada aproximadamente no intervalo de 12 a 20 % (D'almeida, 1988; Sjöstrom, 1993).

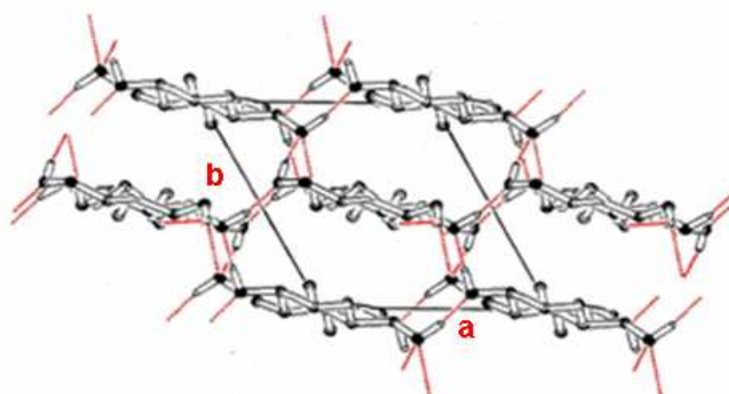
O processo de mercerização da celulose é irreversível e leva a uma modificação na estrutura supramolecular e na morfologia da celulose, facilitando a posterior solubilização da mesma.

Uma das alterações que pode ocorrer com a celulose, neste meio, corresponde á mudança de celulose I para II. Esta mudança é decorrente do fato de que o grupo hidroximetila (-CH₂OH) pode assumir diferentes conformações, gerando duas estruturas diferentes de empacotamento das cadeias de celulose em um microcristal (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997; Ramos, Ciacco *et al.*, 2002).

A estrutura de cadeias paralelas, característica da celulose I, ocorre quando os grupos -CH₂OH de cadeias adjacentes se encontram na mesma conformação (Figura 6). A estrutura antiparalela, característica da celulose II, ocorre quando cadeias adjacentes possuem os grupos -CH₂OH em diferentes posições (Figura 6). O empacotamento antiparalelo permite a formação de ligações hidrogênio em maior extensão, formando arranjos em escala tridimensional, resultando numa estrutura mais estável e de menor energia, o que explica parcialmente porque a celulose II não pode ser revertida a celulose I, menos estável (Sarko, 1986; Kroon-Batenburg e Kroon, 1997).



a) celulose I



b) celulose II

Figura 6: a) Projeção da cela unitária da celulose I no plano a, b; b) Projeção da cela unitária da celulose II no plano a, b; A linha tracejada (----) representa ligações hidrogênio (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997; Ramos, Ciacco *et al.*, 2002).

Muitos estudos têm sido realizados no sentido de elucidar como esta transformação de formas cristalinas acontece no estado sólido, sem mudanças visuais na morfologia da fibra (Shibazaki, Kuga *et al.*, 1997). Baseado em estudos de difração de raios-X, foi proposto um mecanismo para mercerização no qual as regiões não cristalinas, seguida dos cristalitos menores e por último dos maiores, que compõe as cadeias da celulose I, incorporam íons sódio hidratados e hidróxidos, formando estruturas cristalinas intermediárias de celulose alcalina. As cadeias de celulose I têm maior mobilidade, devido a solvatação gerada pelos íons de NaOH, podendo então rotacionar em torno dos seus eixos, formando a estrutura de cadeias antiparalelas, característica da celulose II. Após a remoção do alcali, a celulose

regenerada apresenta a estrutura da celulose II, como ilustra esquematicamente a figura 7:

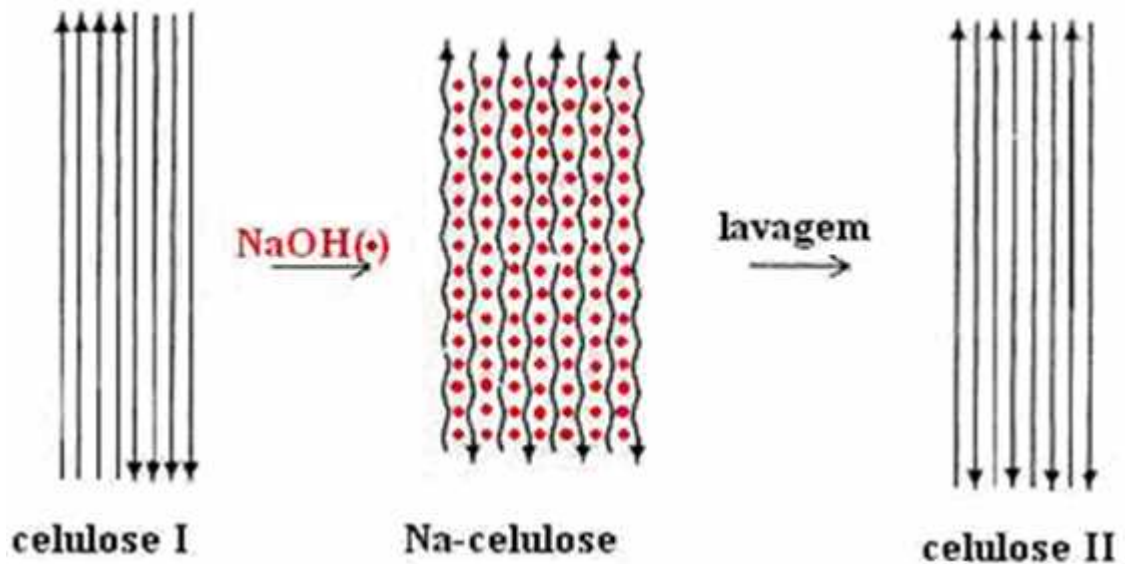


Figura 7: Modelo proposto do rearranjo molecular das cadeias de celulose de algodão na mercerização (Shibazaki, Kuga *et al.*, 1997; Ramos, Ciacco *et al.*, 2002).

A figura 8 mostra possíveis interações do íon sódio com alguns átomos presentes nas cadeias de celulose. Este íon pode interagir com O(2)-C(2), o que pode levar a ruptura da ligação hidrogênio intramolecular O(2)-H(2)-O(6), além de influenciar na ligação hidrogênio intermolecular, envolvendo O(6). A ruptura da ligação hidrogênio intramolecular facilita a rotação do grupo -C(6)H₂-OH, levando este grupo a uma transição conformacional. Adicionalmente, o íon Na⁽⁺⁾ pode interagir com O(3), ocorrendo então a ruptura da ligação hidrogênio intramolecular O(3)-H-O(5). A quebra desta ligação intramolecular pode conferir graus de liberdade para a ligação 1,4-β- glicosídica. Assim, as interações deste íon com grupos OH da cadeia de celulose, pode levar a mudanças conformacionais, resultando em diferentes formas cristalinas (Fink, Walenta *et al.*, 1995).

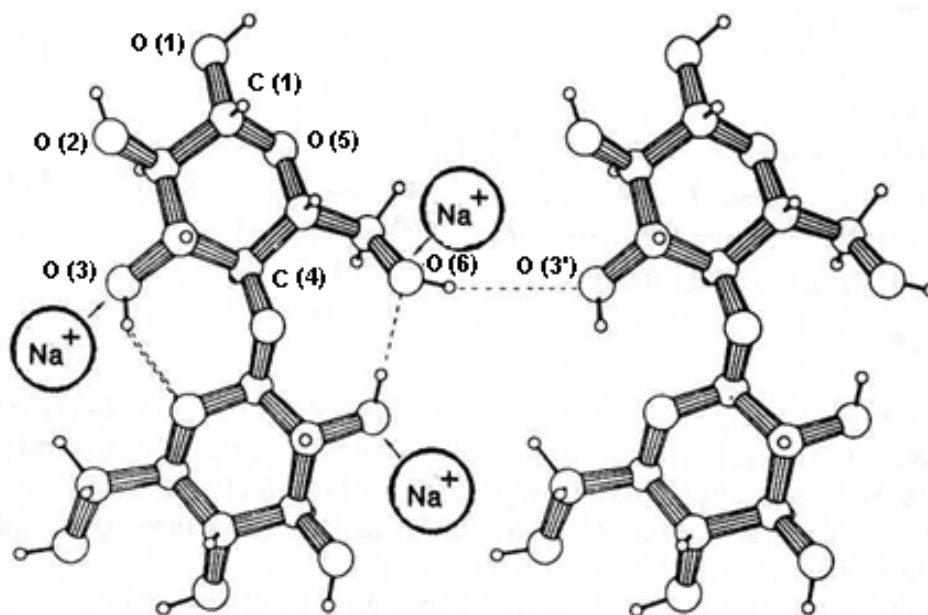


Figura 8: Representação de estrutura de celulose I na presença de alcali, mostrando ligações hidrogênio inter e intramoleculares (Fink, Walenta *et al.*, 1995).

O processo de mercerização (Shibazaki, Kuga *et al.*, 1997) corresponde a uma das formas de aumentar a reatividade e acessibilidade de fibras celulósicas, pois os feixes de fibras tornam-se mais separados. Este processo também promove a purificação da celulose, pois remove impurezas como ceras, hemiceluloses, pectinas e sais minerais eventualmente presentes (Stana-Kleinschek, Strnad *et al.*, 1999) restando a α -celulose que é a celulose pura, quando o processo atinge eficiência máxima.

No presente trabalho, a celulose de sisal foi mercerizada, previamente ao uso.

2.5. Solubilização da celulose.

Um limitado número de sistemas de solventes é usado atualmente na dissolução de celulose, alguns exemplos são: DMAc/LiCl (Bianchi, Ciferri *et al.*, 1985; McCormick, Callais *et al.*, 1985; Dawsey e McCormick, 1990; Kennedy, Rivera *et al.*, 1990; Petrus, Gray *et al.*, 1995; Pionteck, Berger *et al.*, 1996; Silva e Laver, 1997; Kawanishi, Tsunashima *et al.*, 1998; Spange, Reuter *et al.*, 1998; Striegel, 1998; Marson e El Seoud, 1999a; Morgenstern e Kammer, 1999; Emsley, Ali *et al.*, 2000; Sjöholm, Gustafsson *et al.*, 2000; Jerosch, Lavédrine *et al.*, 2001; Rosenau,

Potthast *et al.*, 2001; Matsumoto, Tatsumi *et al.*, 2002; Potthast, Rosenau, Buchner *et al.*, 2002; Potthast, Rosenau, Sixta *et al.*, 2002; Schult, Hjerde *et al.*, 2002; Strlic, Kolenc *et al.*, 2002; Dupont, 2003; Potthast, Rosenau *et al.*, 2003; Araki, Kataoka *et al.*, 2006; Ass, Belgacem *et al.*, 2006; Ass, Ciacco *et al.*, 2006; Daisuke, Daisuke *et al.*, 2006; Shao, Men *et al.*, 2006; Castellan, Ruggiero *et al.*, 2007; Nayak, Chen *et al.*, 2008) DMF/N₂O₄, NMMNO e DMSO/TBAF (Ramos, Frollini, Koschella *et al.*, 2005; Heinze, Pohl *et al.*, 2007; Köhler e Heinze, 2007) e alguns sais hidratados como LiClO₄ * 3H₂O e LiSCN * 2H₂O. Um dos mais recentes tipos de solvente utilizado para este fim é o chamado líquido iônico (LI) que vem se mostrando um solvente muito promissor, como AMIMCl, BMIMCl e EMIMAc (Wu, Zhang *et al.*, 2004; Gericke, Liebert *et al.*, 2009). A solubilização permite o acesso das espécies reativas a um número maior de grupos funcionais presentes na cadeia celulósica, aumentando a substituição, também a tornando mais homogênea (Figura 9) (Dawsey, 1994).

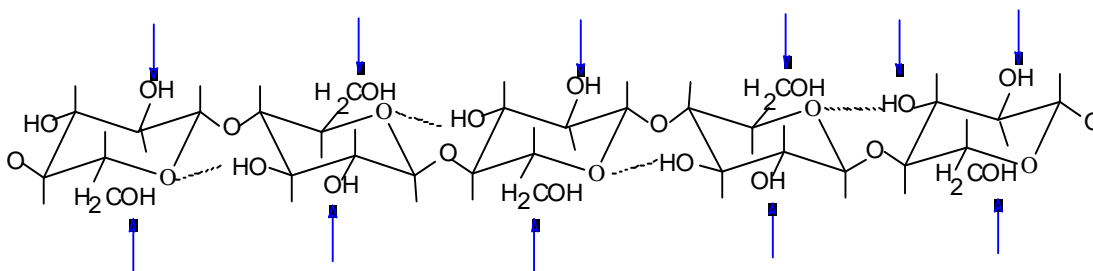


Figura 9: Sistema homogêneo com pontos reacionais acessíveis (Dawsey, 1994).

O sistema de solvente DMAc/LiCl para dissolução da celulose foi desenvolvido inicialmente por McCormick *et al.*, em 1979 (Dawsey e McCormick, 1990). Trata-se de um sistema de solvente não derivatizante e que pouco ou nada degrada a celulose (El-Kafrawy, 1982; McCormick, Callais *et al.*, 1985; Potthast, Rosenau *et al.*, 2003).

Vários mecanismos são propostos para a dissolução da celulose em DMAc/LiCl, conforme esquematizado na figura 10.

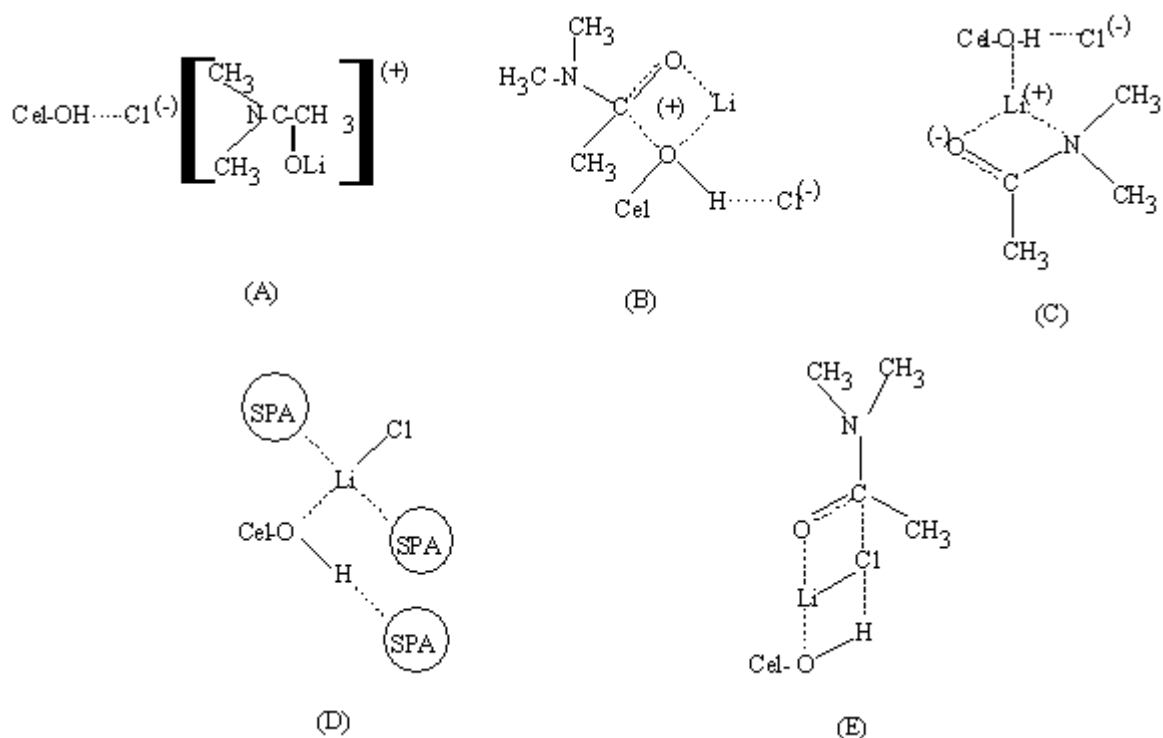


Figura 10: Esquemas propostos para formação de complexos celulose/DMAc/LiCl, sendo SPA = solvente polar aprótico (Dawsey e McCormick, 1990; Petrus, Gray *et al.*, 1995).

No esquema A da figura 10, o Cl^- está associado com o próton hidroxílico da celulose e o macrocátion. O complexo DMAc/LiCl/celulose (esquema B) descreve o Li^+ associado com o oxigênio da carbonila da DMAc e o oxigênio hidroxílico da celulose, deixando o Cl^- livre. De acordo com esquema C, o Li^+ está extensivamente complexado com átomos de oxigênio e nitrogênio da molécula de DMAc, bem como com o átomo de oxigênio da hidroxila celulósica. O esquema E mostra uma estrutura “sanduíche” para o complexo, no qual o LiCl está não dissociado (Dawsey e McCormick, 1990; Dawsey, 1994).

A necessidade de encontrar novos solventes para celulose que sejam de menor custo e menos agressivos para o meio-ambiente é mostrada em estudos recentes (Zhang, Ruan *et al.*, 2002; Zhang, Cai *et al.*, 2005; Zhang, Mao *et al.*, 2005; Jin, Zha *et al.*, 2007) que relatam a dissolução de celulose em meio aquoso NaOH/uréia (Figura 11), NaOH/tiouréia (Figura 11) e NaOH/uréia/tiouréia. A análise por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C) sugere que a distância entre as cadeias aumenta, levando gradativamente a completa dissolução da celulose. Segundo Zhang *et al.*, (Zhang, Cai *et al.*, 2005) o

NaOH cria uma interação do tipo par-iônico favorecendo novas interações intermoleculares entre uréia e celulose, similar ao que ocorre quando se dissolve celulose em DMAc/LiCl (Striegel, 2003). No entanto, estudos mostram que a solução aquosa de NaOH/tiouréia, dissolve mais facilmente a celulose que solução aquosa de NaOH/uréia (Zhang, Ruan *et al.*, 2002)..

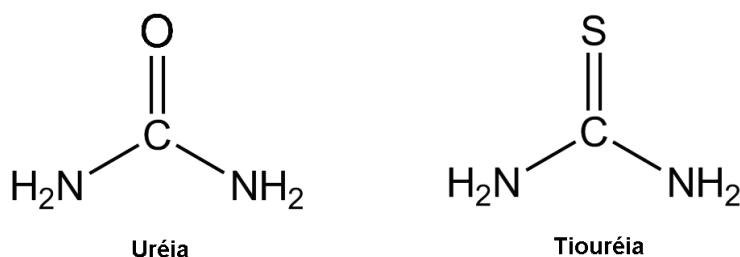


Figura 11: Estrutura de uréia e tiouréia.

O mecanismo de dissolução da celulose em NaOH/tiouréia e NaOH/uréia foi investigado por ^{13}C RMN por Jin (Jin, Zha *et al.*, 2007) que mostra que estes solventes interagem com a cadeia de celulose em solução aquosa e impede que as macromoléculas interajam entre si formando ligações hidrogênio.

2.6. Fontes de Quitosana

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose, sendo um polímero linear compostos por unidades 2-acetamino-2-deoxi- β -D-glicose (~ 95 %) e 2-amino-2-deoxi- β -D-glicose (~ 5 %) ligados através de ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$, tem como função principal manter a estrutura de crustáceos, insetos e alguns fungos. Tem estrutura semelhante a celulose, diferenciando-se pela ausência da hidroxila no carbono dois (Kumar, Bristow *et al.*, 2000).

A quitosana é um derivado obtido da desacetilação de quitina (Figura 12).

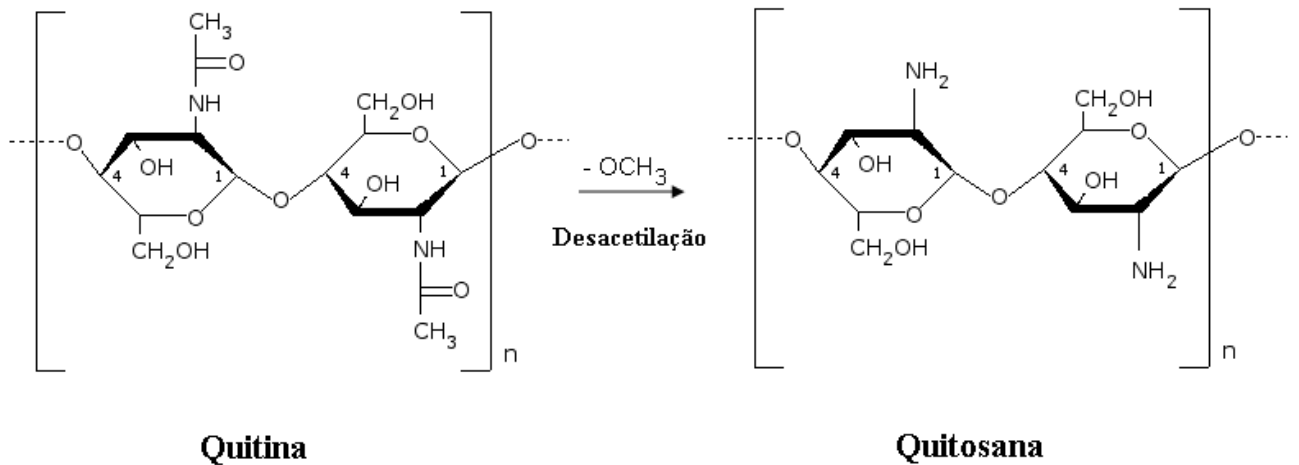


Figura 12: Representação esquemática da obtenção de quitosana a partir da desacetilação da quitina.

A quitina é um polissacarídeo muito encontrado nas partes duras de crustáceos, moluscos, insetos e fungos. A quitosana também é encontrada na natureza, mas em muito menor quantidade que a quitina (Abreu, 2002; Goy, 2002).

A quitina e quitosana são produzidas comercialmente na Índia, Japão, Polônia, Noruega, Austrália e China. O preço da quitosana depende de vários fatores relacionados com as características físico-químicas do material, bem como da aplicação final (Rodrigues, 2003).

A principal utilização comercial da quitosana está relacionada a aplicação em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias alimentícias (laticínios, frigorífico aves, beneficiamento de pescado, processamento de ovos) na recuperação de proteína. O resíduo seco, resultante da precipitação do efluente de quitosana, pode conter 34-72 % de proteína e 36-58 % de gordura, (No e Meyers, 2000). Outra aplicação da quitosana corresponde a remoção de metais pesados (Janegitz, Lourenção *et al.*, 2007), ácidos e corantes (Kimura, Fávere *et al.*, 2000) em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

Há também aplicações para a quitosana na área de biomateriais como: sistema de liberação controlada de fármacos, pele artificial, manufatura de lentes de contato, engenharia de tecidos, membranas artificiais, periodontais, ortopédicas, entre outras (Martins, Melo *et al.*, 2006), como para embalagem de alimentos.

2.7. Estrutura da Quitosana

A quitosana é um polímero linear (aminopolissacarídeo) que pode ser definido como um copolímero de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-acetamida-2-desoxi-D-glicopirranose de composição variável (Abreu, 2002, Goy, 2002). É um material biodegradável, não apresenta riscos ao meio ambiente e tem atividade antimicrobiana (bioatividade) (Muzzarelli, Tarsi *et al.*, 1990; Kumar, Bristow *et al.*, 2000; Desbrieres, 2002; Desbrières, 2002; Muzzarelli e Muzzarelli, 2005). Devido a essa biodegradabilidade e bioatividade, a quitosana é usada em embalagens (Arvanitoyannis, Nakayama *et al.*, 1998; Coma, Martial-Gros *et al.*, 2002; Möller, Grelier *et al.*, 2004). Paralelamente, há um crescente interesse na preparação de quitosana/blenda de polímeros para diferentes aplicações em biomateriais (Molinaro, Leroux *et al.*, 2002; Cheng-Ho, Fang-Yu *et al.*, 2007; Chen, Wang *et al.*, 2008; Tsai e Wang, 2008; Portes, Gardrat *et al.*, 2009; Wan, Lu *et al.*, 2009).

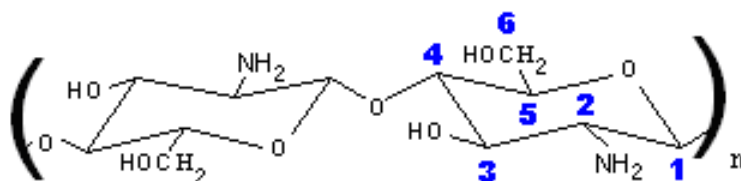


Figura 13: Estrutura da quitosana.

Devido as propriedades de bioatividade e boa resistência mecânica do filme de quitosana, a combinação de quitosana e celulose pode produzir materiais com novas propriedades (Hasegawa, M., Isogai, A. *et al.*, 1992; Hasegawa, Makoto, Isogai, Akira *et al.*, 1992; Isogai e Atalla, 1992; Hasegawa, Isogai *et al.*, 1994; Li, Zhuang *et al.*, 2002; Liu e Bai, 2005).

2.8. Filmes de celulose e quitosana

A mistura de celulose com quitosana já foi investigada (Rogovina, Akopova *et al.*, 2000) e filmes de celulose com quitosana a partir da dissolução em ácido trifluoroacético aparecem nos estudos de Isogai *et al.*, (Isogai e Atalla, 1992) assim como soluções de celulose com quitina utilizando o sistema de solvente DMAc/LiCl foram patenteados por Nud'ga, Petrova *et al.*, (Nud'ga, Petrova *et al.*, 1999).

No presente trabalho, filmes foram preparados a partir de celulose de sisal e quitosana, usando NaOH/tiouréia como sistema de solvente.

2.9. Derivados de celulose

O estudo da modificação química da celulose é de grande interesse devido a abundância deste polímero na natureza. No entanto, para a indústria de celulose competir com aquela que usa matéria prima de natureza fóssil, vários problemas devem ser resolvidos, desde aspectos econômicos até outros que envolvem pesquisa fundamental.

Dentre os aspectos que exigem pesquisa fundamental contínua, pode-se destacar o estudo envolvendo derivatização de celulose em meio homogêneo, a fim de viabilizar a produção de material com características bem definidas e via um método que apresente boa reprodutibilidade.

2.9.1. Reatividade da celulose

A reatividade da celulose é governada tanto pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura química quanto pelas interações físicas existentes entre as cadeias. Conforme mencionado anteriormente, devido as ligações hidrogênio que ocorrem entre as cadeias, estas se agregam formando as microfibrilas, que por sua vez agregam-se formando as fibrilas, as quais se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra. As fibras são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) e de regiões não cristalinas.

A presença de regiões cristalinas e não cristalinas na fibra da celulose determina a acessibilidade dos solventes no espaço entre as cadeias (quando se trata de reação em meio homogêneo, que envolve, portanto, uma primeira etapa de solubilização) e de agentes químicos aos grupos reativos, quando se trata de reação em meio heterogêneo, em que a celulose se encontra suspensa no meio.

Industrialmente, derivados de celulose, como os ésteres, são normalmente obtidos via reação em meio heterogêneo. Neste meio bifásico, em que a macromolécula se encontra suspensa em solução de reagente, a celulose reage lentamente, iniciando pela parte não cristalina, seguida pelos cristalitos. Desta forma, em estágios intermediários de reação, a celulose apresenta substituição em bloco, ou seja, alternância de regiões com alto grau de modificação, próximas a regiões não substituídas. Isto dificulta o controle do processo.

Em meio heterogêneo, as reações ocorrem principalmente na superfície das fibrilas de celulose (Figura 14), enquanto o interior de tais fibrilas é de difícil acesso, devido ao empacotamento existente na matriz polimérica. Portanto, a acessibilidade as hidroxilas reativas da celulose seria dependente do grau de cristalinidade da mesma (Tasker e Badyal, 1994). Dados de microscopia eletrônica, obtidos durante reação de acetilação de celulose, mostram que cristais de celulose são acetilados apenas na superfície: as cadeias deslocam-se da superfície (como um todo, ou parcialmente, dependendo da substituição) conforme são acetiladas, devido a solubilização no meio acetilante, o que leva a uma redução no diâmetro do cristal, enquanto sua dimensão longitudinal permanece constante, ou é levemente reduzida (Sassi e Chanzy, 1995).

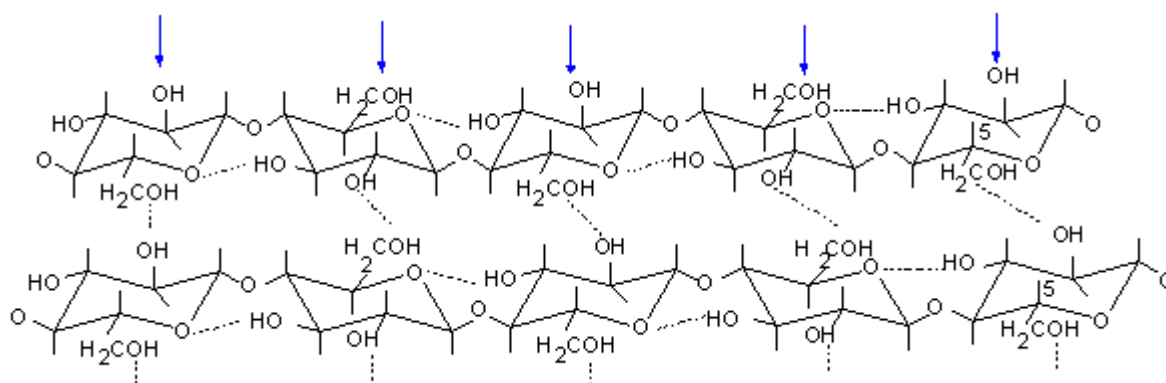


Figura 14: Sistema heterogêneo: pontos reacionais acessíveis (Dawsey e McCormick, 1990; Ramos, 1999).

Além da cristalinidade, outros fatores estruturais parecem influir nos processos de solubilização/derivatização. A celulose possui “microporos” os quais normalmente podem ser identificados como “espaços vazios” (*void spaces*) existentes no interior de microfibrilas e de lamelas. Estes *microporos* parecem controlar a entrada de reagentes (quando se considera reação em meio heterogêneo) ou de solventes (quando previamente se faz a solubilização da celulose, ocorrendo então a reação em meio homogêneo). Estes poros foram observados durante acetilação de celulose de algodão em meio heterogêneo (Tang, 1997) e durante solubilização de celulose de algodão em DMAc/LiCl, com prévia ativação da celulose por água (Pionteck; 1996). El Seoud *et al.*, (El Seoud e Marson, 2000) identificou estes poros também durante processo de solubilização de

celulose de bagaço de cana de açúcar em DMAc/LiCl (sem prévia ativação com água, como feito por Pionteck; 1996).

Para amostras fibrosas, com GP no intervalo de 750-850, a diferença em solubilidade não pode ser discutida em termos somente de massa molar média, forma cristalina ou índice de cristalinidade. Nestas celulosas fibrosas, a ordem existe em domínios com dimensões superiores a 100 nm, sendo que para ocorrer solubilização é necessário inicialmente destruir a “organização a longa distância” (long range order). Para atingir esses domínios, em celulosas fibrosas, a acessibilidade será muito importante, a qual por sua vez está relacionada a *microporosidade*, conforme já mencionado. Torna-se claro, portanto, que a derivatização em meio heterogêneo será influenciada por fatores estruturais, que podem variar dependendo da natureza da celulose, sendo que a combinação desses fatores pode fazer com que a reprodutibilidade não seja facilmente atingida, quando celulosas de diferentes fontes são consideradas, dificultando a utilização de derivados de celulose em escala compatível com a de polímeros sintéticos.

A obtenção de derivados de celulose em meio homogêneo já foi estudada extensivamente (Bianchi, Ciferri *et al.*, 1985; McCormick, Callais *et al.*, 1985; Dawsey e McCormick, 1990; Suzuki, Kurata *et al.*, 1992; Philipp, 1993; Edgar, Arnold *et al.*, 1995; Pionteck, Berger *et al.*, 1996; Kawanishi, Tsunashima *et al.*, 1998; Striegel, 1998; Ciacco, Ramos *et al.*, 1999; Marson e El Seoud, 1999b; Morgenstern e Kammer, 1999; Regiani, Frollini *et al.*, 1999; Ciacco, Ass *et al.*, 2000; El Seoud, Marson *et al.*, 2000; Heinze, Dicke *et al.*, 2000; Tosh, Saikia *et al.*, 2000; Ass e Frollini, 2001; Heinze e Liebert, 2001; Ramos, Frollini *et al.*, 2001; Ramos, Ciacco *et al.*, 2002; Ciacco, 2003; Ciacco, Liebert *et al.*, 2003; Morgado, 2003; Ass, 2004; Ass, Frollini *et al.*, 2004; Ciacco, Ass *et al.*, 2004; Ramos, Assaf *et al.*, 2005; Ass, Belgacem *et al.*, 2006; Ass, Ciacco *et al.*, 2006; Heinze, Pohl *et al.*, 2007; Ciacco, Ass *et al.*, 2008; Volkert e Wagenknecht, 2008). Neste meio, a celulose é solubilizada e, em seguida, o reagente é adicionado.

Neste sentido, é imprescindível que se desenvolva pesquisa sistemática que permita a introdução de processos de derivatização de celulose em meio homogêneo, mesmo que em princípio a produção seja em pequena escala, para atingir nichos específicos do mercado, em que a aplicação requirite propriedades que são alcançadas quando ocorre substituição uniforme ao longo da

macromolécula, o que por sua vez é possível quando ocorre a solubilização das fibras celulósicas, permitindo o acesso das espécies reativas a todos os grupos funcionais presentes nas cadeias.

No presente trabalho, foram preparados ésteres de celulose de sisal em meio homogêneo, considerando DMAc/LiCl como sistema de solvente.

2.9.2. Ésteres de celulose

Os ésteres de celulose de ácidos orgânicos foram os pioneiros na química de celulose e são os derivados de celulose com maior aplicação atualmente. É interessante converter celulose em ésteres de celulose por dois motivos: não é possível processar a celulose no estado fundido, pois esta se decompõe antes da temperatura de fusão; a celulose não é solúvel em água e na maioria dos solventes convencionais. Alguns ésteres de celulose podem ser fundidos e solubilizados mais facilmente (Kosaka, 2007).

Pode-se reagir a celulose com anidridos (Figura 15) e cloretos de acila para obter ésteres de celulose. O éster orgânico mais importante é o acetato de celulose que apresenta uma gama enorme de aplicações na indústria com base de vernizes, plásticos, filmes, fibras têxtil, filtro para cigarro, filmes fotográficos e revestimentos (Edgar, Buchanan *et al.*, 2001; Barud, De Araujo Junior *et al.*, 2008). As propriedades dos acetatos mudam de acordo com o grau de substituição dos grupos hidroxila da celulose pelos grupos acetato e a uniformidade desta substituição (Dicke, Rahn *et al.*, 2001).

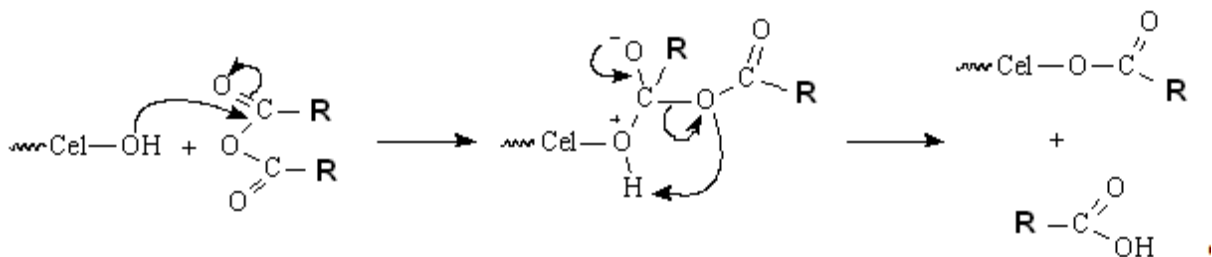


Figura 15: Reação esquemática de celulose com anidrido de ácido carboxílico, sendo R o grupo metila.

A figura 15 mostra uma reação esquemática de celulose com anidrido, em que R, no presente trabalho representa um grupo metila (anidrido acético).

2.9.3. Filmes de acetato de celulose.

Acetatos de celulose são amplamente utilizados na produção de filmes para revestimentos de embalagens que apresentam ótima capacidade de polimento, estabilidade UV, resistência ao amarelecimento, resistência á fissuras e boa dispersão de pigmentos, também são muito utilizados como membranas porosas (Filho, Da Cruz *et al.*, 2000; Filho, Toledo *et al.*, 2009; Mohammadi e Saljoughi, 2009). Dentre os ésteres de celulose mais utilizados como filmes finos de revestimento, está o acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose e butirato acetato de celulose (Edgar, 2001).

Estudos anteriores (Ramos, Assaf *et al.*, 2005; Ass, Ciacco *et al.*, 2006) mostram que a dissolução de celulose em DMAc/LiCl normalmente leva a agregação das cadeias deste polímero. Deve-se destacar que isto normalmente acontece em soluções de polímeros que apresentam grupos polares, como a celulose.

Isto representa um problema, quando se pretende analisar a celulose em solução (por exemplo, via espalhamento de luz, cromatografia de exclusão por tamanho), assim como quando se pretende funcionalizar a celulose em meio homogêneo, usando este sistema de solvente, pois as cadeias agregadas dificultam o acesso do reagente. No entanto, pode-se usar este fato de forma benéfica, usando-se estas estruturas supramoleculares formadas pelas cadeias de celulose neste meio como reforço de matrizes (acetato de celulose), em filmes preparados a partir de dissolução mista (acetato de celulose/celulose) em DMAc/LiCl.

Neste trabalho, foram preparados filmes de acetato de celulose de sisal com ou sem reforço de celulose de sisal, a partir de soluções preparadas em DMAc/LiCl. Estes últimos foram chamados de biocompósitos, partindo-se do pressuposto que os agregados de cadeias de celulose atuam como reforço da matriz (acetato de celulose).

3- Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Preparação e caracterização de filmes de celulose de sisal, quitosana e celulose de sisal/quitosana a partir de solução NaOH_{aq} /tiouréia.
- Preparação e caracterização de acetatos de celulose de sisal em meio homogêneo utilizando DMAc/LiCl como sistema de solvente.
- Preparação e caracterização de filmes de acetato de celulose a partir de solubilização em DMAc/LiCl, com e sem reforço de celulose de sisal.

4. Formas de Análises

4.1. Análises e Caracterizações de quitosana, celulose e derivados de celulose.

4.1.1 Viscosimetria.

4.1.1.1 Grau de polimerização (GP) e massa molar média viscosimétrica (M_{vis}) da celulose.

O grau de polimerização médio para a celulose pode ser calculado a partir de valores da $[\eta]$ com auxílio da fórmula proposta por Inmergut, Schurz e Mark (Viscosity of pulp (capillarity viscosimeter method), 1990). A viscosidade intrínseca reflete as propriedades da macromolécula individual, ou seja, reflete as propriedades de uma única molécula em solução.

$$[\eta] = K(\overline{M})^a \quad [1]$$

sendo:

$$K = 13,13 \times 10^{-3} \text{ (Polymer Handbook);}$$

$$a = 0,905;$$

$$\overline{M} = \overline{GP} \times 162 \quad [2]$$

tem-se então:

$$\overline{GP}^{0,905} = 0,75[\eta] \quad [3]$$

Para realizar a análise um volume conhecido da solução é introduzido no viscosímetro e bombeado até o bulbo, de onde flui através do capilar, sob ação da gravidade.

A pressão (P) que produz o fluxo é dada por:

$$p = \rho_0 g h \quad [4]$$

Sendo:

ρ_0 = densidade do líquido;

g = aceleração da gravidade;

h = diferença da altura entre as duas extremidades, considerando-se o volume ocupado pelo líquido.

Segundo a lei de Poiseuille, a viscosidade do líquido (η) pode ser obtida por:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot t \cdot p}{8 \cdot V \cdot l} \quad [5]$$

Sendo:

$\eta = \text{dyn/s cm}^{-2} = \text{Poise};$

t = tempo necessário para o líquido percorrer a distância entre o bulbo e o capilar;

p = pressão (dyn/s cm^{-2});

V = volume do bulbo;

l = altura do capilar (cm);

r = raio do capilar (cm).

Substituindo [4] em [5]:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho_0 \cdot g \cdot h \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad [6]$$

Agrupando-se os termos que são típicos do viscosímetro, assim com as constantes, tem-se que:

$$\eta = A' \cdot \rho_0 \cdot h \cdot t \quad [7]$$

Normalmente, o interesse reside na viscosidade relativa (η_{rel}), e não na viscosidade absoluta (η). A viscosidade relativa pode ser obtida dividindo-se η pela viscosidade do solvente

$$(\eta_0): \eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad [8]$$

Considerando-se como ρ_0 a densidade do solvente, a densidade da solução, aplicando-se as equações [7] e [8], chega-se a:

$$\eta_{rel} = \frac{A' h \rho t_s}{A' h \rho_0 t_0} = \frac{\rho t_s}{\rho t_0} \quad [9]$$

Sendo t_s e t_0 os tempos necessários para a solução e o solvente, respectivamente, percorressem as distâncias entre o bulbo e o capilar. Se a solução é diluída ($\eta_{rel} \sim 1,2 - 1,5$), pode-se considerar que $\rho = \rho_0$, chegando-se então a:

$$\eta_{rel} = \frac{t_s}{t_0} \quad [10]$$

Para soluções muito diluídas, $t_s \sim t_0$, sendo que neste caso é mais conveniente se considerar a viscosidade específica,

$$\eta_{sp}: \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad [11]$$

Para a celulose relaciona-se viscosidade específica de uma solução de celulose em CUEM e, desta medida pode-se calcular a massa molar e conseqüentemente o grau de polimerização médio (GP).

O GP (relação entre massa molar média obtida a partir dos dados de viscosidade e a massa molar da unidade glicosídica) esta relacionado com a viscosidade intrínseca $[\eta]$. Sendo:

Viscosidade específica, η_{sp} , adimensional:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad [12]$$

Viscosidade relativa η_{rel} , adimensional:

$$\eta_{rel} = \frac{t_s (\text{tempo de escoamento da solução})}{t_0 (\text{tempo de escoamento do solvente})} \quad [13]$$

Temos que:

$$\eta_{sp} = \frac{ts - t_0}{t_0} \quad [14]$$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é calculada a partir da η_{sp} e da constante C pela fórmula empírica de Martin.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad [15]$$

$$\log \frac{\eta_{sp}}{C} = \log[\eta] + K[\eta]C \quad [16]$$

$$\log sp = [\eta]C = e^{K[\eta]C} \quad [17]$$

Sendo:

$\frac{\eta_{sp}}{C}$ a viscosidade reduzida (dL/g);

$[\eta]$ a viscosidade intrínseca (dL/g);

K a constante de Huggins e C a concentração da solução.

4.1.1.2. Viscosidade intrínseca da quitosana.

A viscosidade da quitosana é calculada em função da viscosidade intrínseca de uma solução ácida de quitosana e sua concentração, em que se aplica a relação de Huggins (Abreu, 2002; Goy, 2002) (equação 15):

Assim, a viscosidade intrínseca é determinada pela extrapolação a diluição infinita da curva de viscosidade reduzida e a concentração (eq. 18).

$$[\eta] = K' M M^a \quad [18]$$

Sendo:

K' é a constante para um dado solvente e temperatura e a depende do grau de acetilação da quitosana que é determinado por ^1H RMN (Rinaudo, Milas *et al.*, 1993).

4.1.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H)

4.1.2.1. Determinação do Grau de Acetilação da quitosana.

A partir do espectro de RMN¹H da quitosana é possível determinar o grau médio de acetilação (\overline{GA}) da amostra, calculando a razão entre as áreas dos prótons metílicos do grupo acetamida (A_{CH_3} , em $\delta = 2,00$ ppm) e do próton ligado ao carbono 2 do anel da glicosamina (A_{H_2} , em $\delta = 3,12$ ppm) (Goy, 2002):

$$\% \overline{GA} = \left(\frac{A_{CH_3}}{3} \div A_{H_2} \right) \times 100 \quad [19]$$

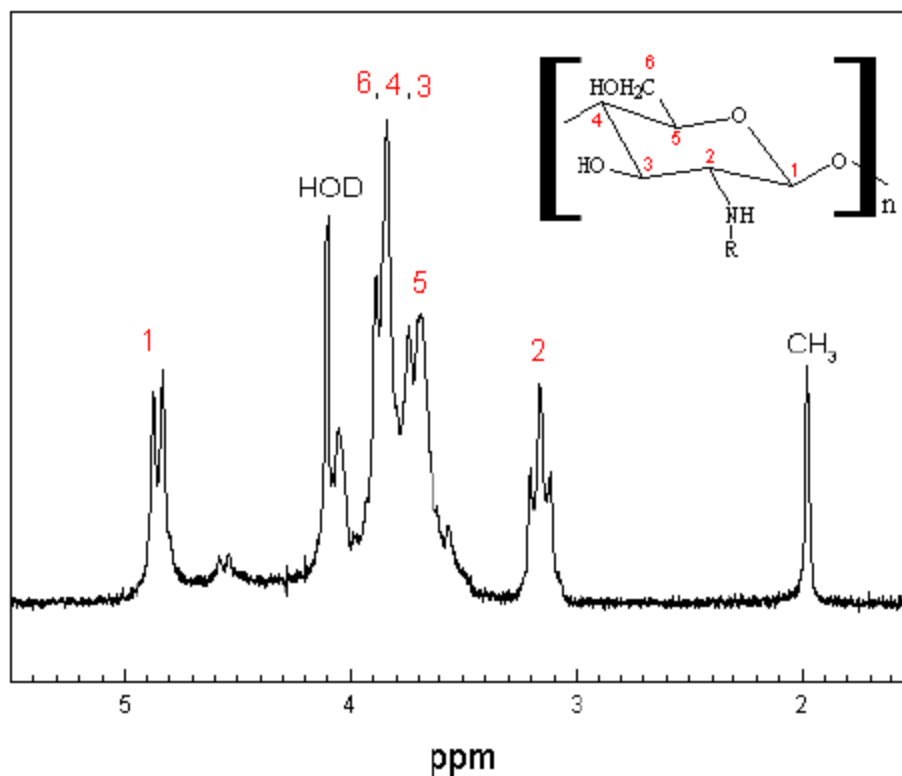


Figura 16: Espectro de RMN característico de quitosana em que R = H.

De posse do valor de grau de acetilação, encontrado pelo espectro de RMN e a equação 19, e o valor da viscosidade da quitosana pode-se substituir os parâmetros $[\eta]$, K' e a da equação 18 e obter a massa molar média da quitosana.

4.1.2.2. Determinação do Grau de Substituição dos acetatos de celulose de sisal.

O grau de substituição (GS), dos acetatos de celulose de sisal obtidos através da reação com anidridos de ácidos pode ser determinado por análise de ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN).

Para o acetato de celulose o valor de GS é calculado pela relação das integrais dos picos relativos a ressonância dos prótons do grupo alquila (1,7 a 2,5 ppm) e a dos prótons dos anéis de glicose (2,7 a 5,5 ppm) (Figura 17).

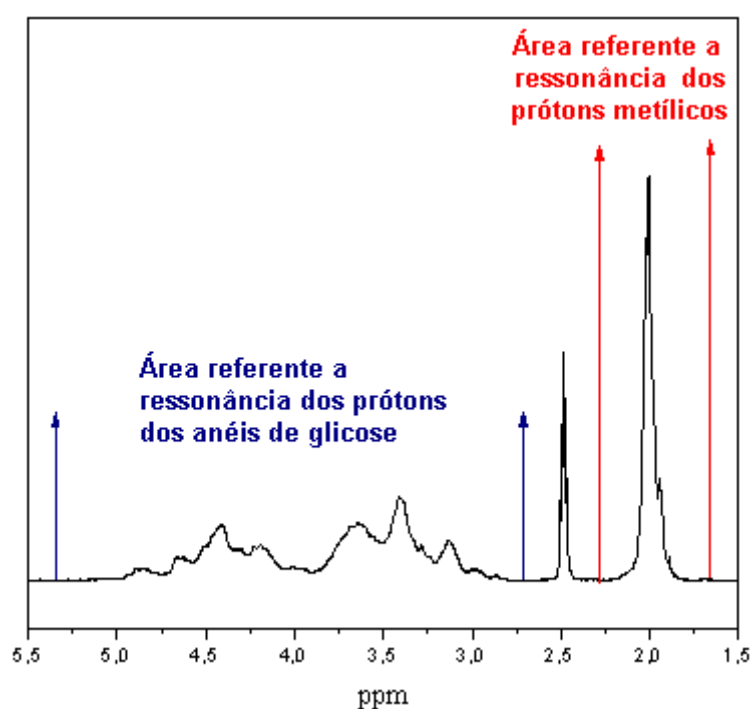


Figura 17: Espectro de H-RMN característico de acetato de celulose, com as áreas de integração para cálculo do grau de substituição delimitado.

Através da área correspondente a ressonância dos sete prótons presentes na estrutura de cada anel de glicose, encontra-se o valor correspondente a ressonância de 1 próton. Para um GS igual a 3, encontra-se a área esperada considerando-se a ressonância de 9 prótons. A área encontrada para a ressonância dos prótons metílicos é relacionada com a área esperada, obtendo-se o valor de GS.

4.1.3. Determinação do teor de α -celulose

A fração de amostra insolúvel em solução de NaOH 17,5% corresponde a celulose isenta de hemicelulose, a chamada α -celulose (D'almeida, 1988;

Sjöstrom, 1993). O teor de α -celulose se é calculado pela diferença de massa, antes e depois do tratamento da amostra com solução de NaOH 17,5% (Equação 20).

$$\% \alpha - celulose = \frac{massa_{\alpha-celulose} \cdot 100}{massa_{celulose}} \quad [20]$$

4.1.4. Difração de raios-X

O índice de cristalinidade de um polímero expressa a relação entre as parte cristalina e não cristalinas do material e pode ser avaliado por difração de raios-X.

O índice de cristalinidade é calculado pela equação 21 (Buschle-Diller e Zeronian, 1992), em que o grau de cristalinidade é dado pela relação entre a intensidade do pico de máxima difração, $I_{máx}$ ($2\theta \approx 23^\circ$), e o valor da mínima difração, $I_{mín}$:

$$I_C = 1 - \frac{I_{mín}}{I_{máx}} \quad [21].$$

A figura 18 mostra difratograma típico da celulose I com difrações em 2θ : 23° (plano 002), 17° (plano 101) e 15° (plano 101), difrações corresponde a celulose II em $2\theta \approx 20^\circ$ (plano 101), $2\theta \approx 22^\circ$ (plano 002) e em $2\theta \approx 13^\circ$ (plano 101).

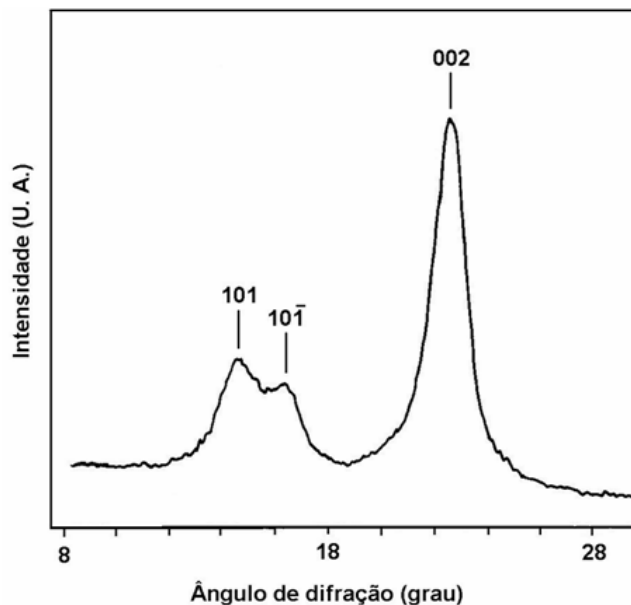


Figura 18: Difratograma de raios-X típico de celulose I.

Para a determinação da cristalinidade da quitosana utiliza-se a equação 21, porém, o difratograma típico a quitosana apresenta difrações em 2θ : 20° e 10° (plano 110).

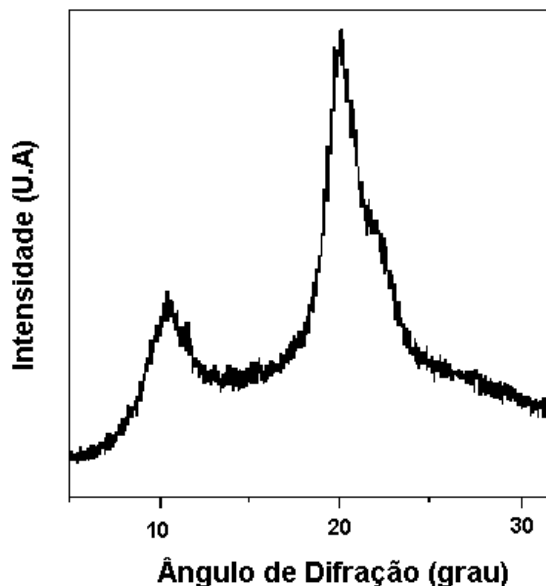


Figura 19: Difratograma da quitosana.

A figura 19 apresenta um difratograma típico de quitosana com máximo de intensidade em aproximadamente 20° e mínimo em aproximadamente 10° .

4.1.5. Avaliação da estrutura supramolecular por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por microscopia eletrônica de varredura é possível avaliar se ocorrem mudanças na superfície, comprimento e espessuras da fibra de celulose de sisal antes e depois da mercerização, como também, avaliar a superfície e um corte transversal dos filmes de celulose, quitosana, celulose com quitosana e filmes de acetato de celulose com e sem reforço de celulose (Zhang, Guo *et al.*, 2002; Lu, Weng *et al.*, 2006).

4.1.6 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Pode-se utilizar a Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) na determinação da massa molar ponderal média (\overline{M}_w) de polímeros.

Esta técnica consiste de uma fase estacionária sólida e porosa ou um gel que separa as moléculas (em solução) de acordo com seus tamanhos. Sabe-se que as

moléculas de polímeros, na sua grande maioria, apresentam uma variação de comprimentos de cadeias, assim, as medidas experimentais de massa molar sempre fornecem um valor de massa molar médio.

Utilizando a técnica de SEC é possível obter dois valores médios importantes, são eles:

- massa molar numérica média (\overline{M}_n), que corresponde ao número de moléculas que tem uma mesma massa molar,
- massa molar ponderal média (\overline{M}_w), correspondente a massa das moléculas de determinado tamanho e depende do número e da massa molar das moléculas presentes na solução do polímero (Billmeyer, 1984).

A razão $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ indica a distribuição com que diferentes massas molares estão presentes em uma amostra de determinado polímero. Esta razão é chamada de polidispersividade do polímero.

Polímeros constituídos por moléculas de mesma massa molar apresentam $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ ou $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1$, neste caso a amostra é chamada de homo ou monodispersa. A maioria dos polímeros apresenta cadeias moleculares com variação de comprimento, sendo \overline{M}_w maior que \overline{M}_n , neste caso a amostra é considerada polidispersa (Billmeyer, 1984; Nicholson, 1994).

Na técnica de SEC uma coluna de separação preenchida por polímeros entrecruzados ou um sólido poroso é tratado com solvente até o seu inchaço. A solução diluída, do polímero a ser analisado, é injetada na coluna e as moléculas menores do polímero (menor massa molar) penetram nos poros fazendo assim um caminho maior e sendo eluídas por último. As moléculas maiores, que não conseguem entrar nos poros são eluídas primeiro assim acontece a separação de substâncias polidispersas em frações monodispersas de diferentes massas molares (Yau, Kirkland *et al.*, 1979; Elias, 1984; Handley, 1993). A Figura 20 apresenta um esquema simplificado do processo de separação.

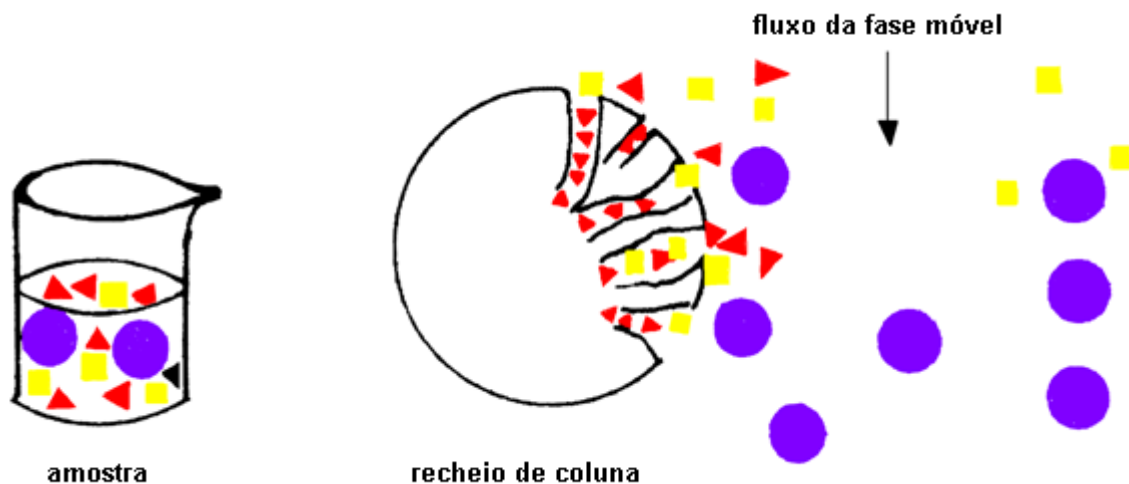


Figura 20: Representação esquemática da separação das moléculas de diferentes tamanhos por cromatografia de exclusão por tamanho (Pimenta, 1995).

Nas análises de SEC os resultados obtidos são dados como uma função do volume de retenção para cada concentração de diferente tamanho de molécula que é separada, obtendo-se assim uma curva de distribuição de tamanho molecular. É necessária a construção de uma curva de calibração que relacione o volume de retenção com a massa da amostra, para isso é essencial o conhecimento das condições experimentais como coluna, temperatura, solvente, velocidade de eluição. A coluna deve ser recalibrada sempre que algum parâmetro for mudado (Polito, Koyama *et al.*, 1997).

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para caracterizar os ésteres de celulose, assim como para se avaliar tendências frente aos processos de associação e/ou agregação destes ésteres.

4.1. 7. Análise Térmica

Análises de polímeros por métodos térmicos podem fornecer informações sobre transição de fases e estabilidade térmica.

4.1.7.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial permite avaliar temperaturas de transições importantes como a temperatura de transição vítrea (T_g).

Observando a curva de DSC de uma amostra de polímero é possível determinar a transição vítrea (T_g) da amostra por uma alteração na linha base.

A transição vítrea é o fenômeno em que, em um dado intervalo de temperatura, o polímero passa de um estado mais ordenado (mais rígido) para um estado menos ordenado (mais flexível) em que os segmentos do polímero têm maior mobilidade. Na celulose, a presença de ligações hidrogênio intermoleculares dificulta muito o movimento rotacional de ligações químicas presentes nos segmentos, ocorrendo assim a decomposição antes da transição vítrea.

4.1.7.2. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica fornece informações sobre a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, que podem significar a dessorção e a absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição desta amostra. Cada composto apresenta uma curva termogravimétrica característica que representa a sequência de reações físico-químicas que ocorrem em um intervalo de temperatura definido. Essas variações de massa são resultantes da formação e/ou ruptura de ligações químicas, a elevadas temperaturas, que levam a liberação de produtos voláteis (Hatakeyama, 1994; Willard, 1974).

Nas curvas TG relaciona-se a porcentagem de massa com a temperatura. No caso da celulose e seus derivados, análises de TG fornecem informações de temperatura de decomposição e/ou degradação das cadeias.

Neste trabalho as técnicas de DSC e TG foram utilizadas em conjunto, sendo uma complementar a outra.

4.1.7.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) também corresponde a uma análise térmica, porém, para ser aplicada é preciso um corpo de prova, por isso, foi utilizada somente na caracterização dos filmes neste trabalho.

Esta análise correlaciona a estrutura e propriedades de sólidos e líquidos viscoelásticos (Machado, Maia *et al.*, 2004), que no caso dos polímeros, são materiais que apresentam, em condições deformacionais, tanto componentes elásticos como plásticos por meio de seus módulos dinâmicos de elasticidade e de amortecimento, e estas variações nestes parâmetros podem ser estudadas em função da temperatura e da frequência.

Este método é muito utilizado para detectar mudanças na mobilidade de segmentos da cadeia macromolecular (T_g) e na investigação da estrutura de fase e morfologia.

Uma deformação ocorre fora de fase com a tensão aplicada quando uma outra tensão senoidal também é aplicada. Este tempo de diferença é o tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares provenientes do fenômeno de relaxação da cadeia polimérica, segmentos de cadeias poliméricas, grupos laterais ou parte deles. Assim, a resposta a deformação se apresentará fora de fase com relação a solicitação aplicada (Craver, 1982).

No intuito de facilitar a análise do comportamento uma conveniente separação das respostas é apresentada como:

- E' (módulo de armazenamento), uma componente completamente em fase,
- E'' (módulo de perda), outra componente fora de fase.

Sendo:

- Módulo de armazenamento corresponde a resposta elástica que corresponde a energia completamente recuperável,
- Módulo de perda corresponde a resposta viscosa correspondente a energia perdida através de movimentos internos (Kroschwitz, 1990).

Aplicando a relação E''/E' se tem o amortecimento ou ângulo de perda ($\tan \delta$) que é adimensional e igual a razão entre a energia perdida (dissipada como calor) e a energia armazenada por ciclo.

Propriedades dinâmico-mecânicas de materiais poliméricos apresentam sensibilidade a variação da temperatura. Na região da temperatura de transição vítrea (T_g), (Murayama, 1982; Biliaderis, Lazaridou *et al.*, 1999), o máximo de dissipação de calor por deformação unitária ocorre a uma temperatura em que o módulo de perda (E'') é máximo, a 1 Hz de frequência. Nesta mesma região de transição vítrea, o ângulo de perda ($\tan \delta$) apresenta um alto valor correspondente ao início dos movimentos de segmentos de cadeias. Em polímeros, como a celulose, não se observa a transição vítrea, pois sua decomposição acontece antes desse evento devido a ligações hidrogênio intermoleculares que dificultam a mobilidade dos segmentos das cadeias. Um maior grau de imobilização (rígido) pode armazenar

mais energia para uma dada deformação, que um segmento mais livre para se movimentar.

4.2. Filmes de quitosana, celulose e derivados de celulose.

4.2.1. Medida do ângulo de contato

A análise de medida de ângulo de contato consiste em depositar uma gota de água destilada em uma superfície e avaliar a interação entre sólidos e líquidos pelo ângulo de contato θ que se forma entre um líquido e a superfície sólida analisada.

O ângulo de contato pode ser relacionado a energias de superfície, γ 's, considerando as três interfaces, através da equação de Young (Tze e Gardner, 2001; Buschle-Diller, Inglesby *et al.*, 2005):

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad [21]$$

Sendo:

γ_{sv} : relacionado a interface sólido-vapor;

γ_{sl} : relacionado a interface sólido-líquido e

γ_{lv} : tensão de superfície do líquido (Figura 21).

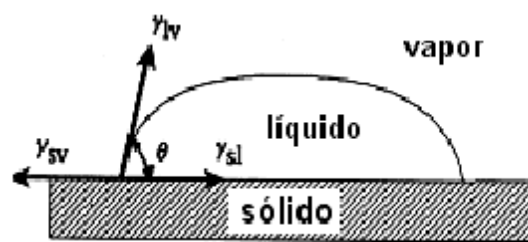


Figura 21: Ângulo de contato como medida de “molhabilidade” de um sólido por um líquido.

Quando:

- $0^\circ < \theta < 90^\circ$, o líquido “molha” a superfície sólida, mas não completamente;
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$, o líquido não “molha” a superfície sólida, o que é favorecido por líquidos de alta tensão superficial em sólidos de baixa energia de superfície.

Assim, através do ângulo θ medido, e do conhecimento de propriedades do líquido utilizado (normalmente água), se tem informações sobre propriedades da superfície sólida.

4.2.2. Ensaio de Tração

O Ensaio de Tração é uma maneira simples e rápida para avaliar as propriedades mecânicas de materiais.

Em uma análise de tração de um material o formato da curva de Alongamento versus Resistência a Tração fornece informações importantes a respeito do comportamento da amostra.

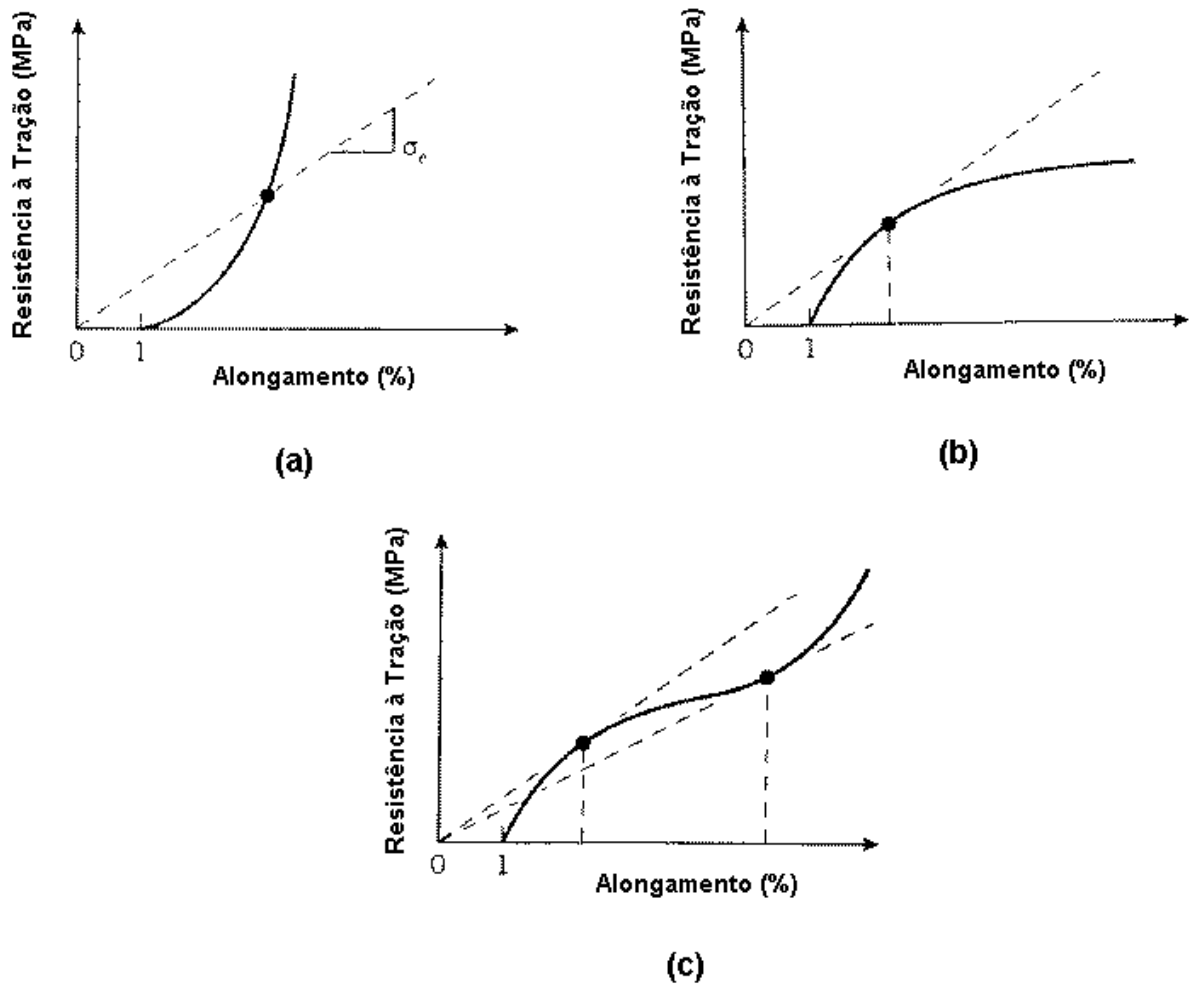


Figura 22: Curvas de Alongamento versus Resistência a Tração sendo (a) curva sem tangente de um material que rompe sem deformação, (b) curva com uma tangente de material que apresenta “empescoçoamento” e (c) curva com duas tangentes de material que apresenta “empescoçoamento” e alongamento (Roylance, 2001).

O gráfico (a) da figura 22 representa uma curva ascendente, sem tangente, que é uma curva típica de material que se rompe sem deformação. No gráfico (b) uma curva descendente côncava, com uma tangente, corresponde a um material que apresenta o chamado “empescoçamento” (necking) que é um afinamento, ou seja, a amostra flui em uma única posição com a resistência diminuindo, conduzindo eventualmente a falha. Para curvas sigmoidal do gráfico (c) da figura 22 temos duas tangentes onde a primeira tangente representa um “empescoçamento” do material que implique por sua vez em uma distribuição não uniforme da tensão ao longo do comprimento do calibre da amostra. O material na posição do “empescoçamento” estica e propaga esse pescoço o que é chamado de “drawing”. Somente o material dentro dos ombros do “pescoço” é esticado durante a propagação e esse evento pode ser constatado na curva a partir da segunda tangente da curva. O material dentro da região do “pescoço” alonga até que eventualmente a fratura ocorra (Roylance, 2001).

Para polímeros, em geral, ocorre a situação observada no gráfico e na foto (c) da figura 22, no entanto alguns polímeros fraturam antes do alongamento do “pescoço”.

Embora dispositivos convencionais de testes físicos, como o utilizado na obtenção dos gráficos da figura 22, possam ser utilizados na análise de filmes finos, os dados são de difícil obtenção e a precisão dos resultados é duvidosa, já que a tensão aplicada por esse tipo de aparelho provoca a ruptura do material antes mesmo de ser possível avaliar o seu desempenho (Foreman, 1997). Neste caso, um aparelho DMA é mais adequado para o ensaio de tração de filmes finos.

4.2.3. Relaxometria de RMN

Em termos de mecânica clássica, quando alinhada a magnetização resultante de (M_0) com plano xy (figura 23), é necessário fazer M_0 voltar ao eixo z . Esse processo de volta é chamado de “relaxação”.

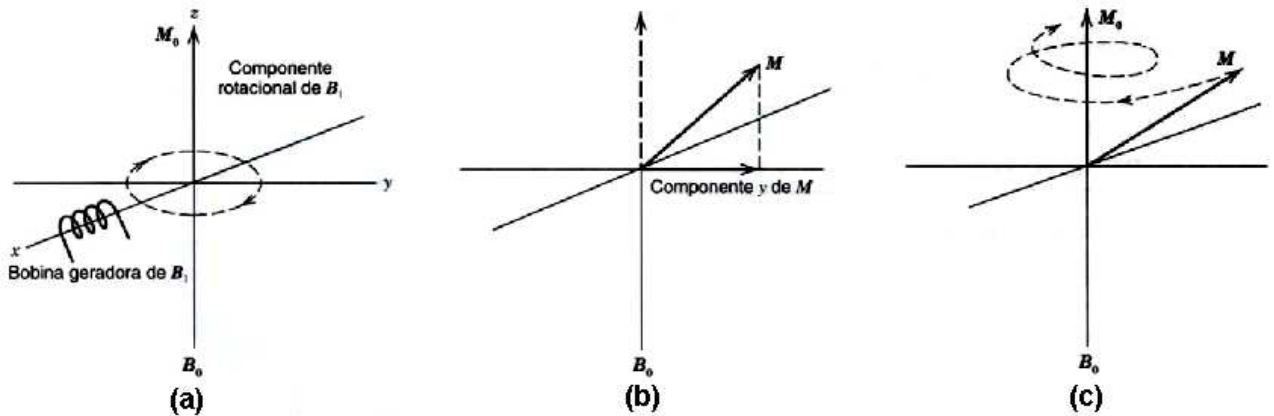


Figura 23: (a) e (b) O Oscilador gera o componente rotacional do campo magnético aplicado B_1 . A magnetização resultante M_0 é empurrada para M , que sofre precessão em torno do eixo z , gerando um componente da magnetização no plano horizontal. (c) A Relaxação longitudinal de M e M_0 segue uma espiral decrescente. A relaxação transversal T_2 (fora de fase em relação a M) foi omitida. As coordenadas cartesianas estão fixas. (Silverstein e Webster, 2000).

Existem dois processos de “relaxação”. O processo da relaxação longitudinal, ou processo spin-rede, caracterizado pela constante de tempo T_1 , envolve a transferência de energia do núcleo que está no maior estado de energia (excitado) para as moléculas mais próximas que vibram nas frequências apropriadas. A figura 24 mostra a perda do componente xy pelo processo T_1 quando a magnetização resultante retorna progressivamente ao eixo z em uma espiral decrescente (Silverstein e Webster, 2000).

A relaxação transversa, ou relaxação spin-spin, é caracterizada pela constante de tempo T_2 e envolve transferência de um núcleo para o outro, tendo com resultado o espalhamento (defasagem), que causa perda de sinal e alargamento do sinal de absorção (figura 24) e é devido, em grande parte, a não homogeneidade do campo magnético (Silverstein e Webster, 2000).

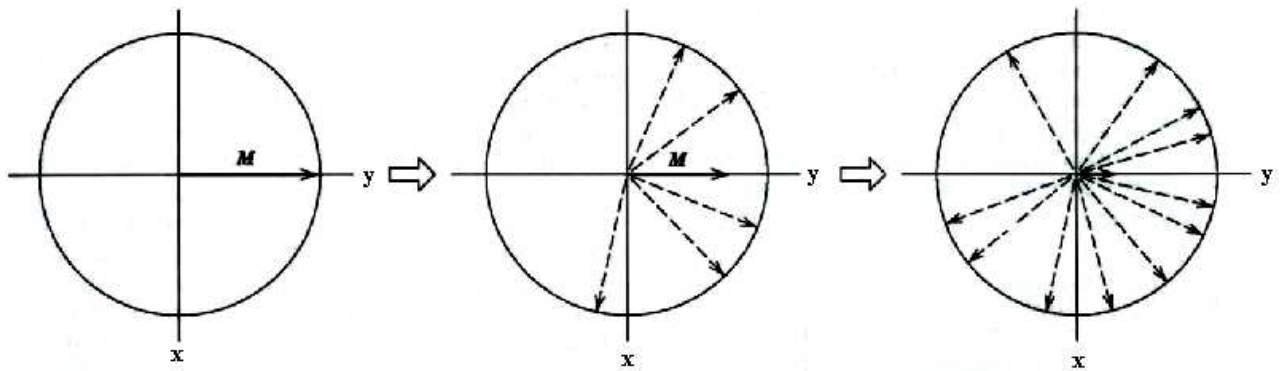


Figura 24: Relaxação T_2 no plano xy de um sistema de coordenadas giratórias (Silverstein e Webster, 2000).

A seqüência de Carr, Purcell, Meiboom and Gill (CPMG) permite a caracterização de prótons do material pelo tempo de relaxação spin-spin T_2 aplicando um pulso inicial de radiofrequência em tempo suficiente para colocar os prótons em um plano perpendicular ao campo de magnético estático (pulso em 90°).

Inicialmente, os prótons se orientam em uníssono, produzindo um grande sinal, mas rapidamente sofrem defasagem devido a não homogeneidade. Outro pulso é aplicado, longo o suficiente para inverter a orientação de precessão (pulso de 180°) fazendo os prótons ficarem em fase novamente após um curto período. Estando em fase, os prótons produzem um outro sinal forte chamado de eco. Rapidamente, novamente sofrem defasagem, mas podem entrar em fase novamente com a aplicação de outro pulso de 180° .

Esse processo é repetido muitas vezes, durante a medição da amplitude de cada eco. Esta amplitude diminui com o tempo devido ao mecanismos de relaxação molecular. Uma medida deste tipo normalmente pode conter muitas centenas de ecos, enquanto o tempo entre cada eco (o espaçamento de eco) é da ordem de 1 ms ou menos (Schlumberger, 2009).

Um espaçamento de ecos de 30 ms é necessário para distinguir os valores mais longos de T_2 atribuídos a parte líquida do material. Normalmente, com a seqüência CPMG, a amplitude do pulso detectado é dada por:

$$M(t) = \sum_i k_i \exp^{-t/T_{2i}} \quad [22]$$

Sendo :

T_{2i} = tempo de relaxação spin-spin;

k_i = massa do i -ésimo componente do decaimento.

Erros na obtenção dos dados T_{2i} são relatados em valores nominais dentro de 2%. Perfis multiexponenciais obtidos por essa seqüência que corresponde a uma soma dos elementos exponenciais devem ser decompostas em suas diferentes contribuições.

O resultado do cálculo é um espectro de relaxometria relacionando intensidade versus tempo de relaxação.

5. Materiais e Métodos

A celulose utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida pela empresa Lwarcell - Lençóis Paulista, SP.

A quitosana utilizada neste trabalho é denominada Quitosana 244, e foi adquirida de France Chitine (Marseille, França).

Foram utilizados anidrido acético, ácido acético, acetato de sódio e LiCl da marca Synth, DMAc (Vetec), NaOH e metanol (Qhemis), tiouréia (Acrôs Organics), cuproetileno diamina (Qeel).

5.1. Tratamento da celulose.

5.1.1. Mercerização

Consiste em suspender a celulose em solução aquosa de NaOH (D'almeida, 1988; Sjöstrom, 1993). Para um volume de 500 mL de hidróxido de sódio 20 % em massa, adicionou-se 10 g de celulose de sisal sob agitação mecânica durante o período de 1 h. A mercerização foi realizada a uma temperatura de 0 °C a fim de minimizar a degradação da macromolécula. O sólido então foi filtrado e lavado com água destilada até eliminar todo o resíduo alcalino, ou seja, pH da água de lavagem igual ao da água de partida. Após este processo, a celulose foi seca em estufa de circulação de ar a 100 °C, até massa constante.

5.2. Caracterização da celulose

As análises e caracterizações da celulose foram feitas com a celulose mercerizada e não mercerizada.

5.2.1. Grau de polimerização (GP) e massa molar média viscosimétrica (M_{vis})

Foram feitas três determinações do tempo de escoamento utilizando um capilar viscosimétrico tipo Ostwald, modelo Cannon Fenske 150 (Shop Lab) a 25 °C. Foi medido tempo de escoamento (cinco vezes para cada amostra, em duplicata) para água, para solução de cuproetileno diamina (50 % em volume) e para solução de celulose.

A solução de celulose foi preparada em um erlenmeyer em que se misturou 25,0 mL de cuproetileno diamina com 25,0 mL de água e 0,2 g de celulose, obtendo-se assim, após agitação, uma solução de concentração 0,004 g/mL.

5.2.2. Determinação do teor de α -celulose

A 1,0 g de celulose (previamente seca em estufa a 100 °C) adicionou-se 10,0 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5 %. Foi deixada em repouso por 2 min. e triturou-se por 8 min. Após, adicionou-se mais 10,0 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5 % e misturou com um bastão de plástico. Em seguida, a solução foi deixado em repouso por 20 min. Após esse tempo, foram adicionados 40,0 mL de água a amostra e esta foi filtrada em cadinho de porosidades média, a vácuo. Depois de filtrado, o resíduo foi lavado com ácido acético diluído e água. O cadinho foi colocado em estufa de circulação de ar a 100 °C, até massa constante.

5.2.3. Difração de raios-X

A celulose de sisal foi seca em estufa de circulação de ar por 2 h a 100 °C e submetida a análise por difração de raios-X em Difrátômetro Universal de raios-X, modelo URD-6, CARL ZEISS JENA, potência 40 kV/20 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$.

5.2.4. Avaliação da morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A celulose de sisal foi seca em estufa de circulação de ar por 2 h a 100 °C, em seguida foi metalizada e submetida a análise de MEV em um equipamento EVO 50 ZEISS.

5.3. Caracterização da Quitosana.

A quitosana utilizada neste trabalho foi caracterizada antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia.

5.3.1. Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN¹H)

A 10 mg de quitosana foi adicionado D₂O/HCl (100/1 em volume). A solução foi agitada por 24 h e espectros de RMN¹H foram obtidos a 80 °C em um aparelho Bruker AC200, 200 MHz.

5.3.2. Viscosimetria.

Uma solução de 50 mg de quitosana e 25 mL de solução tampão (0,3 M ácido acético/0,2 M acetato de sódio) de pH aproximadamente 4,5 foi preparada sob agitação constante a temperatura ambiente. As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro AVS-350 acoplado ao sistema diluidor automático ViscoDoser AVS 20, capilar número 531.01($\Phi = 0,53$ mm).

5.3.3 Difração de raios-X

A quitosana foi seca em estufa com circulação de ar por 2 h a 100 °C e submetida a análise por difração de raios-X em Difractômetro Universal de raios-X, modelo URD-6, CARL ZEISS JENA, potência 40 kV/20 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$.

5.4. Preparação dos filmes de celulose de sisal, quitosana e celulose de sisal com quitosana.

Esta parte do trabalho foi desenvolvida no Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV), Unité des Sciences du Bois et des Biopolymères – US2B, Université Bordeaux 1, sob a supervisão da Profa. Veronique Coma (doutorado sanduíche).

5.4.1. Filmes de celulose de sisal

Os filmes de celulose de sisal foram preparados a partir de celulose mercerizada e posteriormente pulverizada em um moinho automático operando entre 120 e 18000 rpm. O procedimento foi baseado em Cai *et al.*, (Cai, Zhang *et al.*, 2004), porém, com modificações. Adicionou-se 3 g de celulose de sisal a 97 g de solução de NaOH/tiouréia/H₂O (6/5/89 em massa) a temperatura ambiente. A solução foi vigorosamente agitada por 5 min. O sistema foi deixado em repouso por 18 h a uma temperatura de -12 °C. Após, o sistema foi descongelando a temperatura ambiente. A solução resultante foi centrifugada por 20 min. a 8000 rpm e a 10 °C para separar a solução transparente da parte não solubilizada. Em torno de 18% de celulose de sisal foi dissolvida. Esta solução foi depositada em placas de

polipropileno de forma a produzir um filme de aproximadamente 100 µm de espessura. A solução secou em repouso por 18 h a temperatura ambiente. O filme resultante foi lavado com água até pH 7 e finalmente seco em estufa a 20°C até massa constante.

5.4.2. Filmes de quitosana

O filme de quitosana foi elaborado adicionando 1,5 g de quitosana a 98,5 g de solução aquosa de NaOH/tiouréia como especificada no item anterior. O procedimento seguido a partir daqui é o mesmo que o descrito para o preparo do filme de celulose. Em torno de 60% da quitosana se dissolveu.

5.4.3. Filmes de biocompósitos

Para a preparação dos filmes de biocompósitos de celulose de sisal e quitosana, foram preparadas separadamente as soluções de celulose e quitosana conforme descrito anteriormente nos itens 4.4.1 e 4.4.2. e misturadas na proporção 50/50 em massa.

Após misturar os dois componentes, os filmes de biocompósito foram obtidos da mesma maneira dos filmes de celulose e quitosana puros. Nestes filmes a quitosana foi considerada como matriz, e a celulose como reforço.

5.5. Caracterizações dos filmes de celulose de sisal, quitosana e biocompósitos.

5.5.1. Análise elementar

Amostras dos filmes, assim como amostras originais de celulose e quitosana, foram caracterizadas por análise elementar a fim de verificar a eventual presença de solvente residual (enxofre da tiouréia). Para a análise, foi utilizado um Plarkin Elmer, Elemental Analysis 2400.

5.5.2. Absorção atômica

Amostras dos filmes, assim como amostras originais de celulose e quitosana foram caracterizadas por absorção atômica a fim de detectar a eventual presença de sódio residual proveniente do solvente NaOH.

Como essa é uma técnica muito sensível, todo o material utilizado na preparação das amostras foi lavado com água mili-Q e com ácido nítrico 10%, para que eventual presença de sódio fosse eliminada.

Em um erlenmeyer de 25,0 mL contendo 2,0 mg de filme pulverizado foi adicionado 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, sob aquecimento. A amostra escureceu rapidamente devida a oxidação. Em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio, até obter uma solução incolor, seguida de aquecimento para retirada do oxigênio da solução. A solução foi transferida, depois de resfriada, a um balão volumétrico de 25 mL, e o volume completado com solução de cloreto de potássio (2 ppm).

Para esta análise foi utilizado o espectrofotômetro da marca Hitachi, modelo Z-8100, equipado com polarizador Zeemam e com atomizador por chama.

5.5.3. Avaliação da morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de filmes foram secas em estufa a 100 °C e dispostas em um porta-amostras de alumínio de uma maneira que fosse possível avaliar a morfologia de um corte transversal do filme, em seguida as amostras foram metalizadas com ouro. Foi utilizado o equipamento EVO 50 ZEISS.

5.5.4. Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Nesta análise, pulverizou-se o filme com nitrogênio líquido em um almofariz. As amostras foram secas em estufa a 100 °C. As pastilhas foram feitas com brometo de potássio na concentração 1:100 (amostra/KBr em massa) e analisadas no equipamento de espectroscopia na região de infravermelho Nicolet/ modelo AVATAR 370 FT-IR acoplado a um microscópio-IV Nicolet Centaurus e tratado pelo programa OMNIC (Thermo-Nicolet, Coutaboeuf, France) entre 400 e 4000 cm^{-1} , 50 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

5.5.5. Índice de cristalinidade (Ic)

As amostras de filme foram secas em estufa a 100 °C por 2 h. A avaliação da cristalinidade da celulose de sisal e da quitosana foi feita por medidas de difração de raios-X, utilizando Difratorômetro Universal de raios-X, modelo URD-6, CARL ZEISS JENA, a potência 40 kV/20 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$.

5.5.6. Análise térmica

5.5.6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras de filmes foram secas em estufa a 100 °C por 2 h. As medidas calorimétricas são feitas no Calorímetro Exploratório Diferencial Shimadzu DSC – 50, em atmosfera de N₂, 20 mL.min⁻¹ de fluxo de gás e uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Aproximadamente 5 mg de amostras foram analisadas em porta-amostra de alumínio.

Uma primeira corrida foi efetuada em um intervalo de 20 a 110 °C, para eliminação de umidade, e a segunda corrida no intervalo de 20 a 350 °C.

5.5.6.2. Termogravimetria (TG)

A análise de TG dos filmes (previamente secos em estufa a 100 °C por 2 h) foi feita em um Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA – 50 WSI, sob atmosfera de N₂, com um fluxo de gás de 20 mL.min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 20 a 700 °C e a massa da amostra em torno de 5 mg.

5.5.6.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram feitas em equipamento TA instruments DMA 2980. A garra utilizada foi do tipo *Tension film*, com as seguintes dimensões dos filmes: (comprimento / largura / espessura): 10,0 / 6,5 / 0,1 mm, sendo a frequência de 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0,15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, de 25 a 250 °C.

5.5.7. Avaliação da interação dos filmes com a água

5.5.7.1. Medida do ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato entre uma gota de água destilada e o filme foram feitas em um goniômetro Dataphysics, modelo Contact Angle System-SCO. Utilizou-se de uma fita adesiva de dupla face para fixar o filme ao porta-amostra.

Analisou-se o ângulo de interface água/filme durante 60 s em quatro regiões diferentes de cada filme, a temperatura ambiente.

5.5.7.2. Absorção de umidade.

Os filmes foram secos em estufa á 100 °C por 2 h e pesado para determinar a massa seca. Em seguida, os filmes foram colocados em recipientes de vidro hermeticamente fechados a 25 ± 1 °C contendo soluções saturadas de sal com diferentes umidades relativas: LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaCl e KCl com respectivas umidades relativas 12, 33, 43, 75 e 85 %. A atividade da água (a_w) para cada solução de sal é calculada pela porcentagem de Umidade Relativa (UR)/100.

Após 15 dias de exposição da amostra a estas diferentes umidades, a amostras foi pesada, calculando-se a porcentagem de umidade que a amostra reteve.

5.5.7.3. Relaxometria de RMN

Medidas de RMN foram feitas utilizando o método apresentado em Bordenave *et al.*, (Bordenave, Grelier *et al.*, 2007). As medidas foram realizadas em um Espectrômetro (Bruker/óptica, Champ-sur-Marne, França) Bruker Minispec PC120, a frequência de ressonância de próton foi de 20 MHz correspondente a um campo magnético de 0,47 T. A duração de pulso $\pi/2$ é 2.8 μ s e o valor típico do tempo de descanso é 7 μ s. Espectros foram adquiridos definindo 600 pulsos, com uma acumulação de 1000 varreduras separadas por um “delay” de ciclo de 3 s. A temperatura do Ímã foi de 40 °C e a temperatura da sonda inicialmente foi regulamentada a 25 °C. Antes de cada medição, 30 minutos foram necessários para equilibrar a temperatura das amostras. Recorreu-se a seqüência de medidas de Carr, Purcell, Meiboom e Gill (CPMG) (Schlumberger, 2009).

Para estudar a susceptibilidade dos materiais a umidade, as amostras foram previamente condicionadas em recipientes hermeticamente fechado com soluções saturadas de sal, a 25 °C para chegar a constante umidade relativa: Mg(NO₃)₂·6H₂O (53 %UR) e KCl (85 % UR).

5.6. Obtenção de acetatos de celulose.

5.6.1. Reações de esterificação da celulose de sisal

A celulose de sisal mercerizada por 1 h passou por reação de esterificação como está descrito a seguir:

5.6.1.1. Solubilização da celulose de sisal

Esta etapa do processo consiste em solubilizar a celulose de sisal em cloreto de lítio (LiCl) e N-N,dimetilacetamida (DMAc).

A 2,0 g de celulose de sisal moída em moinho de facas e secas em estufa de circulação de ar foram adicionados 5,0 g de cloreto de lítio (LiCl) previamente seco em mufla a 200°C por 2h, sob agitação mecânica, em um balão de quatro bocas equipado com uma torneira de duas entradas ligada a bomba de vácuo e ao gás N₂, um funil de adição com a torneira fechada, um condensador e refluxo com a saída tampada e um agitador mecânico. O sistema foi imerso em um banho de óleo da marca Flyever Equipamentos LTDA, modelo FE50RP Controlador, com controle de temperatura e tempo de permanência (Figura 25).

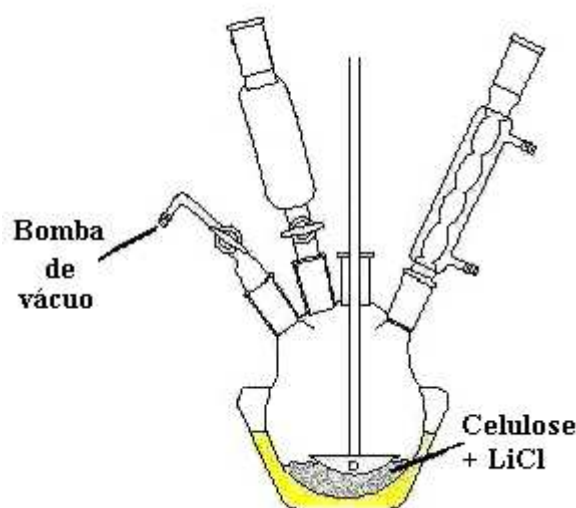


Figura 25: Sistema de dissolução da celulose antes da adição da DMAc.

Neste sistema foi aplicado vácuo, o banho foi aquecido a 110 °C com uma razão de aquecimento com 3 °C.min⁻¹ e permaneceu assim por 1 h sob agitação mecânica.

Após esse período de 1 h foi adicionado 100 mL de DMAc. Desfez-se o vácuo e através da mesma torneira foi inserido gás nitrogênio no intuito de retirar oxigênio do sistema e evitar oxidação. Um tubo secante contendo carbonato de potássio foi colocado na extremidade do condensador e a torneira fechada e a boca, onde antes estava o funil de adição, fechadas com rolha (figura 26).

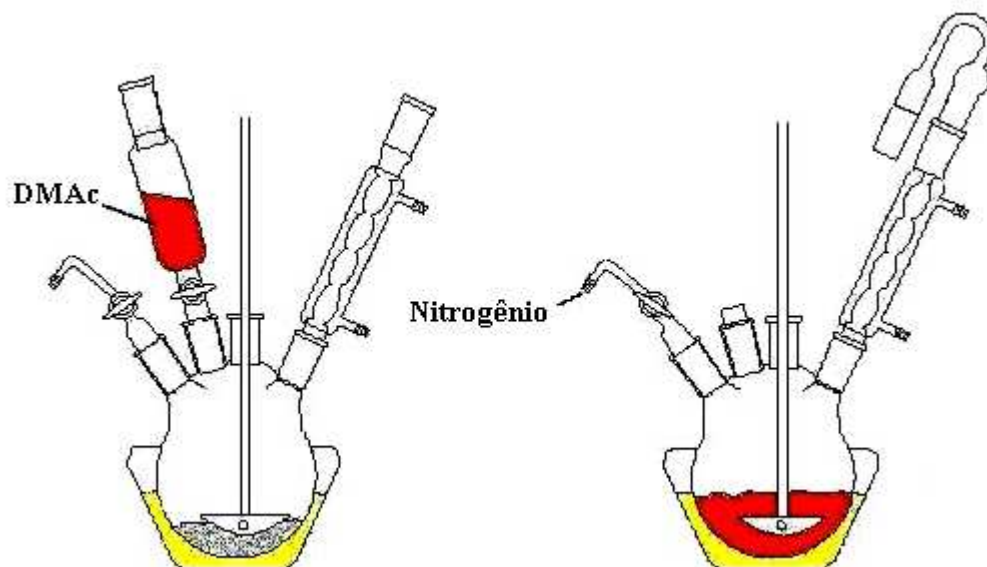


Figura 26: Sistema de dissolução da celulose após a adição de DMAc.

Em seguida, a temperatura do sistema foi elevada a 160 °C com uma razão de aquecimento 4 °C.min⁻¹ onde permaneceu por 1 h e 30 min sob agitação constante. Após este período de 1 h e 30 min o sistema foi resfriado com razão de resfriamento de 1 °C.min⁻¹ até 36 °C. O tubo secante foi retirado da extremidade do condensador e este foi fechado por uma rolha. O sistema permaneceu sob agitação até completar 24 h do início do processo.

5.6.1.2. Acetilação da celulose de sisal em meio homogêneo

Após permanecer sob agitação até completar 24h do início da etapa de solubilização, teve início a etapa de acetilação da celulose de sisal.

Ainda sob agitação foi colocado novamente o tubo secante na extremidade do condensador e a temperatura do sistema reacional foi elevada a 110 °C com uma taxa de aquecimento 4 °C.min⁻¹. Após o sistema atingir 110 °C, foi adicionado anidrido acético na proporção desejada para a obtenção de um determinado grau de substituição da celulose.

O sistema reacional permaneceu nessa temperatura por 4 h, sendo o balão retirado do banho de óleo e resfriado a temperatura ambiente.

O produto da reação foi então precipitado com metanol. Após várias lavagens com metanol, o acetato foi filtrado sendo, então, seco a temperatura ambiente e

triturado em moinho de facas modelo Wiley MA 048 com peneira de aço inox de 10-mesh.

5.7. Caracterização dos ésteres de celulose de sisal

5.7.1. Grau de substituição (GS)

As amostras para análise por RMN¹H foram preparadas dissolvendo 0,5 mg do acetato de celulose em 0,5 ml de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) com ácido trifluoracético (TFA), para deslocar o pico de ressonância da água residual da área de interesse (Buchanan, Edgar *et al.*, 1991; Edgar, Arnold *et al.*, 1995); Edgar, 1995). As análises foram feitas a 80 °C em equipamento Bruker AC200, 200 MHz (392 varreduras).

5.7.2. Determinação da Massa Molar Média.

Para a determinação da massa molar média dos acetatos foi utilizada a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC – size exclusion chromatography). Neste trabalho foi utilizado um cromatógrafo líquido Shimadzu SCL-10A, com detecção por índice de refração, utilizando-se um detector Shimadzu RID – 6A, e para análise dos dados o programa GPC Software for Class – LC10, nas seguintes condições:

- Coluna: Pré coluna Plgel + Plgel Mixed (5 µm)/5 M-mix-36-19;
- Eluente: n-metilpirrolidona (NMP), fluxo: 0,6 mL.min⁻¹,
- Pressão: 66 Kgf.cm⁻²;
- Detector: Infravermelho (IR), temperatura: 60 °C;
- Bomba: A, loop: 20 µL,
- Disquete: Curva Padrão NMP,
- Arquivo de análise: (IR) 2: IRNMP,
- Slope (IR/c1): 100 mV.

As amostras de acetato de celulose foram secas em estufa de circulação de ar por 2 h a 100 °C, sendo então dissolvidas (8 mg de amostra) em 2 mL de N-metilpirrolidona (NMP grau HPLC) sob agitação e aquecimento a 80°C.

5.7.3. Análise térmica

5.7.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os acetatos de celulose de sisal foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 2 h. Foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial Shimadzu DSC – 50, com atmosfera de N₂, 20 mL.min⁻¹ de fluxo de gás e uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 25 a 450 °C. Aproximadamente 5 mg de amostra foram colocados em porta-amostra de alumínio.

5.7.3.2. Termogravimetria (TG)

Os acetatos de celulose de sisal foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C. A análise termogravimétrica foi realizada em um Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA – 50, sob atmosfera de N₂, com um fluxo de gás de 20 mL.min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 25 a 700 °C e foram utilizados aproximadamente 5 mg de amostra.

5.8. Preparação dos filmes de acetato de celulose de sisal com e sem reforço de celulose de sisal

5.8.1. Dissolução do acetato de celulose

O mesmo sistema utilizado para a dissolução da celulose (Figuras 25 e 26) foi utilizado na dissolução do acetato de celulose.

Adicionou-se 2,0 g de acetato de celulose de sisal 5,0 g de cloreto de lítio (LiCl) previamente seco em mufla a 200 °C por 2 h. Com o sistema fechado foi feito vácuo acoplado uma bomba de vácuo a torneira, com uma razão de aquecimento 3 °C.min⁻¹ até chegar em 110 °C. O vácuo permaneceu, juntamente com agitação, por 1 h. Após esse período, adicionou-se 100 mL de DMAc, desfez-se o vácuo e através da torneira foi passado gás nitrogênio para retirar todo o oxigênio e evitar oxidação. Elevou-se a temperatura do sistema a 160 °C com uma razão de aquecimento 4 °C.min⁻¹ e permaneceu por 1 h e 30 min sob agitação constante. Após este período o sistema começa a resfriar com taxa de resfriamento de 1 °C.min⁻¹ até 36 °C. O sistema permanece sob agitação até completar 24 h do início da solubilização.

Para os filmes com reforço de celulose, foi adicionada a porcentagem em massa desejada de celulose e acetato de celulose, no mesmo recipiente de

dissolução. Foram preparados filmes de acetato de celulose de sisal puro com diferentes GS e com reforço de 5,0 % e 10,0 % (em massa) de celulose de sisal.

5.8.2. Preparação dos filmes

Após a dissolução, a solução foi filtrada em lã de vidro em um sistema de pressão positiva. O filtrado foi depositado em placas de vidro e deixado em repouso a temperatura ambiente até ser possível observar que o filme se formou e que o mesmo tem uma consistência mínima para começar a lavagem. Esse filme foi lavado com água destilada até a solução de lavagem não apresentar mais condutividade elétrica, mostrando assim que todo sal (LiCl) havia sido retirado.

Após a lavagem o filme ficou em repouso por 18 h a temperatura ambiente e em seguida foi colocado entre duas placas de teflon (como um sanduíche) e foi seco em estufa a vácuo com temperatura inicial de 25 °C, aumentando a temperatura a medida que o filme secava até 60 °C. Este procedimento foi adotado para que não ocorresse evaporação brusca dos voláteis, o que pode prejudicar as propriedades do filme.

Um filme de celulose pura também foi preparado da mesma maneira descrita para os filmes de acetato.

5.9. Caracterização dos filmes de acetato de celulose com e sem reforço de celulose

5.9.1. Análise elementar

Os filmes foram caracterizados por análise elementar a fim de verificar a eventual presença de solvente residual (nitrogênio da DMAc). Para a análise, foi utilizado um Parkin Elmer, Elemental Analysis 2400.

5.9.2. Absorção atômica

Os filmes foram caracterizados por absorção atômica a fim de detectar a eventual presença de lítio residual.

Como essa é uma técnica muito sensível, conforme já mencionado, todo o material utilizado na preparação das amostras foi ser lavado com água mili-Q e com ácido nítrico 10%, para que eventual presença de lítio fosse eliminada.

Em um erlenmeyer de 25,0 mL contendo 4,0 mg de filme pulverizado foi adicionado 2,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, sob aquecimento. A amostra

escureceu rapidamente devida á oxidação. Em seguida foi adicionado peróxido de hidrogênio, até obter uma solução incolor, seguida de aquecimento para retirada do oxigênio da solução. A solução foi transferida, depois de resfriada, a um balão volumétrico de 50 mL, e o volume completado com solução de cloreto de potássio (2 ppm).

Para esta análise foi utilizado o espectrofotômetro da marca Hitachi, modelo Z-8100, equipado com polarizador Zeemam e com atomizador por chama.

5.9.3. Absorção de umidade.

Os filmes foram secos em estufa á 100 °C por 2 h e pesado para determinar a massa seca. Em seguida, os filmes foram colocados em recipientes de vidro hermeticamente fechados a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ contendo soluções saturadas de sal com diferentes unidades relativas: LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaCl e KCl com respectivas umidades relativas 12, 33, 43, 75 e 85%. A atividade da água (a_w) para cada solução de sal é calculada pela porcentagem de Umidade Relativa (UR)/100.

Após 15 dias de exposição da amostra a estas diferentes umidades, a amostras foi pesada, calculando-se a porcentagem de umidade que a amostra reteve.

5.9.4. Avaliação da estrutura supramolecular por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras dos filmes foram secas em estufa a 100 °C e dispostas no porta-amostra e metalizadas com ouro. Foi utilizado o equipamento EVO 50 ZEISS.

5.9.5. Análise térmica

5.9.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram secas em estufa a 100 °C. A medida calorimétrica foi feita no Calorímetro Exploratório Diferencial Shimadzu DSC – 50 em atmosfera de N₂, 20 mL.min⁻¹ de fluxo de gás e uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Em um porta-amostra de alumínio foram colocados aproximadamente 5 mg de amostra. O intervalo de temperatura foi de 25 a 450°C.

5.9.5.2. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando um Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA – 50, sob atmosfera de N₂, com um fluxo de gás de 20 mL.min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 25 a 700°C. As amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C e foi utilizado, aproximadamente, 10 mg de amostra.

5.9.5.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Utilizou-se o equipamento TA instruments DMA 2980 utilizando uma garra do tipo *Tension film*, com as seguintes dimensões dos filmes: (comprimento / largura / espessura): 10,0 / 6,5 / 0,1 mm, sendo a frequência de 1Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0,15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, de 100 a 250 °C., exceto para o filme de celulose, em que a temperatura chegou a 300 °C.

5.9.6. Ensaio de tração.

Para esta análise foi utilizado o mesmo equipamento da análise de DMTA com o mesmo tipo de garra, com uma rampa de força 5,0 N.min⁻¹ até 18 N e uma força de pré-carga 1,0 N, a temperatura ambiente.

6. Resultados e Discussões

6.1. Caracterização da celulose

Os resultados de grau de polimerização (GP) obtidos por viscosimetria para sisal depois da mercerização (Tabela 2) mostram uma diminuição no valor de GP de aproximadamente 15% em relação a celulose não mercerizada.

Tabela 2: Grau de polimerização (GP), massa molar média viscosimétrica (M_{vis}), α -celulose (%) e Índice de cristalinidade (%) da celulose de sisal mercerizada ou não.

Amostras de celulose de sisal	GP	M_{vis} (g.mol ⁻¹)	α -celulose (%)	Índice de cristalinidade (%)
Não mercerizada	730 ± 11	118250 ± 143	85,4 ± 4	70 ± 1,5
Mercerizada	687 ± 6	111240 ± 135	91,3 ± 3	51 ± 2

Observou-se que a mercerização da celulose (Tabela 2) aumenta em aproximadamente 7% o teor de α -celulose, que corresponde a uma significativa eliminação de hemicelulose. Este fator é importante para uma posterior derivatização da celulose de sisal, pois a presença das hemiceluloses pode levar a uma diminuição da interação efetiva entre celulose/reagentes, diminuindo assim a possibilidade de se obter o grau de substituição desejado. A eliminação de hemicelulose também pode explicar a diminuição da M_{vis} observada para a amostra

mercerizada, pois na solução de cuproetileno diamina em que a medida é realizada, as cadeias de celulose interagindo com as de hemiceluloses presentes devem ter volume hidrodinâmico maior. Com a eliminação de hemicelulose, ocorre diminuição do volume hidrodinâmico, o que pode levar a diminuição do valor da M_{vis} (Ramos, Assaf *et al.*, 2005).

O difratograma da celulose de sisal não mercerizada (Figura 27) apresenta as difrações típicas da celulose I, ou seja, difrações em 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano 101) e 15° (plano 101), enquanto que o difratograma da celulose mercerizada corresponde a celulose II, com difração em $2\theta \approx 20^\circ$ (plano 101), $2\theta \approx 22^\circ$ (plano 002) e em $2\theta \approx 13^\circ$ (plano 101). Pode se considerar que a celulose passa da conformação I para II depois da mercerização, conforme descrito na Introdução. A mercerização leva a uma diminuição na proporção de regiões cristalinas presentes na celulose, o que promove uma diminuição de 21 % no índice de cristalinidade da celulose mercerizada (Tabela 2).

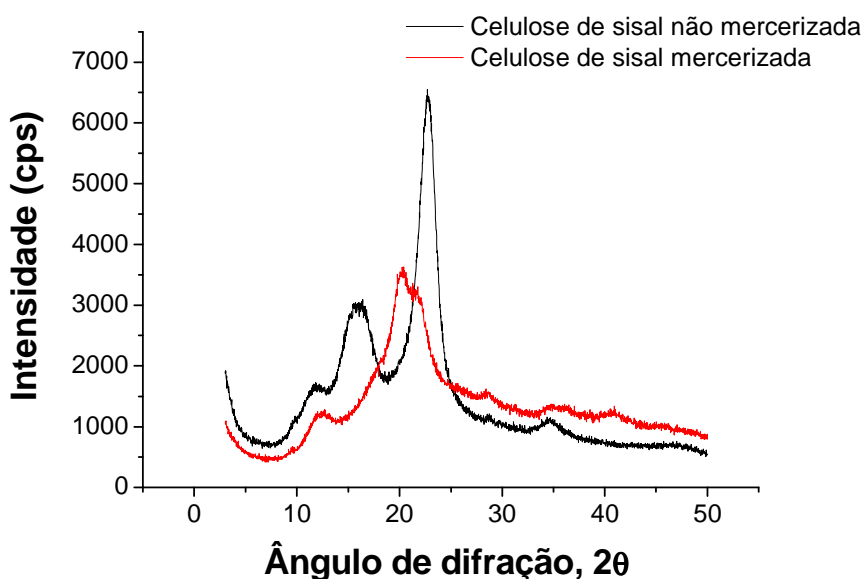


Figura 27: Difratograma da celulose de sisal antes e depois da mercerização.

As imagens-MEV da fibra de celulose de sisal, antes e depois da mercerização, estão mostradas na figura 28.

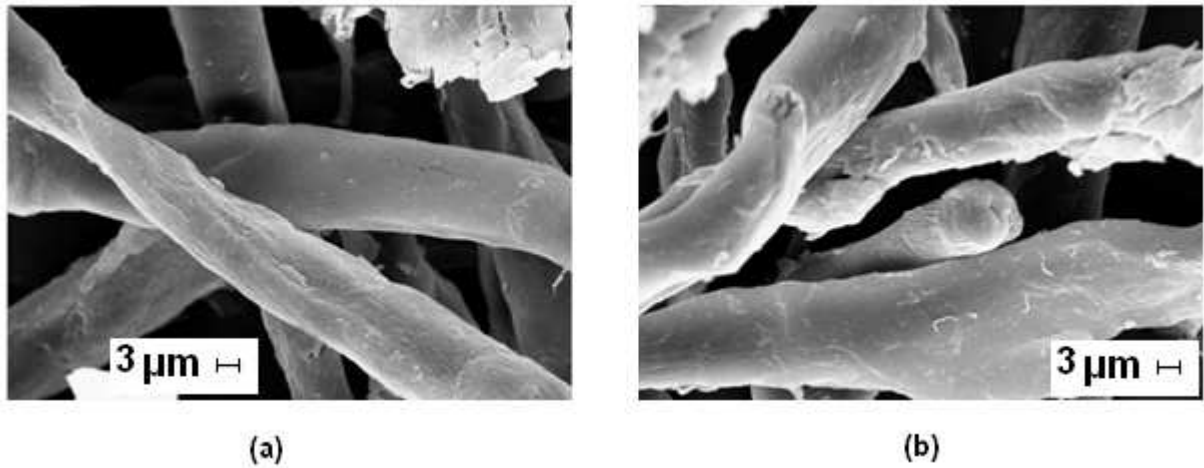


Figura 28: Imagens MEV da celulose de sisal (a) não mercerizada e (b) mercerizada.

Observa-se que não houve mudanças significativas nas fibras da celulose de sisal no que diz respeito a espessura, que foi em torno de 10-11,5 µm tanto para celulose mercerizada como para a não mercerizada. Quanto ao aspecto da superfície da fibra, observou-se uma maior separação nos feixes de fibras após a mercerização (Figura 28,b).

6.2. Caracterização da Quitosana.

A quitosana foi caracterizada antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia quanto ao grau médio de acetilação, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) (figura não mostrada) e massa molar média por viscosimetria (Tabela 3). A celulose utilizada também foi caracterizada antes e após a dissolução neste sistema de solvente.

Tabela 3: Grau médio de acetilação (GA) e massa molar viscosimétrica média (M_{vis}) da quitosana e celulose antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia.

Amostra	GA (%)	M_{vis} (g mol⁻¹)
Quitosana antes da dissolução em NaOH/tiouréia	30,0 ± 1,5	22000 ± 57*
Quitosana depois da dissolução em NaOH/tiouréia	26,6 ± 1,7	6500 ± 18*
Celulose antes da dissolução em NaOH/tiouréia	-	118250 ± 143
Celulose depois da dissolução em NaOH/tiouréia	-	18500 ± 43

* Determinado levando em consideração o GA e os parâmetros (equação M-H e, parâmetros K e a) descritos em Rinaudo (Rinaudo, Milas et al., 1993).

Analisando os resultados da tabela 3 verifica-se que o sistema de solvente NaOH/tiouréia provoca desacetilação, embora em pequena extensão, diminuindo o GA da quitosana. Provavelmente, isto ocorre pela ação do ânion hidroxila sobre os grupos acetilamida. Adicionalmente, se observa uma degradação significativa nas cadeias de quitosana e celulose, conforme indicado pelos valores de M_{vis} .

A massa molar média da quitosana, depois da dissolução, foi obtida também através de SEC. As massas moleculares médias obtidas foram $M_n \sim 41\ 800\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o $M_w \sim 193\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, chegando a uma relação M_w/M_n de aproximadamente 4,6.

Estes resultados mostram que a dissolução em NaOH/tiouréia promove a despolimerização de ambos, da celulose de sisal e da quitosana, que é devido principalmente a reação com ânions hidroxila. Esta é uma observação muito importante, porque não há nenhuma informação sobre este fato na literatura. Parece que a facilidade de dissolução desses dois biopolímeros em NaOH/tiouréia é consequência, pelo menos em parte, da diminuição considerável na massa molar média dos mesmos neste sistema de solvente. Este pode ser um problema para algumas aplicações destes polissacarídeos após a dissolução neste sistema solvente, mas para a preparação dos filmes, facilita muito o processo.

Conforme já mencionado, o grau médio de acetilação do quitosana original era de 30 % e passou para 26 % na amostra recuperada após a dissolução. De acordo com estes resultados, a dissolução de quitosana no NaOH/tiouréia não pode ser considerada exatamente como um processo “verdadeiro” de dissolução, porque a massa molar média é menor, e a estrutura do polissacarídeo é diferente, comparativamente a amostra original.

6.3. Preparação dos filmes de celulose de sisal, quitosana e celulose de sisal/quitosana.

Utilizando o procedimento descrito no item 4.3 foram obtidos filmes de celulose de sisal, quitosana e biocompósito de quitosana com celulose de sisal (1:1 em massa).

6.4. Caracterização dos biopolímeros e impacto do solvente NaOH/tiouréia

Houve interesse neste trabalho em preparar filmes de celulose com a finalidade de utilizar em embalagens para a preservação de alimentos. Mas, os filmes de celulose apresentam limitações de propriedades em relação aos filmes obtidos de biopolímeros quimicamente modificados que já são comercializados. Este também é o caso de filmes de quitosana que apresentam baixa resistência mecânica. A celulose misturada com quitosana poderia corresponder a uma maneira eficaz para superar as limitações de ambos os biopolímeros.

O uso do NaOH/tiouréia como um solvente comum para as duas macromoléculas pode ter sido responsável por modificações químicas tais como a ruptura das ligações glicosídeas, que levaram a diminuição na massa molar média (Tabela 3)

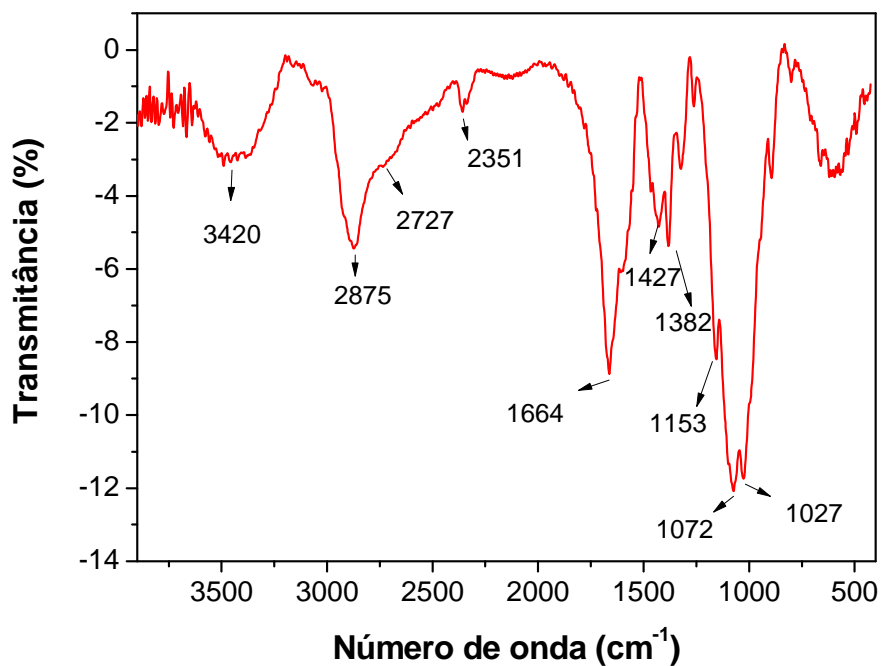
Na literatura, são encontrados trabalhos em que se relata que a uréia alteraria somente interações polímero-polímero (Cho, Heuzey *et al.*, 2006). Tsaih e Chen (Tsaih e Chen, 1997) mostraram que a viscosidade intrínseca da quitosana aumentou na solução quando uma solução de uréia 4 M foi adicionada. Este aumento foi mais pronunciado quando quitosana de maior massa molar média foi usada, porque a uréia quebra as ligações hidrogênio intramoleculares, fazendo com que as cadeias de quitosana tenham uma conformação mais expandida,

apresentando conseqüentemente uma viscosidade intrínseca mais elevada (Tsaih e Chen, 1997). Filmes a base de quitosana são usualmente obtidos após a dissolução em solução aquosa de ácido. Cho *et al.*, (Cho, Heuzey *et al.*, 2006), consideraram que as cargas positivas geradas devido a protonação de grupos amino (pKa em torno de 6,0) dificulta as interações polímero-polímero através de interações hidrofóbicas e/ou ligações hidrogênio, devido a repulsão eletrostática. A uréia é conhecida como um agente que quebra ligações hidrogênio presentes no soluto, mas pode também afetar interações hidrofóbicas.

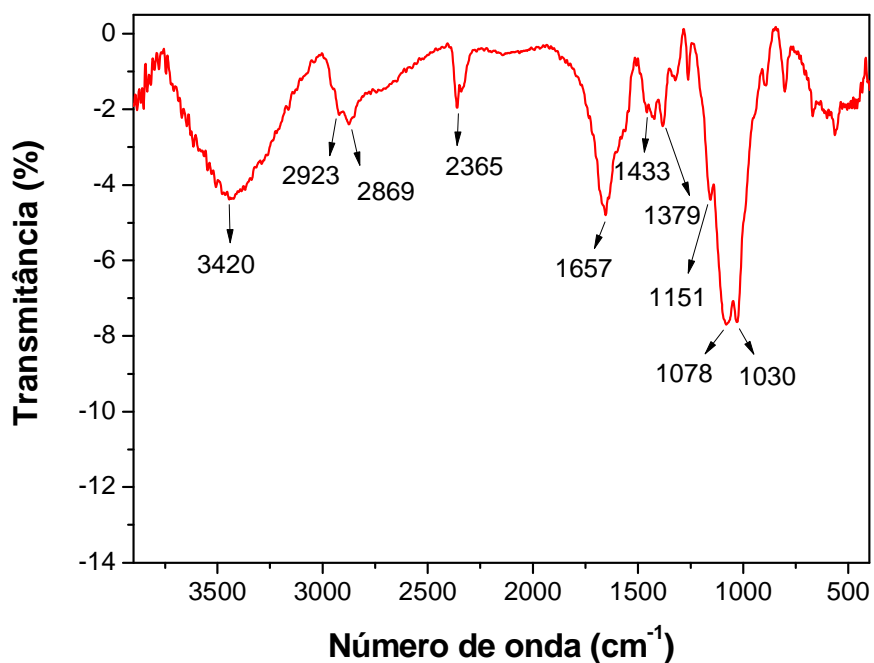
Como mencionado previamente, neste trabalho a tiouréia foi usada ao invés de uréia, com o intuito de obter mais facilmente a dissolução dos polissacarídeos. O impacto deste solvente na estrutura do biopolímero foi investigado também por análises espectroscópicas.

6.4.1. Espectroscopia na região de Infravermelho com transformada de Fourrie (IV-TF)

Os espectros de IV-TF antes e depois da dissolução da quitosana em NaOH/tiouréia indicaram picos de absorção característicos. Os principais picos de absorção em número de onda estão mostrados na figura 29 e na tabela 4.



(a)



(b)

Figura 29: Espectros de IV-TF (a) de quitosana antes da dissolução e (b) depois da dissolução em NaOH/tiouréia.

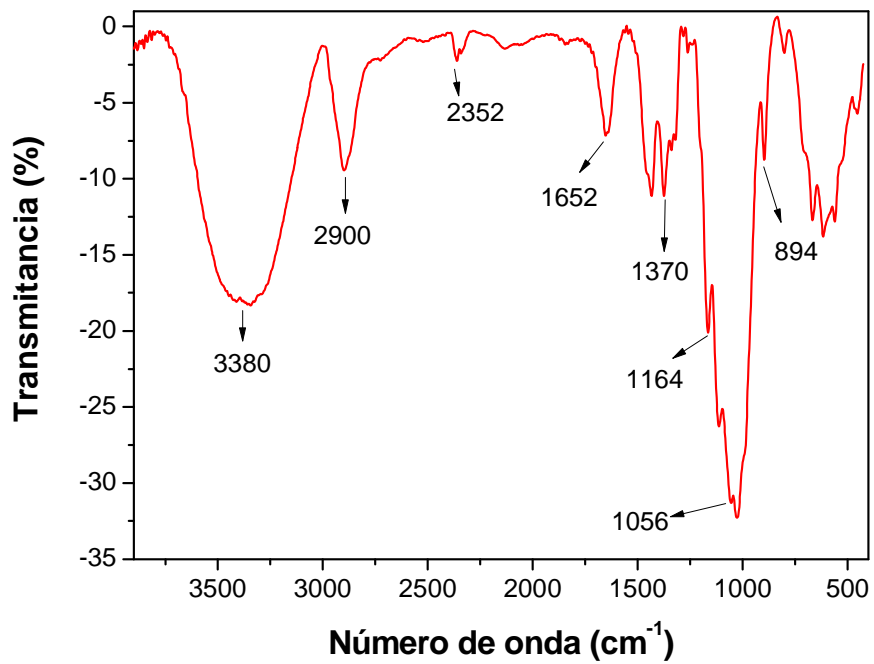
Tabela 4: Relação das bandas de absorção no IV-TF da quitosana antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia (expresso em número de onda).

	Antes da dissolução	Deteção observada depois da dissolução	Possível atribuição
QUITOSANA	3420	Não altera	Estiramento OH- e NH-
	(sobreposição)	2923	Estiramento CH-
	2875	2869	
	1664	1657	Estiramento (amida I) - C=O
	1631	1631	Deformação NH
	(sobreposição)		(Amida II)
	1427	1433	Vibração CH- e OH-
	1382	1379	Estiramento (amida) C-CH₃
	1153	1151	Estiramento anti-simétrico de C-O-C (ligação entre monômeros)
	1072	1078	Vibrações do esqueleto da molécula envolvendo estiramento C-O
1027	1030		

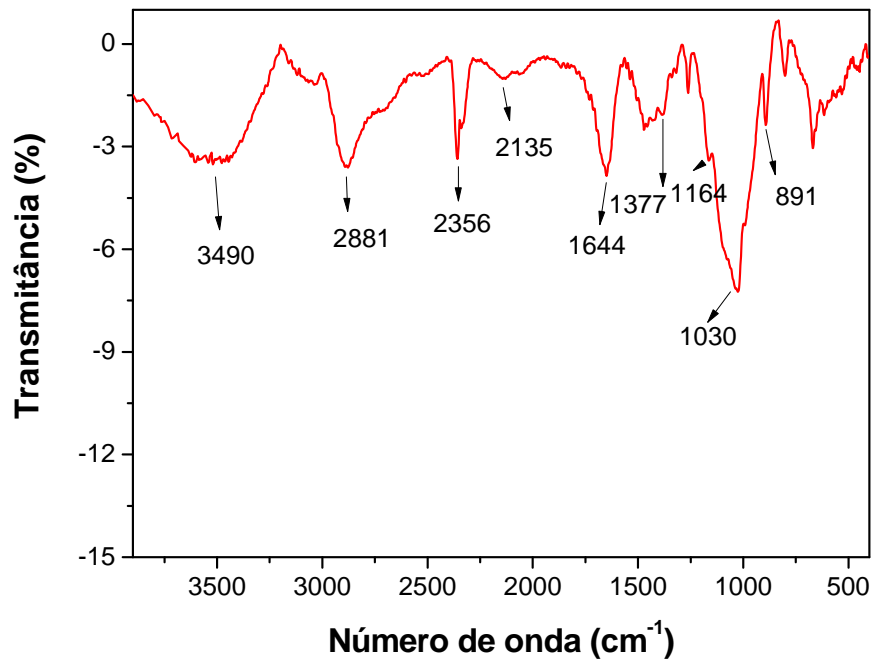
A quitosana antes da dissolução apresentou bandas de absorção características em 3420 e 2875 cm^{-1} , que representam principalmente vibrações das ligações -OH e -CH_2 , -CH_3 dos grupos alifáticos, respectivamente. Como especificado por Yin *et al.*, (Yin, Luo *et al.*, 2006), as bandas de absorção localizadas em 3452, 3363 e 3313 cm^{-1} de filmes de quitosana podem ser atribuídas a estiramento OH-, ocorrendo segundo Sionkowska *et al.*, (Sionkowska, Wisniewski *et al.*, 2004), sobreposição com uma banda de absorção característica na região de

3400-3500 cm^{-1} de estiramento NH- (grupo amino), sendo assim, parcialmente, mascarado pela larga banda de absorção do grupo OH. Os picos em 2923 e 2875-2869 cm^{-1} são devido ao estiramento CH-. As bandas em 1660 e em 1631 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C=O (amida I) e a deformação N-H (amida II) respectivamente. As mudanças observadas após a dissolução confirmam que a quitosana é desacetilada parcialmente pela dissolução em NaOH/tiouréia. A banda de absorção em 1427 cm^{-1} pode ser devido as vibrações do C-H e do O-H (Yin, Luo *et al.*, 2006). De acordo com Sionkowska *et al.*, (Sionkowska, Wisniewski *et al.*, 2004), uma banda em 1414 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de grupo hidroxila do álcool primário. As características da quitosana puderam ser observadas também pela banda próxima de 1153 cm^{-1} , que se sobrepõem com outra banda de absorção característica, próxima de 1140 cm^{-1} , atribuída ao estiramento anti-simétrico da ligação de C-O-C, e 1072 e 1027 cm^{-1} , as quais são vibrações do esqueleto da macromolécula que envolve estiramento C-O (Yin, Luo *et al.*, 2006). Os sinais fortes em 1030 e em 1074 cm^{-1} correspondem a picos característicos de estruturas sacarídicas. As bandas em 2929 e 2869 cm^{-1} (CH-estiramento) diminuíram depois da solubilização alcalina, quando comparadas com o espectro da quitosana antes da dissolução. Além disso, uma alteração da região em 1660 (CO estiramento de amida) e em 1380 cm^{-1} (C-CH₃ estiramento de amida) foi notada. Isto também pode ser devido a diminuição no grau do acetilação após o tratamento alcalino (Muzzarelli, Tosi *et al.*, 2003).

Os espectros de IV-TF da celulose de sisal antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia, também apresentaram bandas de absorção características como estão mostrados na figura 30 e tabela 5.



(a)



(b)

Figura 30: Espectros de IV-TF (a) de celulose de sisal antes da dissolução e (b) depois da dissolução em NaOH/tiouréia.

Tabela 5: Relação das bandas de absorção no IFTR da celulose de sisal antes e depois da dissolução em NaOH/tiouréia expresso em número de onda.

	Antes da Dissolução	Deteção observada depois da Dissolução	Possível atribuição
Celulose de Sisal	3380	3490	OH- estiramento
	2900	2881	CH- estiramento
	-	2138	
	1652	1644	Água em regiões não cristalinas da celulose
	1370	1377	CH- e OH- vibrações
	1164	1164	Estiramento anti-simétrico da ligação C-O-C
	1056	1030	Vibração do esqueleto envolvendo estiramento de ligação C-O
	894	891	

O pico em 3380 cm^{-1} é devido ao estiramento O-H- e os picos em 2900-2879 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento C-H-. As bandas de absorção em 1652 ou 1644 cm^{-1} , antes e depois da dissolução alcalina respectivamente, são devido a água retida em regiões não cristalinas da celulose (Yin, Luo *et al.*, 2006). A banda larga em 1055 cm^{-1} é atribuída as vibrações do esqueleto da macromolécula que envolve estiramento da ligação C-O. A banda de absorção em 894 cm^{-1} , que representa a ligação β -glucose da cadeia, torna-se mais intensa na celulose depois da dissolução alcalina do que no espectro correspondente a celulose original. Estas observações estão de acordo com o estudo de Zhang *et al.*, (Zhang, Ruan *et al.*, 2002) com uma diferença maior devido ao uso da celulose mercerizada. Isto é característico da transição da celulose I para celulose II, que também pode ocorrer neste sistema de solvente, devido a presença de NaOH.

Este estudo espectroscópico mostrou que a solubilização não conduziu a uma derivatização dos polímeros, embora tenha promovido uma degradação, conforme já descrito. De acordo com Zhang *et al.*, (Zhang, Ruan *et al.*, 2002), os resultados de RMN ^{13}C também sugerem a ausência do derivatização da celulose após a solubilização deste biopolímero no solvente alcalino.

6.4.2 Solvente residual

A fim de verificar a eventual presença de solvente residual nos filmes, os índices de enxofre (proveniente da tiouréia) e de sódio (proveniente do NaOH) foram avaliados por análise elementar e por absorção atômica, respectivamente.

Tabela 6: Porcentagem de enxofre (S) e sódio (Na) nos materiais.

	Quitosana original	Celulose de sisal original	Filme de Quitosana/Celulose (biocompósito)
% S	0,00	0,00	0,00
%Na	0,21 ± 0,02	0,35 ± 0,05	0,55 ± 0,01

Os dados na tabela 6 mostram que não havia nenhum resíduo de tiouréia nos filmes (S% = 0.00). Com respeito ao índice de sódio, as amostras originais da celulose de sisal e quitosana têm porcentagens próximas as encontrada nos filmes do biocompósitos, o que mostra que o sódio não foi introduzido pelo processo da dissolução que gerou os filmes.

6.4.3. Morfologia

Imagens de MEV dos filmes de celulose, quitosana e biocompósito são mostradas na figura 31.

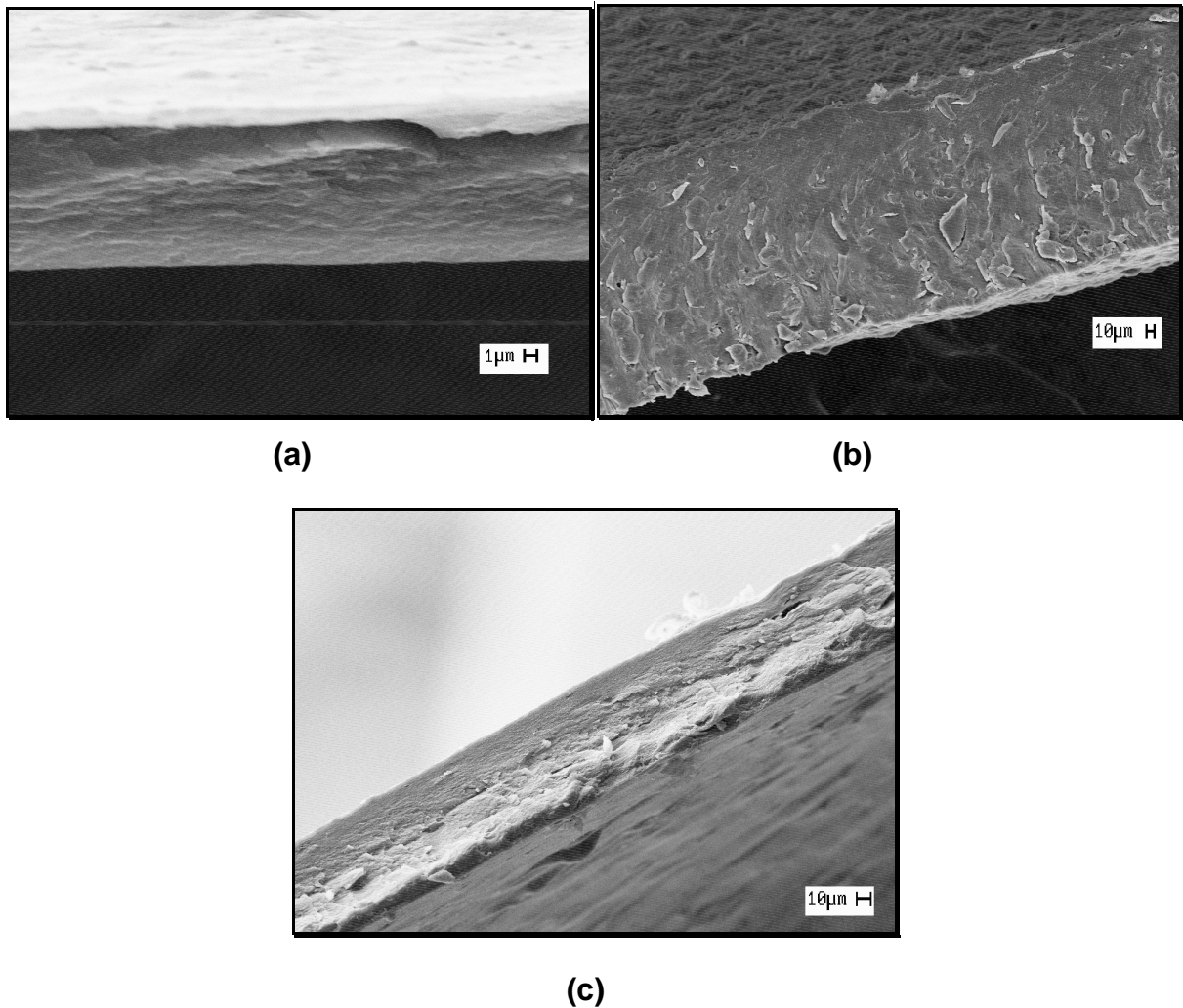


Figura 31: Imagens de MEV de um corte transversal dos filmes (a) de quitosana, (b) celulose de sisal e (c) biocompósito.

O filme de celulose mostrou uma estrutura fibrosa (Figura 31- b) enquanto que o filme de quitosana (Figura 31- a) apresentou uma estrutura não fibrosa, uma morfologia relativamente lisa, se comparada ao filme de celulose.

No filme de biocompósito (Figura 31- c) é possível identificar uma organização intermediária entre os outros dois filmes de biopolímeros. Aparentemente, as fibras de celulose foram recobertas pela matriz de quitosana, mostrando uma boa adesão entre ambos. Além disso, similarmente ao observado por Lu *et al.*, (Lu, Weng *et al.*, 2006) no biocompósito de amido-celulose, nenhum grande aglomerado foi observado nestes filmes. Isto se deve provavelmente, as interações da ligação hidrogênio entre os grupos hidroxila tanto dos biopolímeros individualmente, como no biocompósito.

6.4.4. Cristalinidade

Os índices de cristalinidade dos filmes de celulose de sisal, de quitosana e de biocompósito estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Índice de cristalinidade (Ic) da celulose de sisal, quitosana, e seus respectivos filmes.

<i>Amostra</i>	<i>Ic (%)</i>
Celulose de Sisal antes da dissolução em NaOH/tiouréia	54 ± 2,0
Filme de Celulose de Sisal	54 ± 2,5
Quitosana antes da dissolução em NaOH/tiouréia	64 ± 1,5
Filme de Quitosana	36 ± 1,2
Celulose de Sisal/Quitosana (filme de biocompósito)	53 ± 2,7

Os resultados indicaram que a cristalinidade da celulose de sisal não mudou após a preparação do filme. Zhang *et al.*, (Zhang, Mao *et al.*, 2005) mostram que a transição da celulose I a II ocorre após a solubilização da celulose no sistema NaOH/uréia aquoso. Estes autores obtiveram índices de cristalinidade dos filmes correspondentes variando de 48 a 56%, que são menores que aquele da respectiva celulose original (73%). No presente trabalho, o fato de a celulose não apresentar diminuição na cristalinidade após o processo de dissolução em NaOH/tiouréia é provavelmente consequência da prévia mercerização.

Para o filme de quitosana, o Ic é consideravelmente menor que o encontrado para a quitosana antes da dissolução. Como relatado por Cho *et al.* (Cho, Heuzey *et al.*, 2006), dois mecanismos são propostos para o efeito da uréia sobre a ligação hidrogênio. O primeiro propõe que a uréia tem somente impacto sobre a intensidade da interação intermolecular e, o segundo, propõe que a uréia quebra as ligações hidrogênio intramoleculares, causando assim uma mudança na conformação da macromolécula. A uréia poderia também influenciar nas interações hidrofóbicas entre cadeias de quitosana, conforme já mencionado (Bordenave, 2007). Estas interações em solução podem levar a maior dificuldade de reorganização das

cadeias, quando os filmes são obtidos. Finalmente, analisando o filme de biocompósito, verificou-se um I_c mais elevado que o do filme de quitosana, indicando a influência da presença da celulose de sisal.

6.4.5. Análise Térmica

A análise dos filmes via DSC mostrou que na primeira varredura todas as amostras apresentaram, próximo a $100\text{ }^\circ\text{C}$, um pico endotérmico devido a eliminação de umidade residual. Este pico não foi observado na segunda varredura (Figuras 32, 33 e 35).

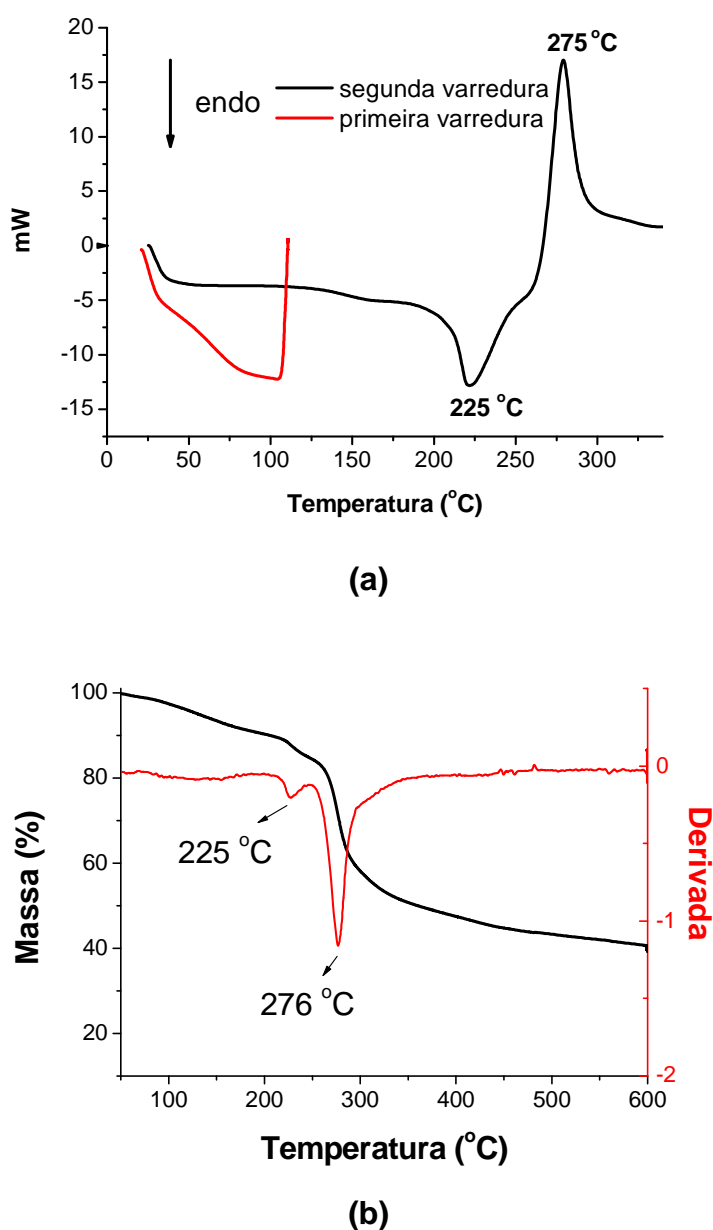
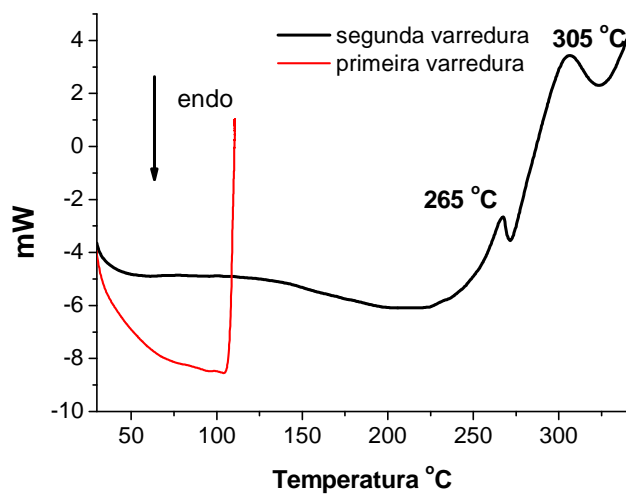


Figura 32: Curvas (a) DSC e (b) TG e DTG do filme de quitosana nas condições: gás N_2 com fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

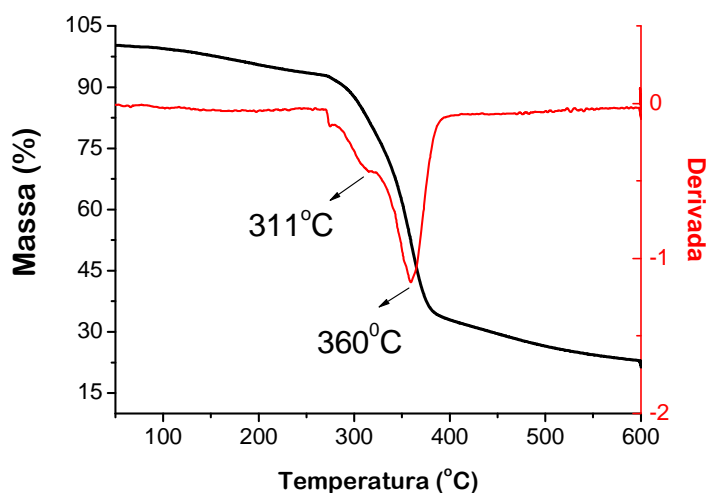
O filme de quitosana apresentou um pico endotérmico próximo a 225 °C, e picos exotérmicos próximo a 275 °C. Na curva TG (Figura 32 b) observou-se picos correspondentes a perda de massa em torno destas temperaturas.

Estes picos podem ser decorrentes da desacetilação da cadeia de quitosana e da decomposição da mesma (Ou, Li *et al.*, 2008), respectivamente. A etapa de decomposição térmica, seguida pela volatilização, pode ser detectada, como um pico endotérmico ou exotérmico, dependendo do balanço entre os dois processos. Aparentemente, neste trabalho, o processo endotérmico, mascarou o pico exotérmico (Niето, Peniche-Covas *et al.*, 1991). Na literatura, várias observações são encontradas a respeito da decomposição térmica da quitosana, as quais mencionam somente picos exotérmicos (Ou, Li *et al.*, 2008) ou somente picos endotérmicos (Chuang, Young *et al.*, 1999). As propriedades térmicas da quitosana são dependentes do grau de acetilação, cristalinidade e massa molar média, que estão provavelmente ligados a origem dos dados diferentes encontrados na literatura.

A figura 33 mostra as curvas DSC e TG para a celulose.



(a)



(b)

Figura 33: Curvas (a) DSC e (b) TG e DTG do filme de celulose de sisal nas condições: gás N₂ com fluxo de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 20 °C.min⁻¹.

O primeiro pico que aparece em 265 °C (DSC) e 311 °C (TG) devem corresponder a decomposição da hemicelulose residual.

A degradação térmica da celulose, que ocorre acima de 300 °C (Figura 33) conduz a despolimerização e a formação do 1-6 anidroglicose (Figura 34). A reação do termólise da celulose (e da hemicelulose, quando este polissacarídeo está presente) ocorre pela quebra de ligações glicosídicas, ligações C-H, C-O e C-C, assim como pela desidratação, descarboxilação e descarbonilação. Estes processos da degradação da celulose (Figura 34) levam a levoglucosana, produzida pelo

transglicosilação que ocorre via reações intramoleculares (Scheirs, Camino *et al.*, 2001) sendo este o produto mais abundante (Meier e Faix, 1999). Os picos observados a 305 °C (DSC) e 360 °C (TG) devem corresponder a estes processos.

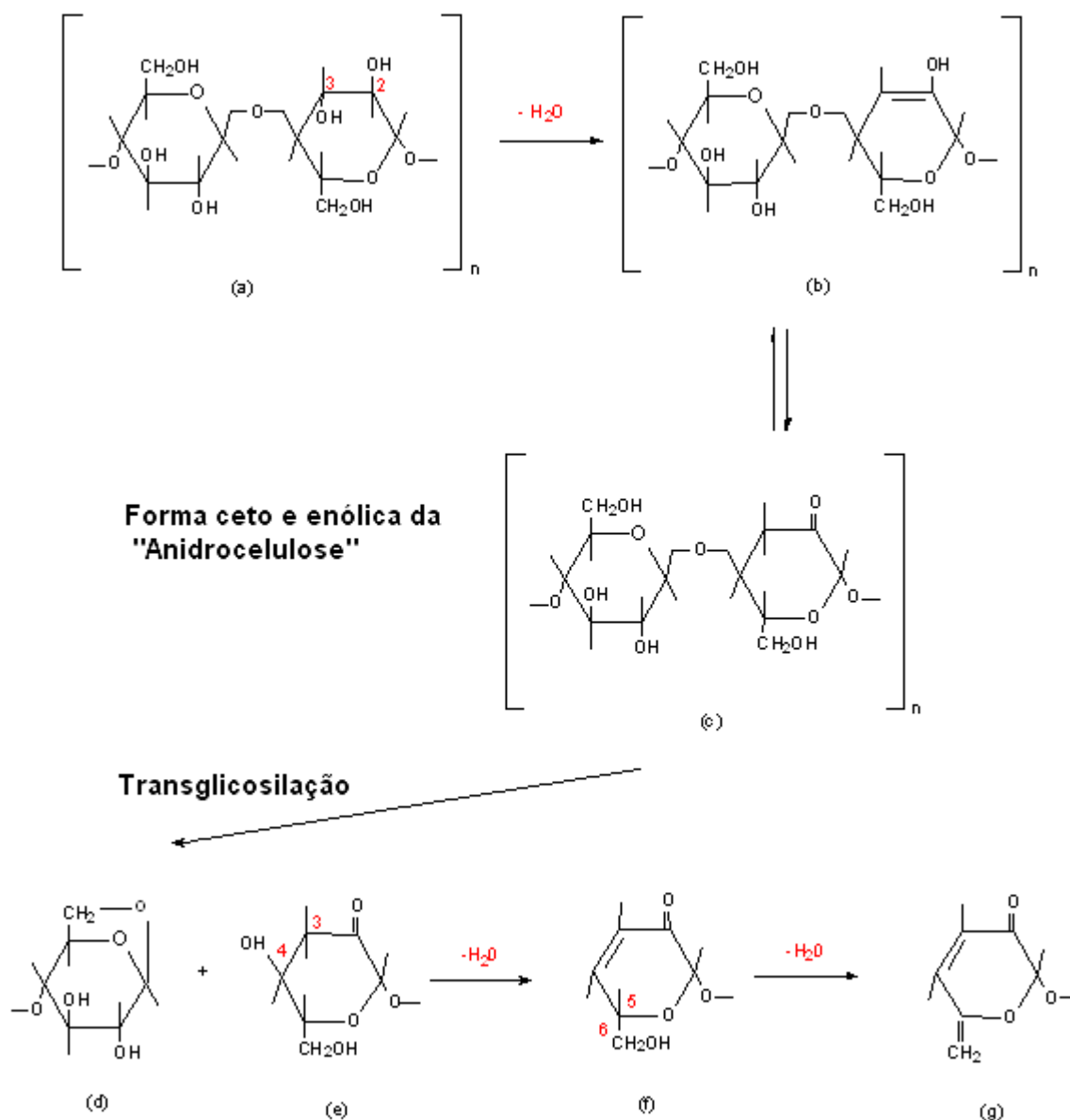


Figura 34: Reações de eliminação de água na celulose durante decomposição térmica (Scheirs, Camino *et al.*, 2001).

A curva DSC para o filme de biocompósito (Figura 35) mostra que o pico endotérmico próximo a 225°C que aparece no filme de quitosana não se apresenta, e dois picos exotérmicos podem ser observados, em 285°C (intensidade baixa) e 315 °C (intensidade alta). Isto pode ser uma indicação que as fortes interações entre quitosana e celulose influenciam no comportamento da decomposição térmica do

biocompósito e, provavelmente, o pico em alta temperatura compreende a decomposição de ambos os polissacarídeos. O pico em 285 °C pode estar relacionado a desacetilação (quitosana) e decomposição de hemicelulose residual. Estes processos geram dois picos na curva DTG, deslocados para maior temperatura, comparativamente as curvas de quitosana (Figura 32) e celulose (Figura 33), provavelmente em decorrência de fortes interações intermoleculares estabelecidas.

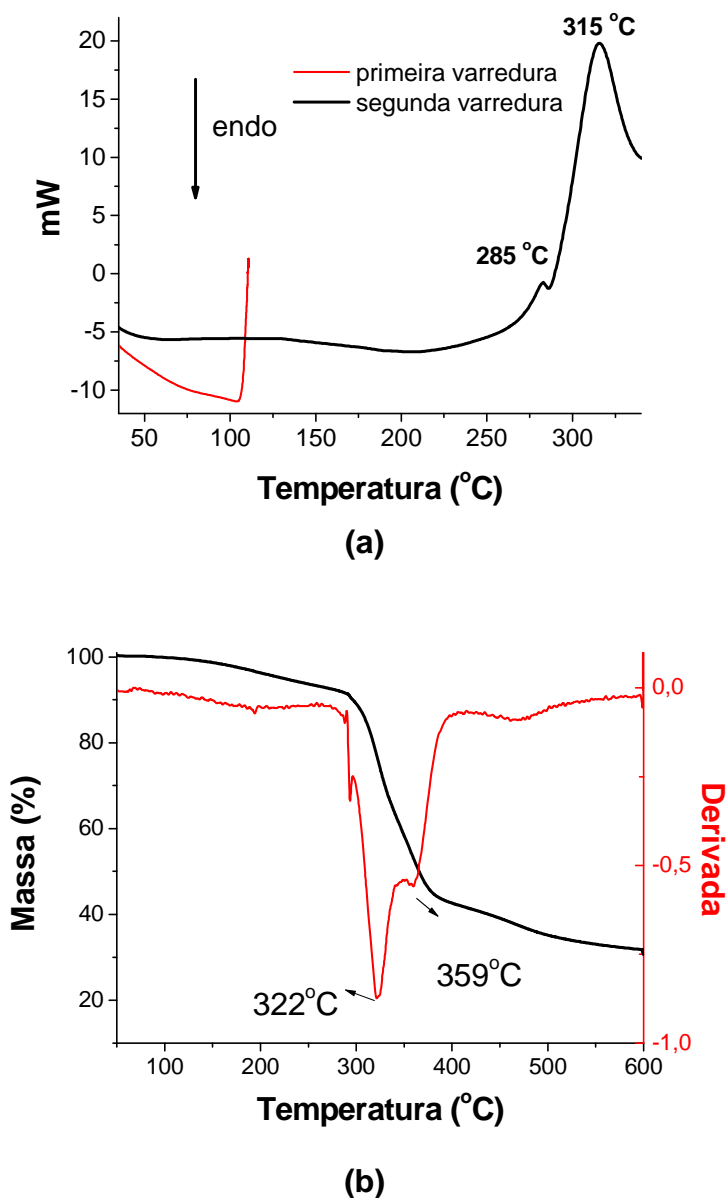


Figura 35: Curvas (a) DSC e (b) TG e DTG do filme de biocompósito nas condições: gás N₂ com fluxo de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 20 °C.min⁻¹

Os resultados de TG indicaram que a perda de massa máxima foi mais elevada para o filme de quitosana, comparada ao filme de celulose de sisal. A porcentagem de perda de massa máxima para o filme de biocompósito é igual aquela do filme de quitosana, e ocorre em uma temperatura intermediária entre os filmes de quitosana e o de celulose de sisal (Tabela 8).

Tabela 8: Dados TG dos filmes, temperatura de máximo de decomposição (T_d) e respectivo percentual de perda de massa do material

<i>Filme</i>	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Perda de Massa (%)</i>
Quitosana	278	74
Celulose de sisal	360	50
Biocompósito	323	74

A volatilização de água dos filmes ocorre em um grande intervalo de temperatura, devido as fortes ligações hidrogênio entre a água e os grupos polares da quitosana e da celulose. Os resultados de TG dos filmes, com respeito a perda de massa máxima, indicam que a absorção de água foi mais significativa nos filmes de quitosana e biocompósito, quando comparados ao filme de celulose de sisal. Além disso, os resultados de TG indicaram também que uma quantidade elevada de voláteis foi produzida durante a decomposição térmica da quitosana, talvez devido a decomposição das unidades acetiladas deste polissacarídeo.

A figura 36 mostra que as curvas de módulo do armazenamento em função da temperatura têm perfil diferente para os filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito.

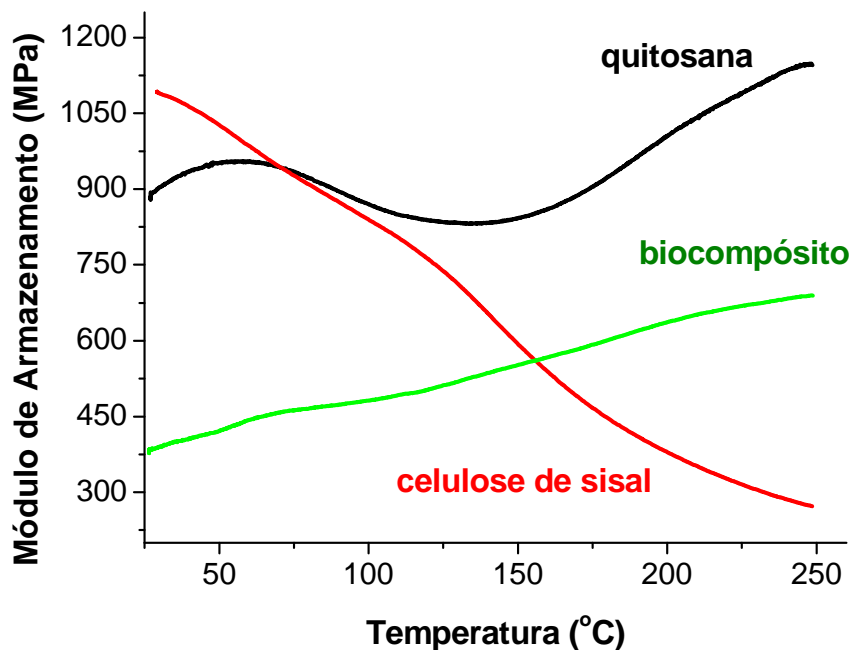


Figura 36: Módulo de armazenamento em função da temperatura dos filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito

O módulo de armazenamento aumentou durante a varredura para o filme de quitosana e de biocompósito, e uma diminuição contínua foi observada para o filme de celulose de sisal. Como mencionado anteriormente, o filme de quitosana e quitosana/celulose biocompósito são mais higroscópicos que o filme de celulose de sisal. A volatilização da água retida no filme elimina o efeito plasticizante, desta molécula, aumentando então o módulo do armazenamento destes filmes durante a varredura. Considerando que acima de 175 °C nenhum dos três filmes contém água residual, pode-se ver que ambos os filmes, de quitosana e biocompósito ficam mais rígidos que o filme de celulose de sisal.

6.4.7. Interações com líquida.

6.4.7.1. O ângulo do contato

As medidas de ângulo do contato de uma gota de água destilada com a superfície dos filmes estão mostradas na figura 37.

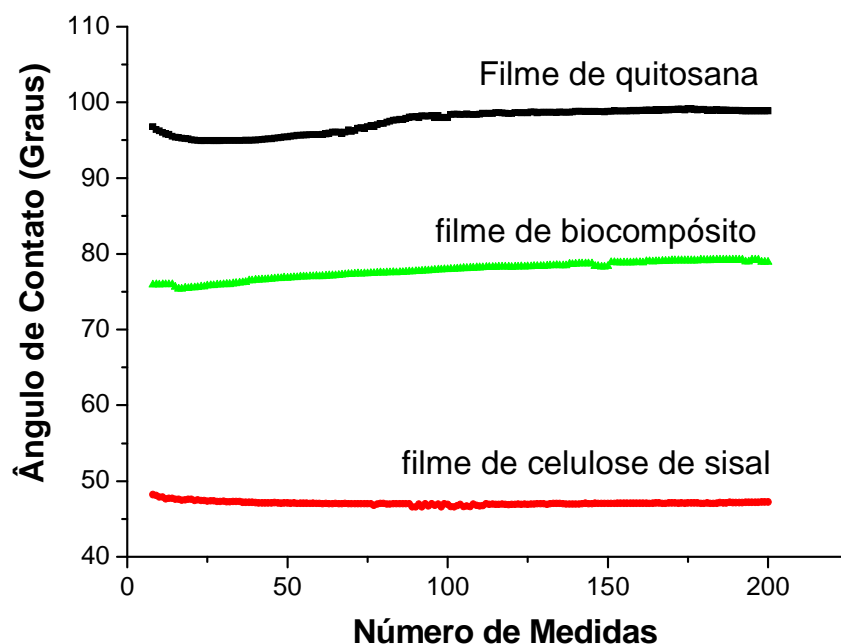


Figura 37: Ângulo de contato de uma gota d'água e a superfície dos filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito

Entretanto, durante a medida observou-se uma deformação na superfície do filme de quitosana, no instante em que ocorreu o contato da gota d'água e a superfície, em consequência da projeção da superfície do filme em direção a gota d'água, que é outro indicativo da elevada afinidade desta superfície e água. Esta deformação afetou o ângulo do contato e não foi, conseqüentemente, possível usar estritamente o valor obtido como um indicativo do caráter hidrofílico/hidrofóbico deste filme, desde que a superfície já não era plana no momento do contato do filme com a água. Neste caso, o elevado ângulo de contato observado é uma consequência da grande afinidade da superfície pela água, e não o contrário, como deve ser considerado se o valor obtido correspondesse a um ângulo "verdadeiro" do contato. Um comportamento similar foi observado para o biocompósito.

Deve-se salientar que resultados semelhantes, com respeito ao elevado ângulo de contato observado para filmes de quitosana, pode ser encontrado na literatura (Cheng-Ho, Fang-Yu *et al.*, 2007; Chen, Wang *et al.*, 2008; Tsai e Wang, 2008), embora este elevado ângulo de contato seja atribuído, por exemplo, a espinha dorsal hidrofóbica das cadeias de quitosana (Cheng-Ho, Fang-Yu *et al.*, 2007; Chen, Wang *et al.*, 2008). Em contrapartida, o ângulo de contato do filme de

celulose de sisal é próximo de 50°, e nenhuma deformação foi observada em sua superfície quando este foi colocada em contato com a gota d'água.

6.4.7.2. Absorção de umidade

Nenhuma diferença significativa foi observada entre filmes de quitosana e filmes de celulose de sisal, quando estes foram submetidos a diferentes umidades. Entretanto, a figura 38 mostra que o filme de celulose de sisal em altas umidades relativas é menos higroscópico que os filmes de quitosana, e que o filme de biocompósito apresentou um comportamento intermediário.

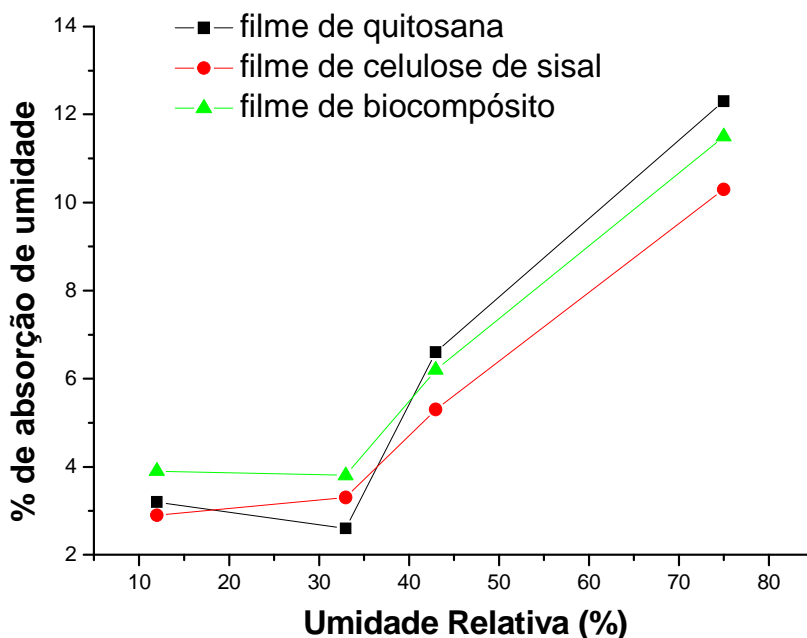


Figura 38: Absorção de umidade dos filmes de quitosana, celulose de sisal e biocompósito

A fim de refinar o estudo da interação da água com os filmes, e obter mais informação sobre o comportamento dos mesmos, estudos baseados em relaxometria de RMN (Bordenave, 2007) foram realizados.

6.4.7.3. Relaxometria de NMR

O parâmetro T_2 , como mostrado no item 4.2.3., traz informações sobre a mobilidade dos prótons, e pode ser usado para identificar os vários estados da água no material de análise. Essa técnica permite avaliar a quantidade relativa de água no

material e assim, qualitativamente, as diferentes formas de água no material. Os filmes foram condicionados previamente em duas umidades relativas (53% ou 85%) antes da análise por RMN. Os resultados são apresentados nas tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9: T₂ (ms) dos filmes de quitosana.

Filme	Intervalo de tempo (ms)	Pico de tempo de relaxação de máximo (ms)	Área relativa (%)
Quitosana 53% de umidade relativa	(0,007-0,056)	0,028	67,4
	(0,183-0,292)	0,231	32,4
	(1,920-2,420)	1,92	0,2
Quitosana 85% de umidade relativa	(0,007-0,045)	0,022	61,3
	(0,370-0,592)	0,468	39,7

Tabela 10: T₂ (ms) dos filmes de celulose de sisal.

Filme	Intervalo de tempo (ms)	Pico de tempo de relaxação de máximo (ms)	Área relativa (%)
Celulose de sisal 53% de umidade relativa	(0,007-0,056)	0,028	61,01
	(0,114-0,183)	0,144	2,5
	(0,468-0,748)	0,592	36,2
	(9,930-15,90)	12,6	0,2
Celulose de sisal 85% de umidade relativa	(0,007-0,090)	0,035	41,5
	(0,183-0,370)	0,292	10,3
	(0,592-1,200)	0,947	47,7
	(32,20-51,50)	40,7	0,5

Tabela 11: T₂ (ms) dos filmes de biocompósito.

Filme	Intervalo de tempo (ms)	Pico de tempo de relaxação de máximo (ms)	Área relativa (%)
Biocompósito (50/50)	(0,007-0,045)	0,022	70,9
	(0,183-0,292)	0,231	28,9
53% de umidade relativa	(6,210-9,930)	7,85	0,2
	(0,007-0,056)	0,028	56,9
Biocompósito (50/50)	(0,370-0,592)	0,468	43,1

O comportamento do filme de quitosana, elaborado a partir da dissolução em NaOH/tiouréia, mostrou um ligeiro aumento na superfície do segundo pico próximo de 0,2 ou 0,5 ms, quando a umidade relativa era maior (85%). Este é um comportamento muito diferente se comparado ao filme de quitosana convencional obtido a partir da dissolução em ácido acético (Bordenave, Grelier *et al.*, 2007) para os quais um aumento muito forte deste pico aparece em altas UR. Parece que a quitosana solubilizada em hidróxido de sódio é menos sensível a vapor d'água e contém menos água livre em sua estrutura. Isto pode ser atribuído ao menor grau de acetilação da quitosana após a solubilização em meio alcalino. O aumento da umidade relativa no condicionamento das amostras não leva à formação de um hidrogel, ao contrário do que acontece com os filmes de quitosana produzidos a partir da dissolução em ácido acético (Bordenave, Grelier *et al.*, 2007). Este comportamento pode ser devido a menor massa molar média após o tratamento alcalino.

A comparação entre o filme de celulose de sisal e o filme de quitosana previamente condicionados em 53 ou 85 % de UR, mostra três picos principais para a celulose e somente dois para quitosana (Tabelas 9 e 10).

Como esperado, com o aumento da UR no condicionamento da amostra, o espectro do filme de celulose mostra um aumento da mobilidade dos prótons de água, sugerindo "camadas com água cada vez mais livre". Em UR a 50 %, o pico em 0,2 ms observado para a quitosana (área 32,4 %), pareceu mover-se para próximo de 0,6 ms para a celulose (área 36,2 %), sugerindo moléculas de água livres ligadas

a parte exterior do filme de celulose. O mesmo fenômeno foi observado em UR a 85 %. Em conseqüência, os filmes de quitosana e de celulose exibiram um comportamento diferente com respeito ao vapor de água. O filme de quitosana mostrou ser mais sensível as variações da umidade, sendo observado que há mais água ligada ao filme de quitosana que ao filme de celulose.

Este comportamento dos dois filmes em relação ao vapor d'água pode ser devido, como mencionado por Wu *et al.* (Wu, Yu *et al.*, 2004), a uma afinidade mais intensa de quitosana com as moléculas de água e ao volume maior dos grupos amino ($19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) na quitosana quando comparado aos grupos hidroxila ($13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) na celulose, ou seja, as cadeias de quitosana estão mais afastadas, facilitando a penetração da água. Além disso, a basicidade elevada do átomo do nitrogênio (do grupo amino da quitosana), quando comparado ao átomo de oxigênio (da celulose - grupos -OH) conduz a ligações hidrogênio mais intensas com moléculas de água, o que pode também contribuir para os resultados observados por RMN. A comparação do biocompósito com os filmes de celulose e quitosana mostrou que o comportamento do biocompósito foi próximo daquele do filme de quitosana (tabelas 9, 10 e 11), indicando que a presença de quitosana exerce grande influência na afinidade por água do biocompósito.

Finalizando o estudo dos filmes, um resultado interessante foi que o filme de quitosana elaborado no sistema de solvente NaOH/tiouréia apresenta 11 % em massa de solubilização em água e que o material manteve sua integridade. O solvente freqüentemente usado para produção de filmes de quitosana é ácido acético, e produz um filme que é totalmente solúvel em água (Möller, Grelier *et al.*, 2004). Esta baixa solubilidade em água dos filmes de quitosana obtidas no sistema de solvente NaOH/tiouréia é uma característica interessante para a aplicação em embalagens usadas na preservação de alimentos. O filme de celulose é insolúvel em água.

6.5. Acetatos de celulose de sisal

A celulose utilizada na obtenção dos acetatos correspondeu a celulose mercerizada por 1 h a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. A celulose de sisal sofreu dissolução e posterior acetilação usando anidrido acético $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ como foi descrito no item 5.6..

A celulose tem três sítios reativos, que são as hidroxilas (OH) ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 da celulose (Figura 2). No caso de um acetato com grau de substituição (GS) 1,0, em média apenas uma das hidroxilas do anel foi substituída pelo grupo acetila (CH_3COO^-), um GS 3,0 representa que todas as hidroxilas da celulose foram substituídas por CH_3COO^- .

A fim de obter acetatos de celulose com diferentes graus de substituição (GS), diferentes volumes de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ foram usados nas reações de acetilação da celulose (Tabela 12).

Tabela12: Volume de anidrido acético utilizado e GS dos acetatos de celulose esperados.

Amostra	Volume de Anidrido Acético (mL.g^{-1} de celulose)*	GS pretendido
Acetato de celulose	0,6	1,5
	1,2	2,5
	1,8	3,0
	(excesso de anidrido)	3,0

*para cada grama de celulose foi adicionado o volume em mL de anidrido acético para a obtenção do GS desejado.

Na tabela 12 está relacionado o volume de anidrido acético em mililitros por grama de celulose que foram utilizados no intuito de se obter os respectivos graus de substituição da celulose.

6.6. Propriedade dos ésteres de celulose de sisal

6.6.1. Grau de substituição (GS)

Os graus de substituição para os acetatos de celulose obtidos após a reação com anidrido acético foram determinados por análise de RMN ^1H (espectros não mostrados) (Tabela 13).

Tabela 13: Graus de substituição (GS) obtidos para os acetatos de celulose em relação ao GS pretendido.

Amostra	GS pretendido	GS obtido
Acetato de celulose	1,5	0,5
	2,5	1,0
	3,0	1,5
	3,0 (excesso de reagente)	2,2

Como é possível observar (Tabela 13) o GS obtido foi menor que o pretendido. Mesmo utilizando excesso de anidrido acético não foi possível obter o grau máximo de substituição da celulose de sisal.

Isso pode ter ocorrido devido as interações intramoleculares na cadeia de celulose, ligações hidrogênio entre as cadeias pela presença de grupos OH, o que acarreta uma separação não suficiente das cadeias, ou seja, levando a agregação, impedindo uma acetilação uniforme da celulose (Ass, Ciacco *et al.*, 2006).

6.5.2. Massa Molar Média.

Foram feitas análise por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) dos acetatos de celulose a fim de determinar a massa molar média e investigar a presença de agregados de cadeias de acetatos de celulose em solução.

Os resultados apresentados na figura 39 e na tabela 14 são referentes a parte solúvel da solução de acetato de celulose em NMP.

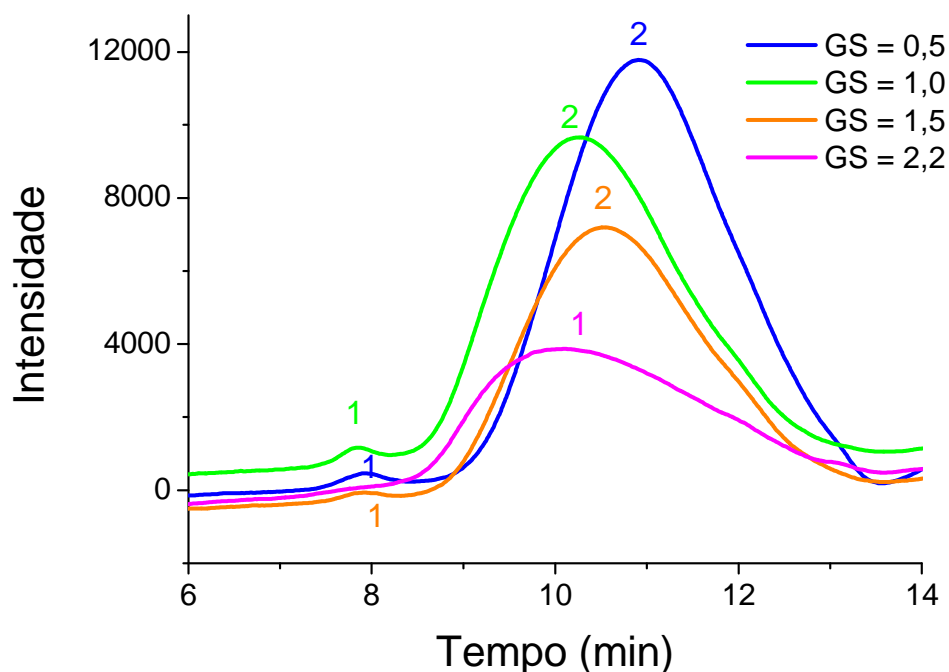


Figura 39: Cromatogramas dos acetatos de celulose.

Com é possível observar, os três acetatos de menor GS apresentaram dois picos, um menos intenso que corresponde a massa molar média maior que 10^6 g.mol^{-1} e um pico de alta intensidade que corresponde a massa molar média entre 40000 e 86400 g.mol^{-1} (Figura 39, Tabela 14). O acetato de celulose mais substituído, GS igual a 2,2, apresentou apenas um pico intenso correspondente a massa molar média em torno de 100000 g.mol^{-1} .

Tabela 14: Dados SEC dos acetatos de celulose: massa molar mássica média (\overline{M}_w) e polidispersividade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)

Amostra	GS obtido	Pico 1 $M_w \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	Pico 2 $M_w \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	M_w/M_n
Acetato de celulose	0,5	$> 10^6$	43800	2,0
	1,0	$> 10^6$	86400	2,6
	1,5	$> 10^6$	62400	2,3
	2,2	-	100200	3,3

O pico 1 (Tabela 14 e Figura 39) que aparece para os acetatos de celulose de GS 0,5; 1,0 e 1,5 pode corresponder a agregação das cadeias. Ass *et al.*(Ass,

Ciacco *et al.*, 2006) e Ciacco *et al.* (Ciacco, 2003; Ciacco, Liebert *et al.*, 2003; Ass, Ciacco *et al.*, 2006) mostram que acetatos de celulose de sisal, obtidos a partir de celulose previamente tratada por mercerização, apresentam agregação das cadeias. Esta agregação pode ter ocorrido antes da acetilação permanecendo durante a reação. Isso poderia explicar também os baixos valores de GS obtidos (Tabela 13), pois a agregação dificulta o acesso do reagente. Ainda, as cadeias do acetato gerado podem agregar sendo a interação intermolecular do tipo ligação hidrogênio, mais intensas nos acetatos menos acetilados, devido a presença de maior número de grupos OH (Tabela 14).

6.5.3. Análise Térmica.

6.5.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG).

A fim de examinar o comportamento da decomposição térmica dos acetatos de celulose obtido foram feitas análises de DSC e TG. A figura 40 mostra as curvas DSC de alguns acetatos de celulose e da celulose mercerizada. Os demais (figuras não mostradas) apresentam comportamento similar.

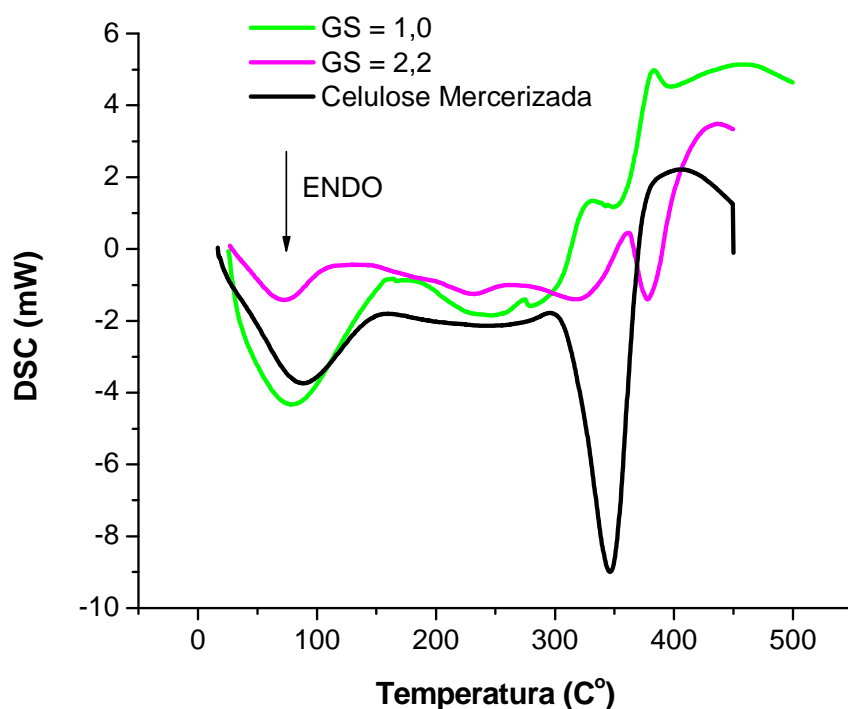


Figura 40: Curvas DSC dos acetatos de celulose nas condições: gás N₂ com fluxo de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 20 °C.min⁻¹.

Todos os acetatos de celulose apresentaram um pico endotérmico em torno 80 °C que corresponde a eliminação de água residual da amostra. No geral, os acetatos mais substituídos apresentam maior estabilidade térmica, pois os picos referentes a decomposição aparecem em maiores temperaturas, uma diferença que é mais explícita nas curvas TG (Figura 41 e tabela 15).

Este aumento da temperatura de decomposição pode ser explicado pelas reações de decomposição da celulose (Figura 34) na qual o processo de eliminação de água acontece devido as hidroxilas ligadas a estrutura da celulose. Se estas estiverem substituídas, a temperatura na qual a decomposição térmica ocorre pode aumentar. A hidroxila ligada ao C (6) (Figura 13) normalmente tem maior grau de substituição parcial que as outras hidroxilas reativas, devido ao menor impedimento estérico para reação. Esta hidroxila está envolvida na formação da levoglucosana (Figura 34), uma das principais etapas de decomposição térmica da celulose. Um maior grau de substituição desta hidroxila pode levar um deslocamento para maiores temperaturas de decomposição (Ramos, Frollini, Koschella *et al.*, 2005). Deve-se salientar que acima de 200 °C pode ocorrer a fusão dos acetatos, seguido de decomposição. Nas curvas DSC (Figura 40) os picos endotérmicos relacionados a fusão não aparecem de forma clara, provavelmente devido a decomposição dos mesmos.

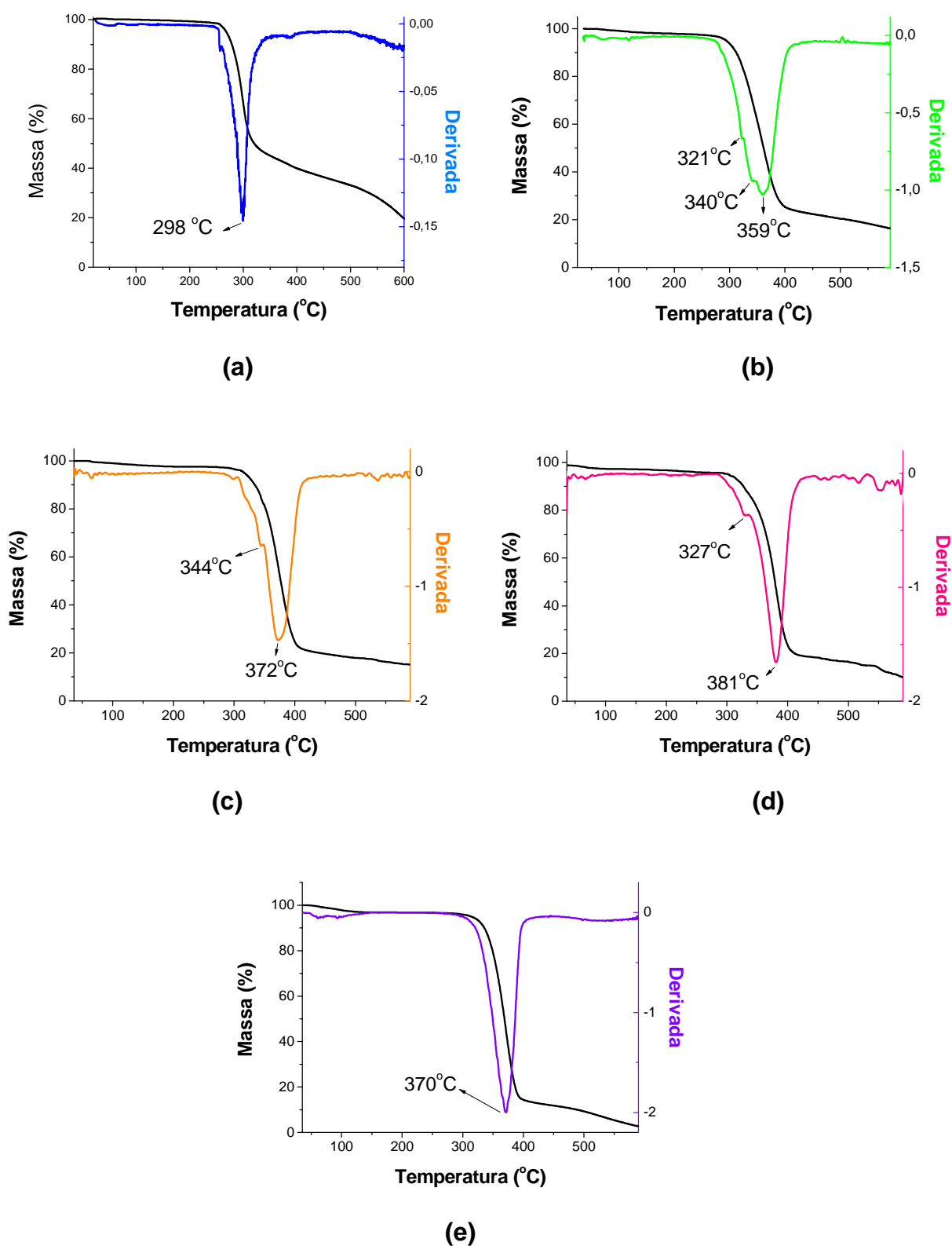


Figura 41: Curvas TG e derivada primeira do acetato de celulose (a) GS = 0,5; (b) GS = 1,0; (c) GS = 1,5, (d) GS = 2,2 e (e) celulose mercerizada nas condições: gás N₂ com fluxo de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 20 °C.min⁻¹.

Tabela 15: Dados de TG dos acetatos de celulose de sisal: temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de decomposição (T_f), temperatura de decomposição máxima (T_d) e perda de massa em %.

Amostra	GS	T_i (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)	Perda de Massa (%)
Acetato de celulose	0,5	252,3	348,5	297	78,3
	1,0	281,3	413,2	359	72,2
	1,5	295,8	419,3	372	76,1
	2,2	301,9	421,3	381	77,1

Na tabela 15, se observa o aumento de temperatura de decomposição dos acetatos conforme se aumenta o GS, este mesmo comportamento também é relatado por Barud *et al.* (Barud, De Araujo Junior *et al.*, 2008) na análise térmica de acetatos obtidos de celulose bacteriana com diferentes GS.

Após a caracterização dos acetatos de celulose proveniente de sisal, foram preparados filmes a partir da dissolução dos acetatos em DMAc/LiCl.

6.6. Filmes de acetato de celulose, com e sem reforço de celulose, preparados a partir de soluções em DMAc/LiCl

Foram preparados filmes de acetato de celulose com e sem reforço de celulose nas proporções mostradas na tabela 16.

Tabela 16: Relação dos filmes de acetato de celulose obtidos a partir da dissolução em DMAc/LiCl com e sem reforço de celulose de sisal.

Amostra de acetato (GS)	% de acetato (em massa)	% de celulose (em massa)	Filme
0,5	-	-	não formou
1,0	100	0	AC1000
	95	5	AC1005
	90	10	AC1010
1,5	100	0	AC1500
	95	5	AC1505
	90	10	AC1510
2,2	100	0	AC2200
	95	5	AC2205
	90	10	AC2210
-	0	100	CELULOSE

Foram preparados 9 filmes de acetato de celulose, três de cada acetato, com exceção do acetato de celulose de GS 0,5 que apresentou muita fragilidade na preparação, o que impossibilitou a lavagem, visto que o mesmo se partia em pequenos pedaços, descaracterizando a formação de filme.

O mesmo procedimento empregado na preparação dos filmes de acetato de celulose foi aplicado na preparação do filme celulose.

6.7. Propriedades dos filmes de acetato de celulose e filme de celulose

A análise dos filmes por absorção atômica de lítio e análise elementar para detecção de nitrogênio, mostraram que a lavagem dos mesmos foi eficiente no que se refere a eliminação de LiCl e DMAc, visto que nenhum filme apresentou quantidades significativas destes elementos.

A maioria dos filmes obtidos neste trabalho se apresentou translúcido, em uma escala que diminui do filme de celulose (que é quase transparente), para o filme

de acetato GS 1,0 e termina com o filme de acetato de GS 1,5. As exceções correspondem aos filmes de acetato GS 2,2 que são brancos, opacos e quebradiços.

Apesar de ter sido utilizada a mesma quantidade de massa (1 g de acetato + celulose em 50 ml de DMAc e 2,5 g de LiCl) dos compostos e o mesmo volume de solução (4 mL em uma placa de vidro de 5 cm de diâmetro) para a obtenção de cada filme as espessuras dos mesmos apresentaram certa variação (Tabela 17). Em particular, o filme AC2200 (filme de acetato de celulose GS 2,2, sem celulose) foi o mais espesso (Tabela 17), porém, aparentemente aerado.

Tabela 17: Relação entre espessura média e aparência dos filmes.

Filme	Espessura média (mm)	Aparência do filme
AC1000	0,05 ± 0,010	transparente e maleável
AC1005	0,05 ± 0,005	transparente e maleável
AC1010	0,05 ± 0,005	transparente e maleável
AC1500	0,04 ± 0, 010	transparente e maleável
AC1505	0,22 ± 0,030	opaco e rígido
AC1510	0,09 ± 0,010	translúcido e resistente
AC2200	0,57 ± 0,035	opaco e frágil
AC2205	0,43 ± 0,040	opaco, rígido e frágil
AC2210	0,37 ± 0,095	opaco, rígido e frágil
CELULOSE	0,04 ± 0,000	transparente e maleável

Outra característica observada na preparação dos filmes é que estes se retraíram no momento da secagem, diminuindo assim o diâmetro, o que pode ser justificado pela eliminação do sistema de solvente e mesmo a evaporação de água residual, por exemplo, presente no DMAc, e posterior agrupamento das cadeias de polímeros. O único filme que não se contraiu no momento da secagem foi o AC2200, o que pode ser explicado pelo fato deste corresponder ao acetato mais substituído, o que diminui a atração entre as cadeias devido ao menor número de OH que interagem. Outro motivo pode estar relacionado ao número e volume dos grupos

acetato presentes, o que também dificulta a aproximação e acomodação das cadeias. Isto explicaria também a menor espessura do filme de celulose.

6.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de MEV (Figura 42-45) permitiu observar a morfologia da superfície dos filmes.

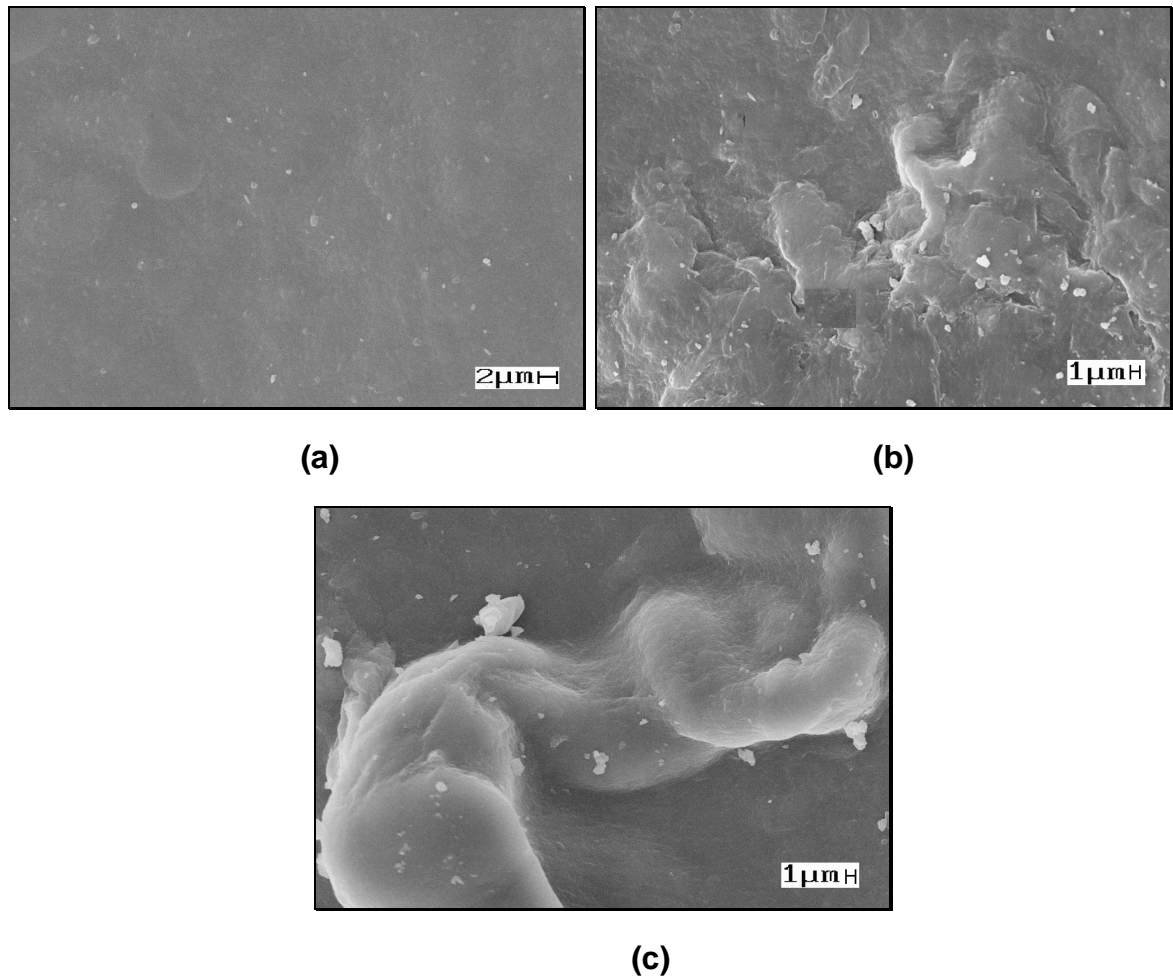


Figura 42: Micrografia de MEV da superfície dos filmes (a) AC1000, (b) AC1005 e (c) AC1010 com ampliação de 5000 vezes.

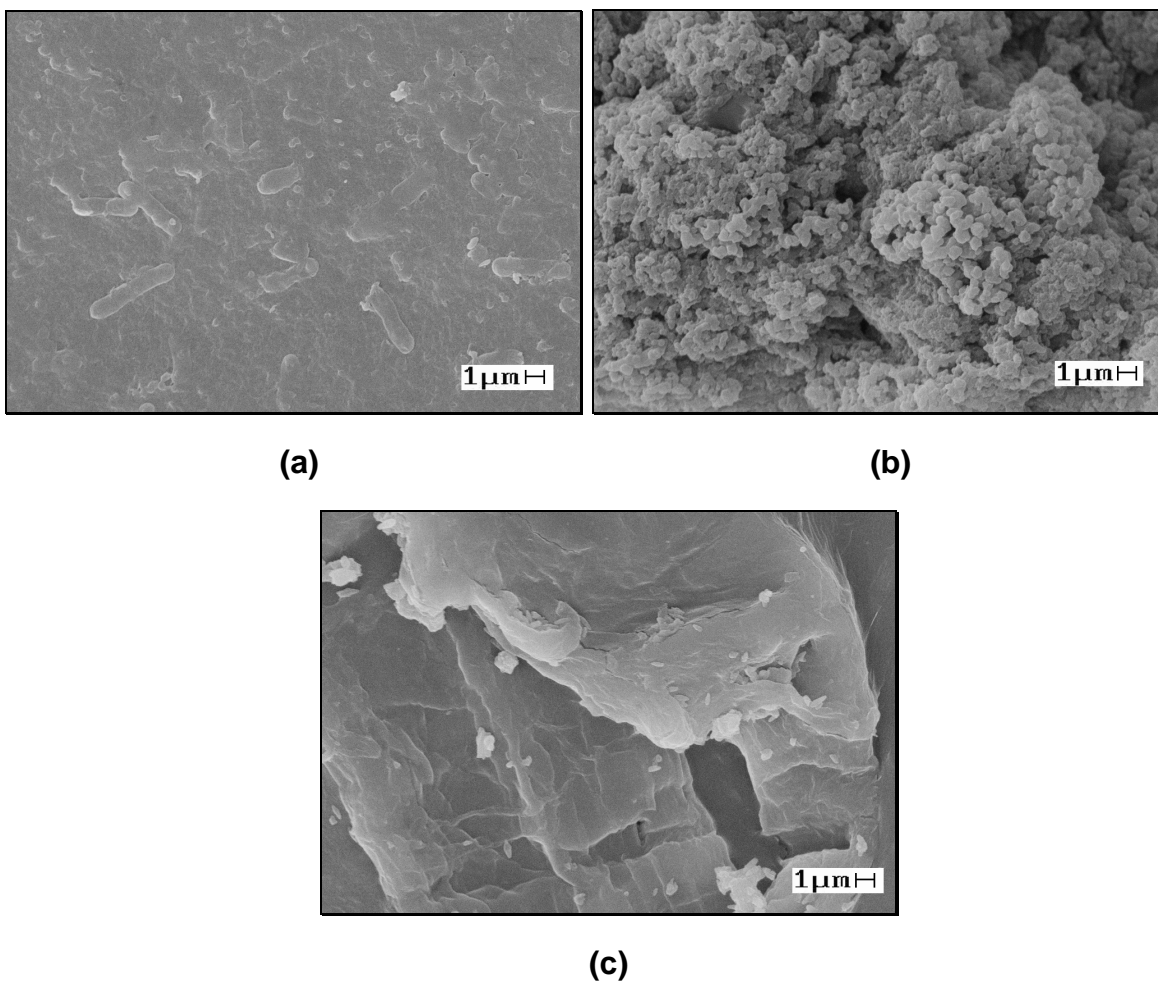
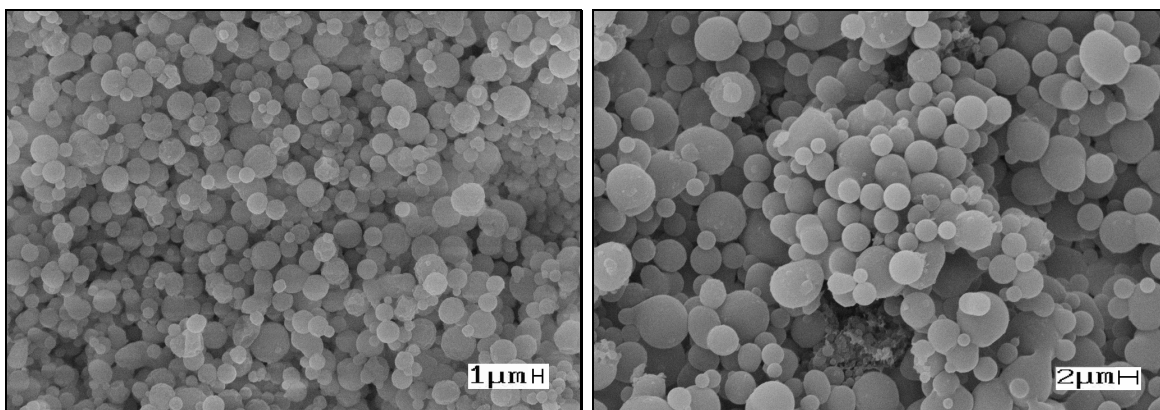


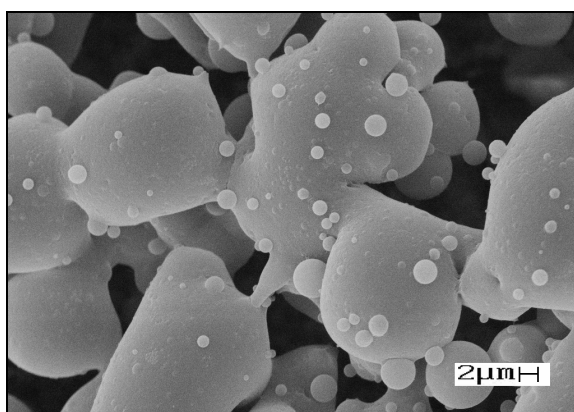
Figura 43: Micrografias de MEV da superfície dos filmes (a) AC1500, (b) AC1505 e (c) AC1510 com ampliação de 10000 vezes.

Foi possível observar que os filmes que apresentaram uma menor espessura (Tabela 17), AC1000, AC1005, AC1010 (Figura 42), AC1500, AC1510 (Figura 43, **a** e **b**) e filme de celulose (Figura 45), apresentaram uma estrutura mais compacta e aparentemente lisa quando comparados aos filmes das figuras 44 e 43, **c**. Também se observou que os filmes de acetato puro são mais lisos que os filmes de acetato com reforço de celulose (com exceção do filme AC2200), os quais aparentemente apresentaram fibras em sua superfície.



(a)

(b)



(c)

Figura 44: Micrografias de MEV da superfície dos filmes (a) AC2200, (b) AC2205 e (c) AC2210 com ampliação de 5000 vezes.

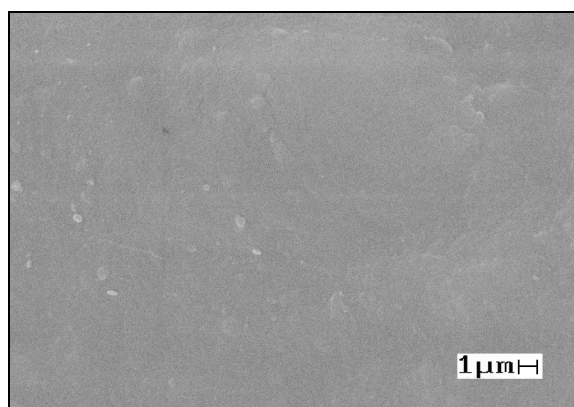


Figura 45: Micrografia de MEV da superfície do filme de celulose de sisal com ampliação da 10000 vezes.

Os filmes de acetato de celulose com GS 2,2 (Figura 44, a e b) apresentaram uma superfície com elementos aproximadamente esféricos com dimensões em torno de 2-3 μm . Essas estruturas espaçadas podem explicar a espessura destes filmes e

a sua fragilidade. Destaca-se que a obtenção destas esferas com as dimensões observadas, a partir de soluções de DMAc/LiCl pode ser importante para a aplicação de liberação controlada de drogas. No filme reforçado com 10% de celulose (Figura 44, **c**) se observa que aparentemente houve certa “junção” destas esferas, gerando uma morfologia diferenciada das amostras AC2200 e AC2205.

No caso do filme AC1505 (Figura 43, **b**), a superfície é muito rugosa e densa, sem espaços, o que pode ter levado a um material, menos quebradiço e menos espesso que os filmes de acetato GS 2,2.

6.7.2. Resistência a tração

Os filmes foram caracterizados quanto a resistência a tração (Figura 46).

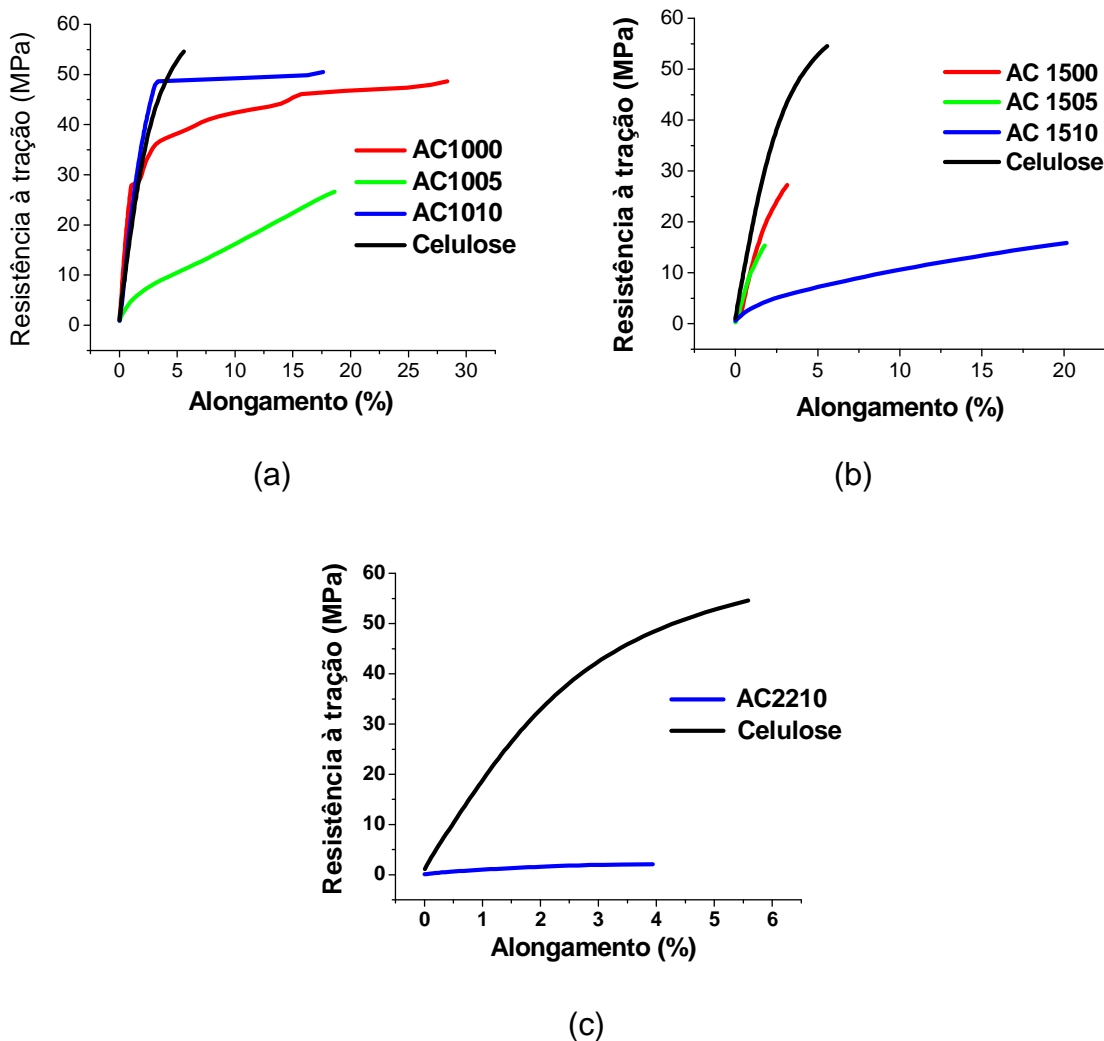


Figura 46: Gráfico de resistência a tração versus alongamento dos filmes de acetato de celulose (a) GS = 1,0, (b) GS = 1,5 e (c) GS = 2,2 comparados com o filme de celulose.

Os três filmes de acetato de celulose GS 1,0 apresentaram um alongamento considerável, visto que o filme AC1000 chegou a alongar quase 30 %. O filme AC1010 apresentou alta resistência a tração (aproximadamente 60 MPa), acima daquela do acetato sem reforço e comparável ao do filme de celulose, porém com maior alongamento que este. Também foi possível observar que AC1000 e AC1010 apresentam um comportamento similar, no que diz respeito ao alongamento durante a tração que chega a quase 20 % no caso do filme AC1000. Todos os outros filmes estudados por essa técnica apresentaram um comportamento como o da figura 22 b (Roylance, 2001) que corresponde apenas ao “empescoçamento” do filme até a ruptura.

Os filmes AC1500 e AC1505 apresentam pouco alongamento, sendo o primeiro o mais resistente dos três filmes de acetato de celulose GS 1,5 chegando a suportar em torno de 27 MPa. O filme AC1505 foi o menos resistente dos três, (Figura 46, b) provavelmente devido a sua estrutura rugosa e rígida, que levou a um alongamento menor que 2 %, e promoveu a ruptura do filme com menos força que a necessária para romper o filme AC1500.

O filme AC1510, que visualmente era o mais maleável dos três aparece no gráfico com um alongamento superior a 20 % e resistências de 16 MPa, um pouco acima do filme AC1505 (15,3 MPa).

Não foi possível realizar medidas de tração nos filmes AC2200 e AC2205 devido a fragilidade dos mesmos, o que impossibilitou que as amostras fossem presas na garra, como necessário para esta análise. O filme AC2210, apresentou baixíssima resistência a tração, pouco mais de 2 MPa, e menos de 4 % de alongamento. Com mencionado anteriormente (Tabela 17), os filmes deste acetato se mostraram muito frágeis e suas superfícies muito irregulares e porosas (Figura 44) o que pode levar a baixa resposta a tração.

O filme de celulose mostrou boa resistência a tração, quase 60 MPa, e baixo alongamento, menos de 6 %. Isso pode ser devido as fortes ligações hidrogênio entre as cadeias de celulose, o que gera grande resistência de uma cadeia “escorregar” em relação a outra, não favorecendo assim o alongamento.

A figura 47 mostra a superposição de todas as curvas de resistência a tração.

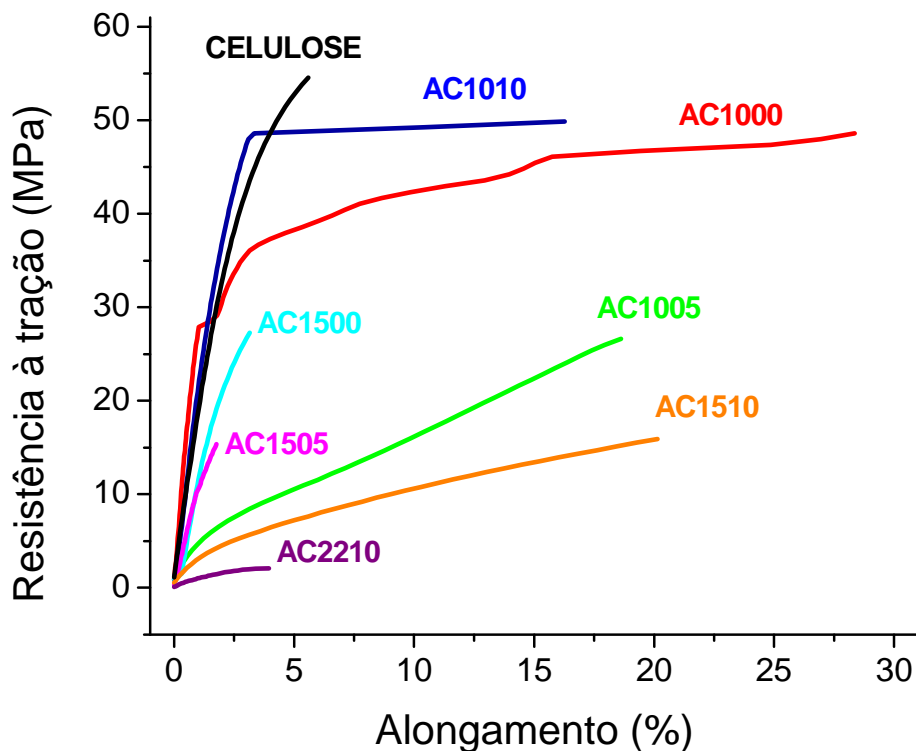


Figura 47: Resistência a tração versus alongamento de todos os filmes analisados.

Comparando todos os filmes foi possível observar que o filme AC1010 apresentou a maior resistência a tração, bem diferente do filme AC1510, que tem a mesma quantidade de celulose, apresentou um alto alongamento, porém pouca resistência. Isso pode ser devido ao fato de que no filme AC1010 existe maior interação intermolecular, quando comparado ao filme AC1510, devido ao maior número de OH não substituídos deste acetato. As ligações hidrogênio em maior número provavelmente lhes fornecem maior resistência a tração, porém, com um pouco menos de resistência que o filme de celulose ao deslizamento das cadeias no alongamento. Essa explicação pode ser aplicada também na comparação dos filmes AC1005 com AC1505 e dos filmes AC1000 com AC1500. O filme AC2210 apresentou um comportamento muito diferente dos outros obtidos, muito provavelmente por sua estrutura supramolecular peculiar (Figura 44, c), como já mencionado.

No geral, filmes preparados a partir do acetato menos substituído (GS 1,0) mostraram melhores propriedades, considerando resistência a tração e alongamento.

6.7.3. Absorção de umidade

Os filmes foram caracterizados com relação a absorção de umidade (Figura 48).

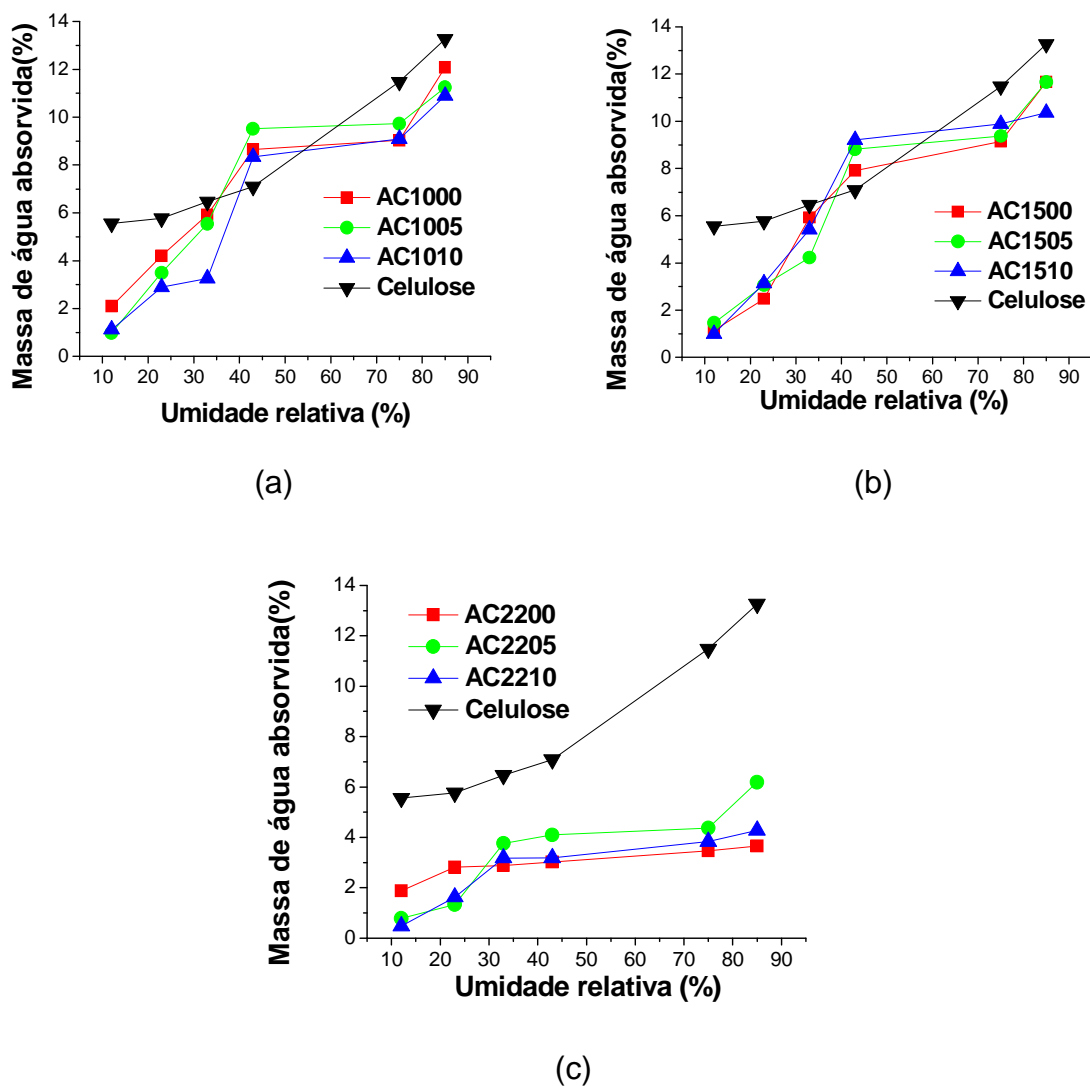


Figura 48: Absorção de umidade dos filmes de acetato de celulose (a) GS 1,0, (b) GS 1,5, (c) GS 2,2 e filme de celulose.

É possível observar (Figura 48) que, com exceção da umidade relativa em torno de 43 %, o filme de celulose apresentou maior absorção de água, quando comparado com os filmes de acetato de celulose GS 1,0 e 1,5, chegando a quase

14% de massa de água absorvida em uma umidade relativa de 85%. Esse comportamento pode ser devido as ligações hidrogênio que os grupos hidroxila da celulose podem estabelecer com as moléculas de água. Devido ao maior número destes grupos na celulose, em relação aos acetatos, essa maior higroscopicidade já era esperada.

Os filmes de acetato de celulose com GS 1,0 e 1,5 apresentaram um comportamento muito semelhante entre si (Figura 48, a e b), com absorção máxima para o filme AC1000 em torno de 12% em umidade relativa de 85%. A presença de celulose como reforço não alterou de forma significativa a absorção de umidade.

Os filmes de acetato de celulose de GS igual a 2,2 apresentaram menor absorção de água, sendo menos higroscópico o AC2200, como já era esperado, devido ao menor número de grupos hidroxila deste material.

6.7.4. Análise Térmica

Os filmes foram caracterizados quanto as propriedades térmicas.

Nas figuras de 49 a 51 estão mostradas as curvas DSC, TG / DTG e DMTA obtidas para os filmes de acetato de celulose GS 1,0.

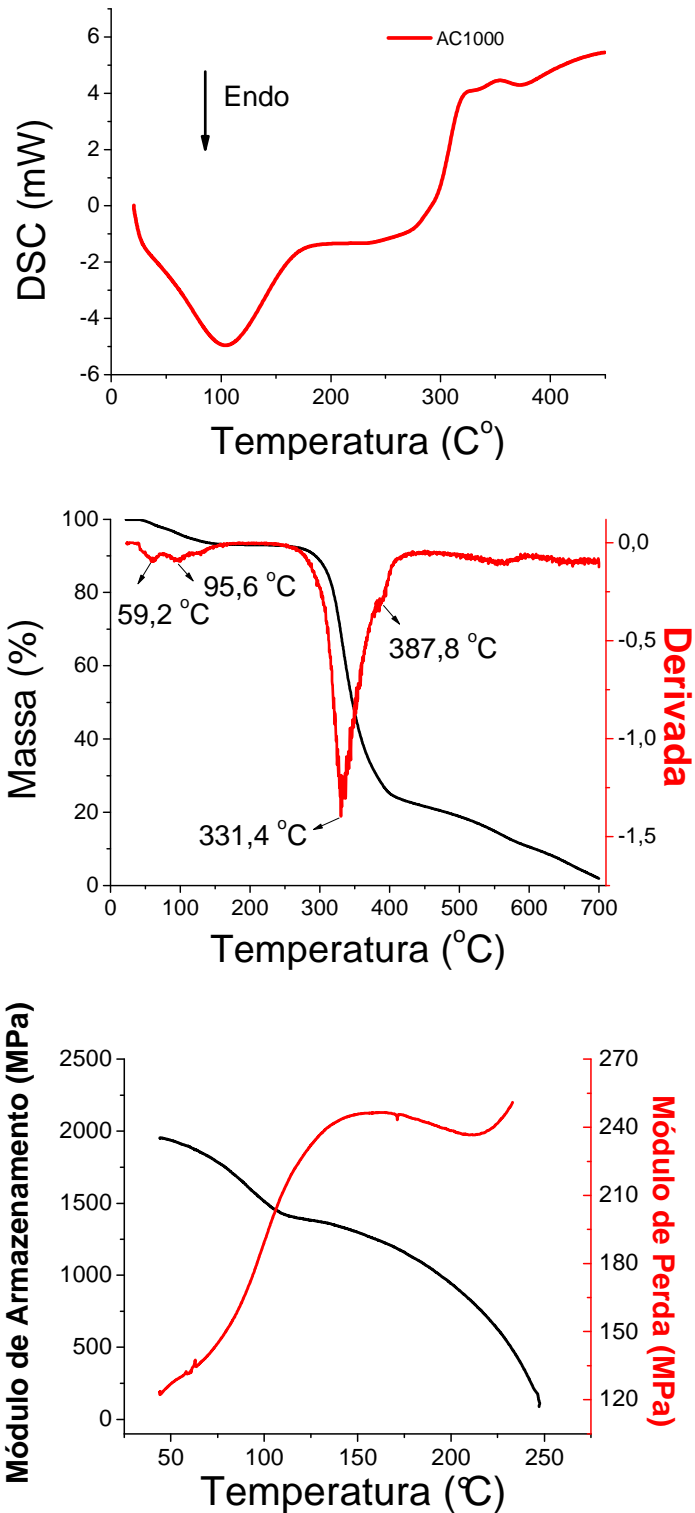


Figura 49: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do filme AC1000 (GS 1,0 não reforçado).

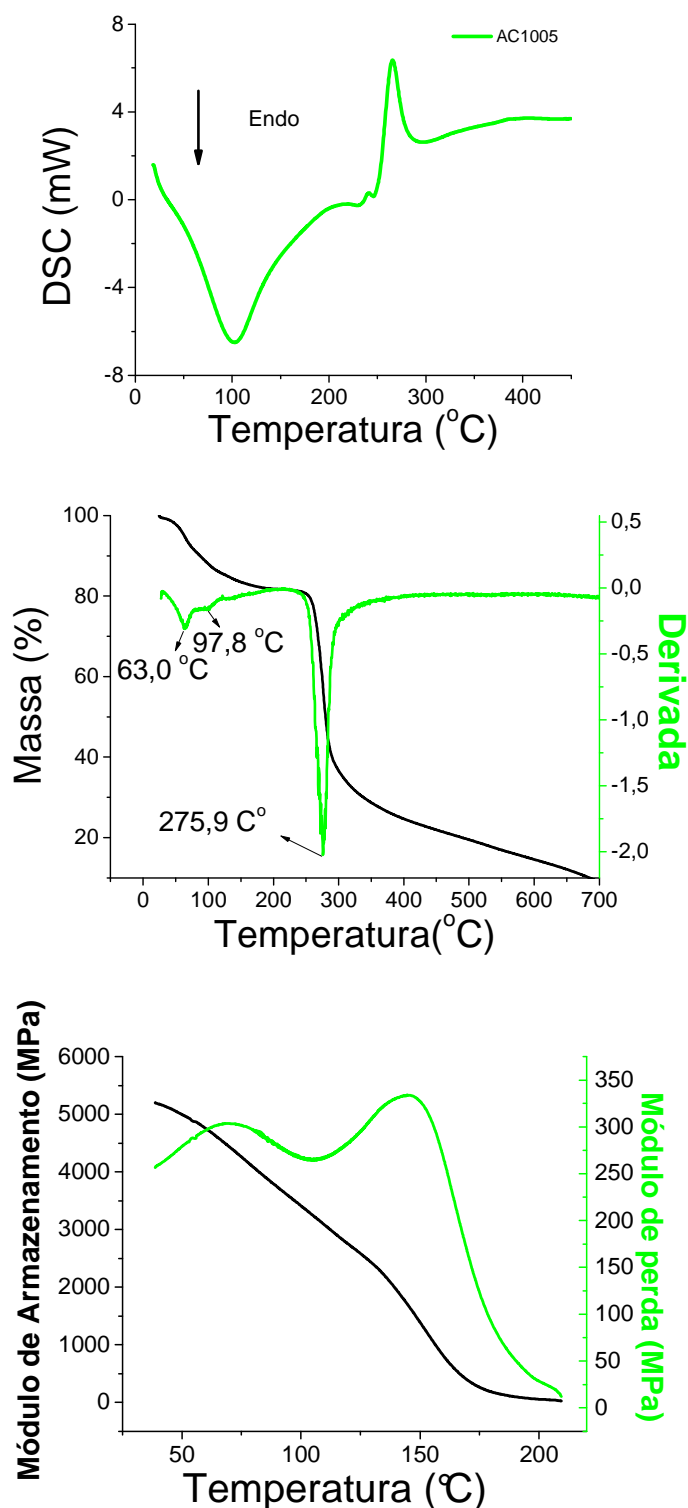


Figura 50: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do filme AC1005 (GS 1,0; 5 % de celulose).

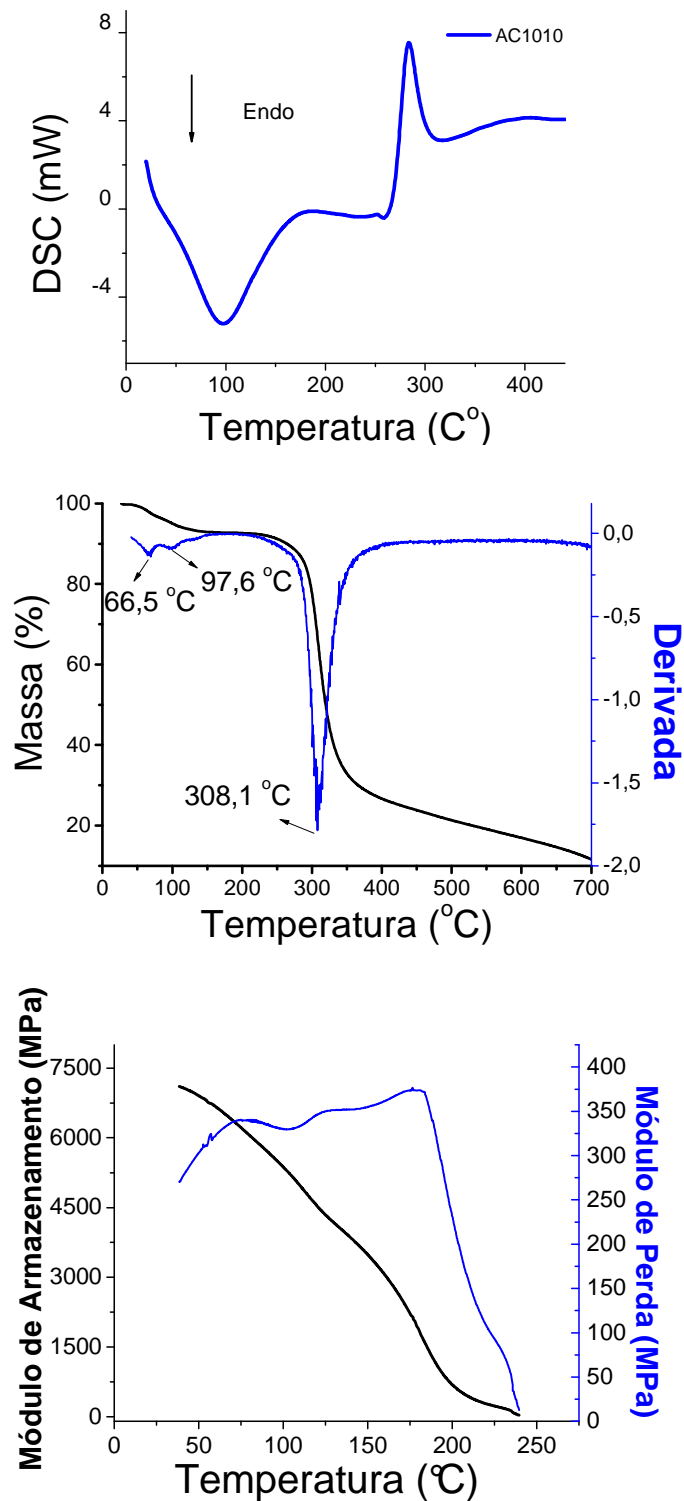


Figura 51: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do filme AC1010(GS 1,0; 10 % de celulose).

Tabela 18: Dados de TG dos filmes de acetato de celulose GS =1,0: (T_i) temperatura inicial de decomposição e (T_f) temperatura final de decomposição, (T_d) temperatura de decomposição máxima, perda de massa em % e temperatura de transição vítrea (T_g) do acetato de celulose.

Filme	T _i (°C)	T _f (°C)	T _d (°C)	Perda de Massa (%)	T _g (°C) (DMTA)
AC1000	262	426	331	76,7	161
AC1005	238	322	276	68,4	146
AC1010	240	372	308	72,8	180

A partir das curvas DSC do filmes (Figuras 49-51) é possível observar um pico endotérmico em aproximadamente 100 °C que corresponde a perda de umidade absorvida (ou adsorvida) pelo acetato de celulose, e um pico exotérmico próximo de 300 °C correspondente a decomposição térmica do acetato. Ainda analisando as curvas DSC não foi possível detectar a T_g, que corresponde a uma mudança na linha de base da curva, que muito provavelmente foi mascarado pelo pico endotérmico referente a eliminação de água.

A partir da curvas TG (Figuras 49-51) observou-se dois estágios de perda de massa para os filmes de acetato de celulose GS igual a 1,0. O primeiro estágio, entre 25 e 110 °C, é atribuído, como já foi mencionado anteriormente, a perda de umidade absorvida (ou adsorvida) pelo acetato de celulose, devido a sua natureza polar, e corresponde ao fenômeno de desidratação física, responsável pela perda de 5 a quase 20 % da massa do filme. O segundo estágio corresponde a decomposição térmica, a desacetilação e pirólise, que compreende, nos filmes em questão, os picos entre 238 e 334 °C. A desacetilação corresponde a clivagem da ligação éster e simultânea remoção do grupo acetila (Huang e Li, 1998; Li, 1999).

O filme AC1000 (Figura 49, Tabela 18) tem um comportamento de decomposição térmica diferente do comportamento do acetato de celulose GS 1,0 antes da preparação dos filmes (Figuras 40, 41 (b) e Tabela 15). A temperatura de decomposição máxima é menor no filme AC1000 do que no acetato de partida. A área de superfície das amostras na forma de filme e em pó é diferente, o que pode levar a diferente comportamento térmico.

As temperaturas de decomposição dos filmes AC1005 e AC1010 (Figura 50, 51 e Tabela 18) foram um pouco menores que a temperatura de decomposição do filme AC1000.

A T_g do acetato GS 1,0 foi avaliada por DMTA, sendo a temperatura T_g o máximo da curva de módulo de perda (E''). A T_g encontrada para os filmes AC1000, AC1005 e AC1010 foram 161, 146 e 180 °C respectivamente, correspondendo a transição do acetato, tendo em vista que a celulose se decompõe antes que ocorra a transição vítrea.

Observa-se que a presença de 10% de celulose leva a interações com cadeias de acetato, dificultando a movimentação de segmentos das cadeias de acetato, deslocando a T_g em 15 °C. Nas Condições em que esta análise foi feita, a presença de 5% de celulose não levou a interações intensas com acetato, mas pode ter aumentado a absorção de umidade, o que leva a efeito plastificante, ou seja, diminuição da T_g .

Nas figuras de 52 a 54 estão mostradas as curvas DSC, TG / DTG e DMTA obtidas para os filmes de acetato de celulose GS 1,5.

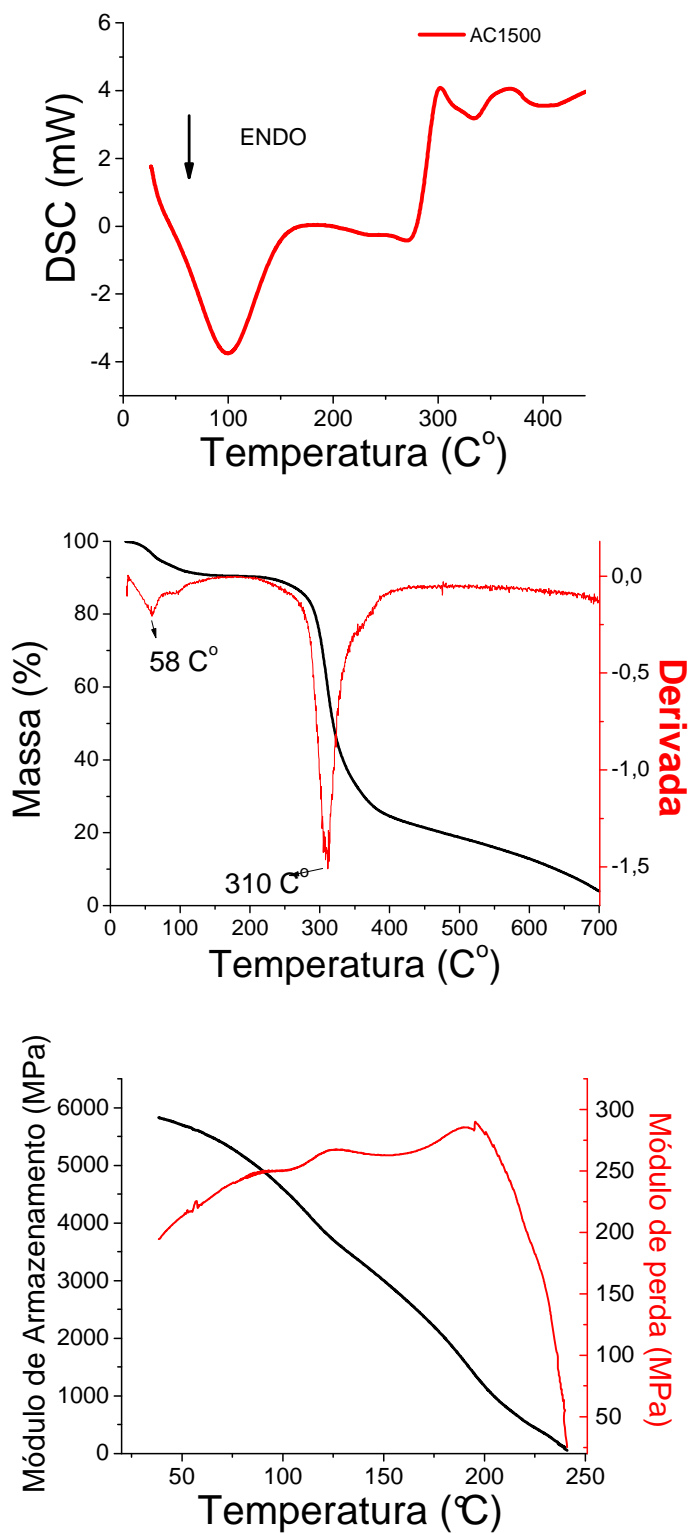


Figura 52: Curvas DSC e TG (20 °C.min⁻¹, atmosfera de N₂, 20 mL.min⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 μm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ do filme AC1500 (GS 1,5, não reforçado).

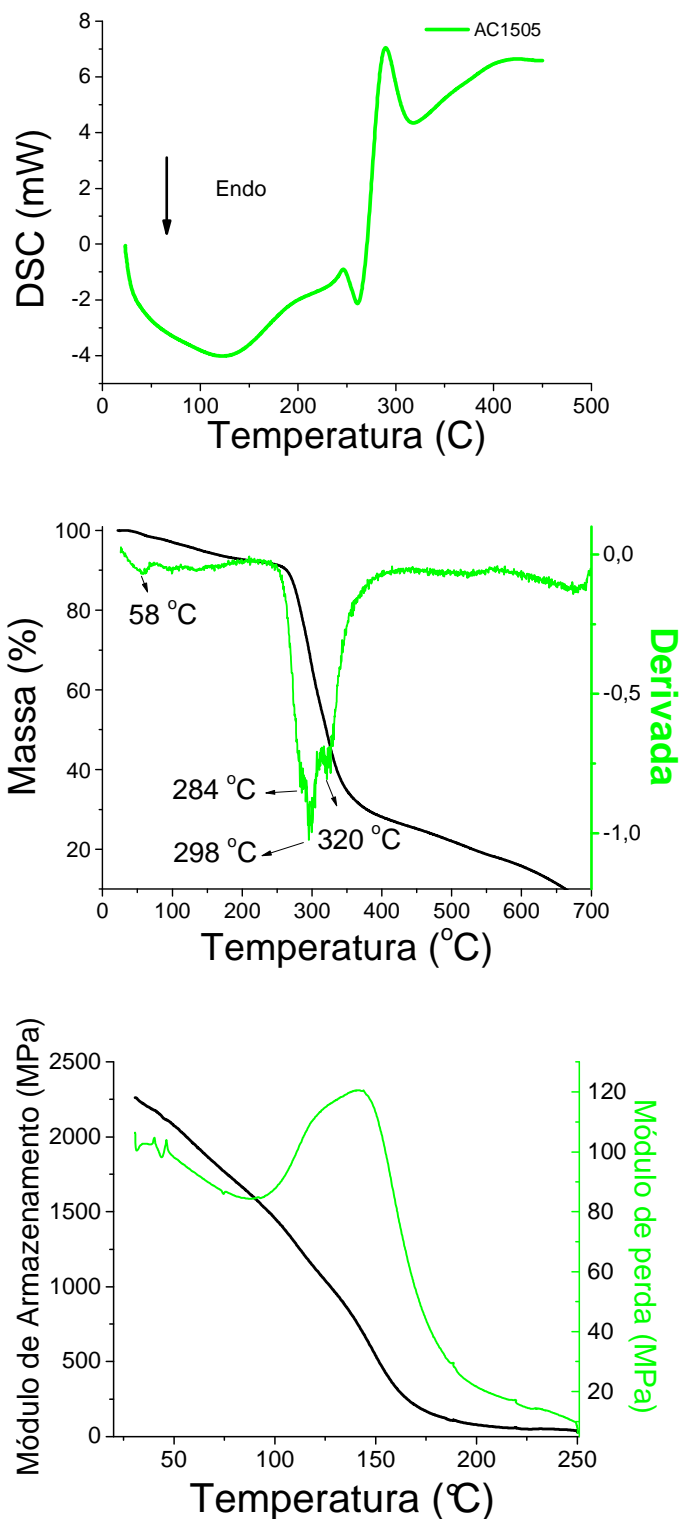


Figura 53: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do filme AC1505 (GS 1,5; 5% celulose).

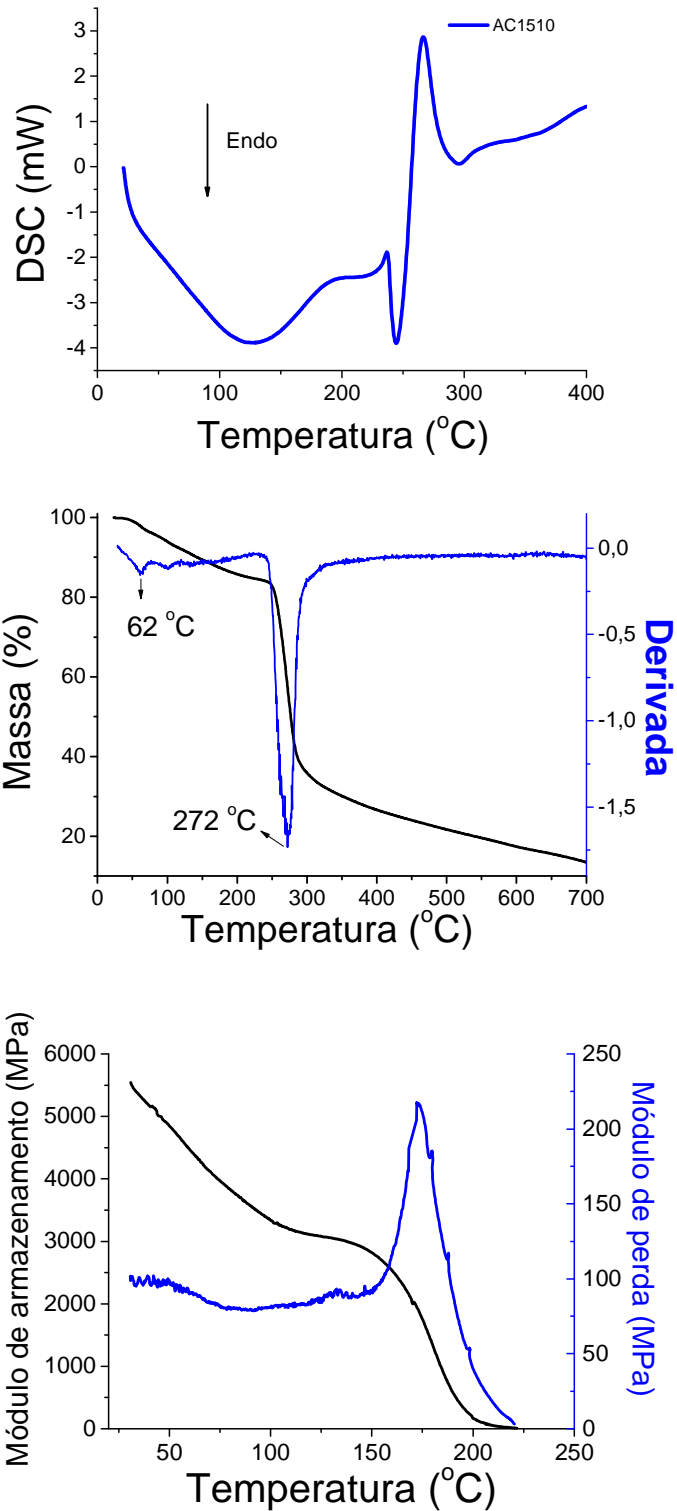


Figura 54: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do filme AC1510 (GS 1,5; 10% celulose).

Tabela 19: Dados de TG dos filmes de acetato de celulose GS =1,5: (T_i) temperatura inicial de decomposição e (T_f) temperatura final de decomposição, (T_d) temperatura de decomposição máxima, perda de massa em % e temperatura de transição vítrea (T_g) do acetato de celulose.

Filme	T_i (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)	Perda de Massa (%)	T_g (°C) (DMTA)
AC1500	248	400	310	76,7	193
AC1505	246	397	298	72,2	142
AC1510	241	325	272	68,5	172

As figuras de 52 a 54 e a tabela 19 mostraram um comportamento de decomposição térmica para os filmes obtidos a partir de acetato de celulose de GS 1,5, semelhante aquele apresentado pelos filmes de acetato de celulose de GS 1,0 com dois estágios principais de perda de massa. O primeiro pico, em aproximadamente 100 ° C, com um pico DSC endotérmico bem fino para o AC1500 e mais alargado para os filmes AC1505 e AC1510, é atribuído a perda de umidade absorvida (ou adsorvida) pelo acetato de celulose, devido a sua natureza polar, e corresponde ao fenômeno de desidratação física, que corresponde ao primeiro estágio de perda de massa, como pode ser observado na curva DTG responsável pela perda de 20 a quase 35 % da massa destes filmes.

O segundo estágio de perda de massa, que é referente á decomposição térmica, a desacetilação e pirólise, aparecera em temperaturas muito menores em relação ao acetato de origem que tem o início da decomposição em 295 °C e final em 419 °C (Tabela 15) na curva TG e correspondente pico exotérmico na curva DSC. O filme AC1500 (Figura 42, Tabela 19) teve o início da decomposição térmica em 248 °C e fim em 400 °C ,quase 45 °C antes do início da decomposição do acetato de partida e o término da decomposição 19 °C abaixo.

O filme AC1505 apresentou uma temperatura de decomposição muito similar a temperatura do filme AC1500 apenas com a temperatura de máxima de perda de massa 10 °C maior.

O filme AC1510 apresentou um comportamento um pouco diferenciado dos outros, com a temperatura de início de decomposição uma pouco a menos, mas a temperatura máxima cerca de 70 °C menor.

A T_g dos filmes AC1500, AC1505 e AC1510 foi encontrada a partir do máximo valor da curva de módulo de perda (E''), sendo respectivamente 193, 142 e 172 °C.

Observa-se que a presença de celulose, nas condições em que esta análise foi feita, não levou a interações intensas com este acetato de GS 1,5 (com menor número de hidroxilas livres que o acetato de GS 1,0), mas pode ter aumentado a absorção de umidade, o que leva a efeito plastificante, ou seja, diminuição da T_g , que foi maior para o filme AC1505, que tem 5% de celulose, que para o filme AC1510 que tem 10% de celulose.

Nas figuras de 55 a 57 estão mostradas as curvas DSC, TG / DTG e DMTA obtidas para os filmes de acetato de celulose GS 2,2.

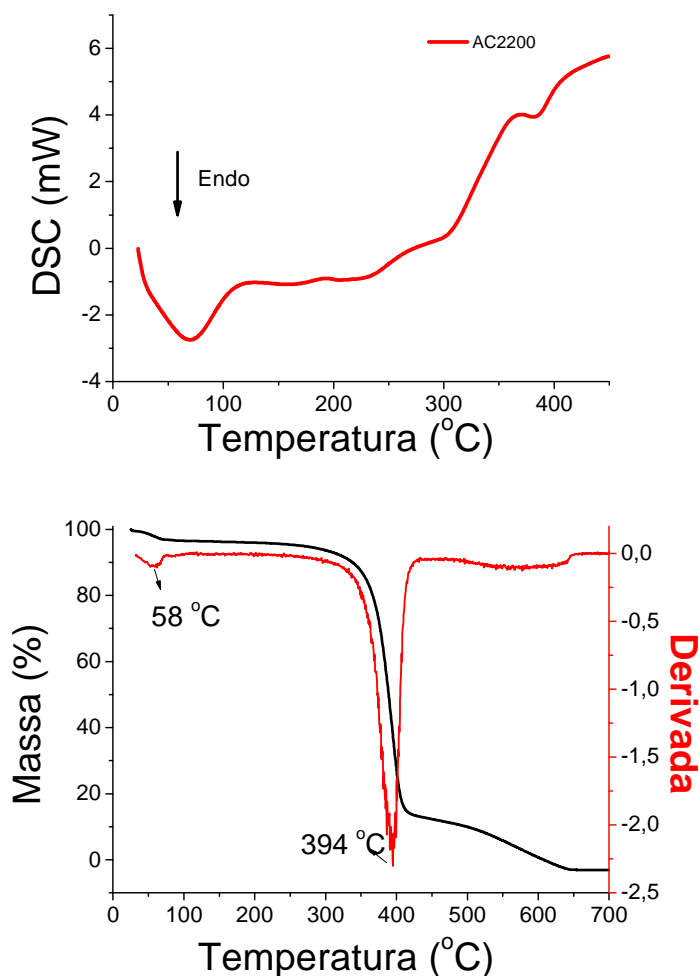


Figura 55: Curvas DSC e TG (20 °C.min⁻¹, atmosfera de N₂, 20 mL.min⁻¹) do filme AC2200 (GS 2,2, não reforçado).

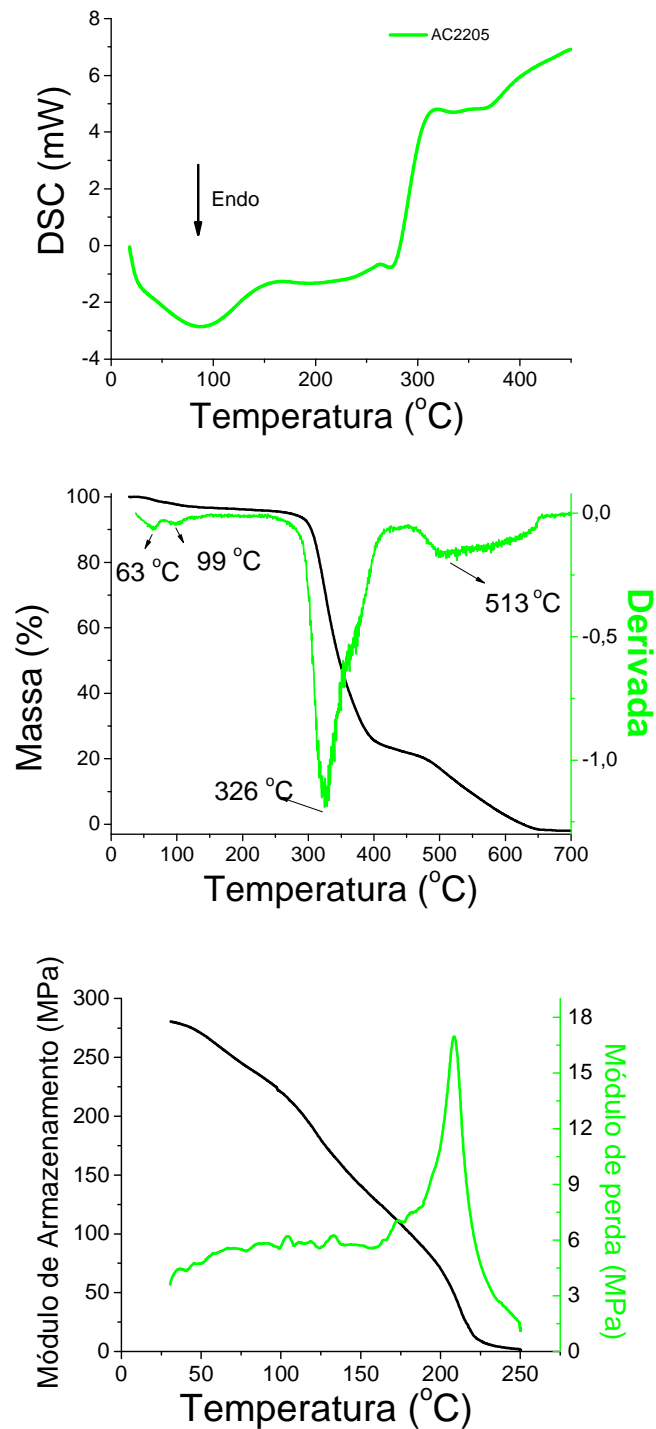


Figura 56: Curvas DSC e TG (20 °C.min⁻¹, atmosfera de N₂, 20 mL.min⁻¹) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de 4 µm, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ do filme AC2205 (GS 2,2; 5 % celulose).

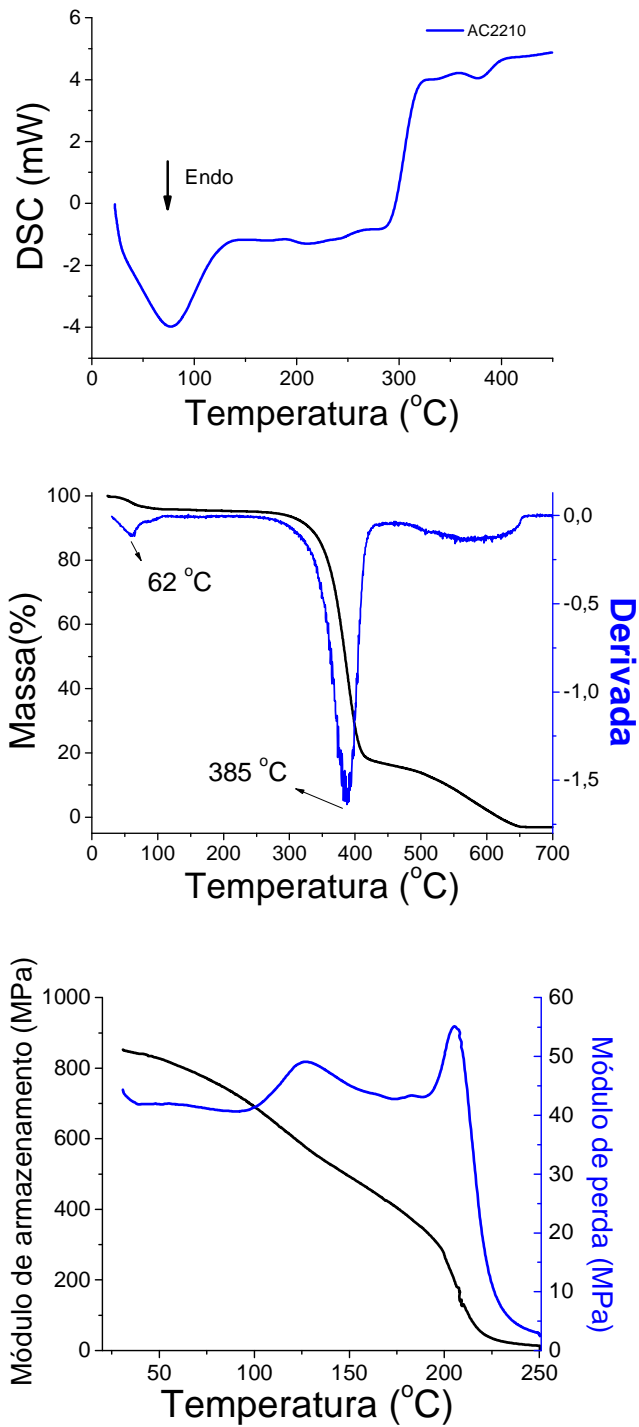


Figura 57: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma razão de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do filme AC2210 (GS 2,2; 10 % celulose).

Tabela 20: Dados de TG dos filmes de acetato de celulose GS =2,2: (T_i) temperatura inicial de decomposição e (T_f) temperatura final de decomposição, (T_d) temperatura de decomposição máxima, perda de massa em % e temperatura de transição vítrea (T_g) do acetato de celulose.

Filme	T_i (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)	Perda de Massa (%)	T_g (°C) (DMTA)
AC2200	326	426	394	76,7	-
AC2205	276	420	326	72,2	208
AC2210	295	428	385	68,5	205

Observa-se que os picos endotérmicos das curvas DSC (Figuras 55-57) são semelhantes para todos os filmes de acetato, correspondendo a eliminação de umidade da amostra. Observa-se um sutil mudança na linha de base da curva DSC, em torno de 200 °C, para os três filmes de acetato GS 2,2, que pode corresponder a T_g destes filmes, que neste caso não foi mascarada pelo pico endotérmico de eliminação de água.

As figuras 55 a 57 e a tabela 20 mostraram um comportamento de decomposição térmica, para os filmes obtidos a partir de acetato de celulose de GS 2,2 muito similar, quanto as regiões de perda de massa, ao comportamento dos filmes de acetato de GS 1,0 e GS 1,5. No entanto, os picos de decomposição térmica (picos exotérmicos DSC e o pico DTG) destes filmes aparecem em temperaturas maiores, em relação aos outros filmes, começando em torno de 270 °C e terminando próximo de 430 °C, como era esperado, visto que os acetatos mais substituídos apresentam maiores valores de temperatura de decomposição (Tabela 15), conforme discutido previamente.

Em relação ao acetato de origem, que tem o início da decomposição em 301 °C e final em 421 °C (Tabela 15), a temperatura de decomposição dos filmes foi, no geral, bem próxima, com exceção do filme AC2205, que apresentou uma temperatura de início de decomposição bem abaixo dos outros filmes deste grupo, 276 °C e o filme AC2200 que teve o começo da decomposição em uma temperatura bem mais elevada, 326 °C.

Os filmes AC2205 e AC2210 apresentaram, respectivamente, máximos de módulo de perda em 208 e 205 °C. Acetato de celulose com GS igual a 2,4 é citado

na literatura (Glasser, Samaranyane, 1995) como tendo T_g em torno de $190\text{ }^\circ\text{C}$ e com GS igual a 2,9 com T_g em torno de $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Ciacco, 2003).

Estes filmes preparados a partir de solução de DMAc/LiCl, apresentaram morfologia globular, conforme observado nas figuras MEV (Figura 44) o que pode ter deslocado a transição vítrea para maior temperatura, comparativamente aos outros acetatos.

Na figura 58 estão mostradas as curvas DSC, TG / DTG e DMTA obtidas para o filme de celulose.

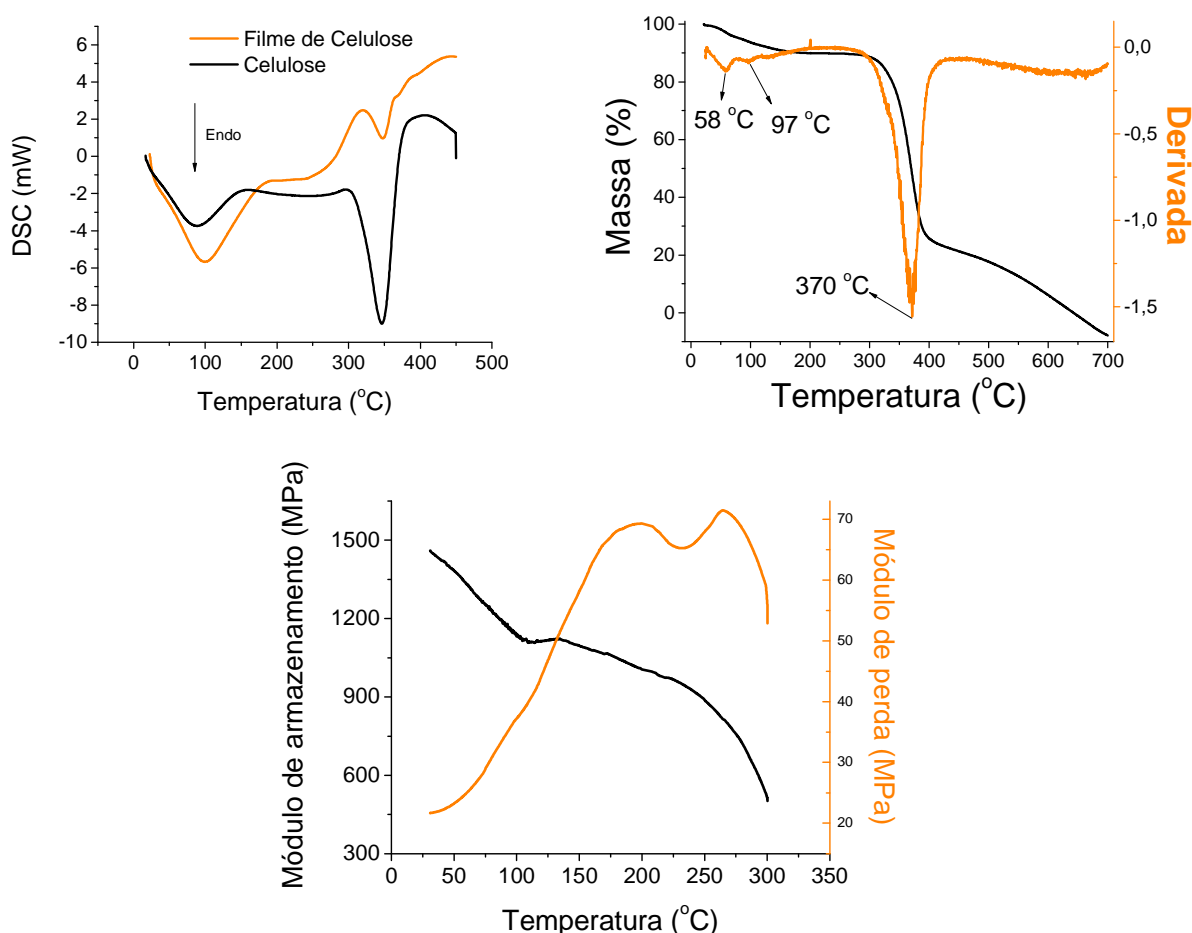


Figura 58: Curvas DSC e TG ($20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMA frequência 1 Hz, amplitude de $4\text{ }\mu\text{m}$, pré-carga de 0.15 N e uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 25 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ do filme de celulose.

A decomposição da celulose de sisal mercerizada gera um pico endotérmico, com início em aproximadamente $310\text{ }^\circ\text{C}$ e término em aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 58, DSC). Este pico apareceu, bem discreto, devido a proporção de celulose

em relação ao acetato, em todas as curvas DSC dos filmes de acetato de celulose que receberam reforço de celulose de sisal, e pode ser observado no filme de celulose como já era esperado (Figura 58, DSC). Na curva correspondente ao filme, um pico exotérmico, referente a decomposição, precede o endotérmico referente a liberação de voláteis.

Os módulos de armazenamento versus a temperatura para todos os filmes estão mostrados na figura 59.

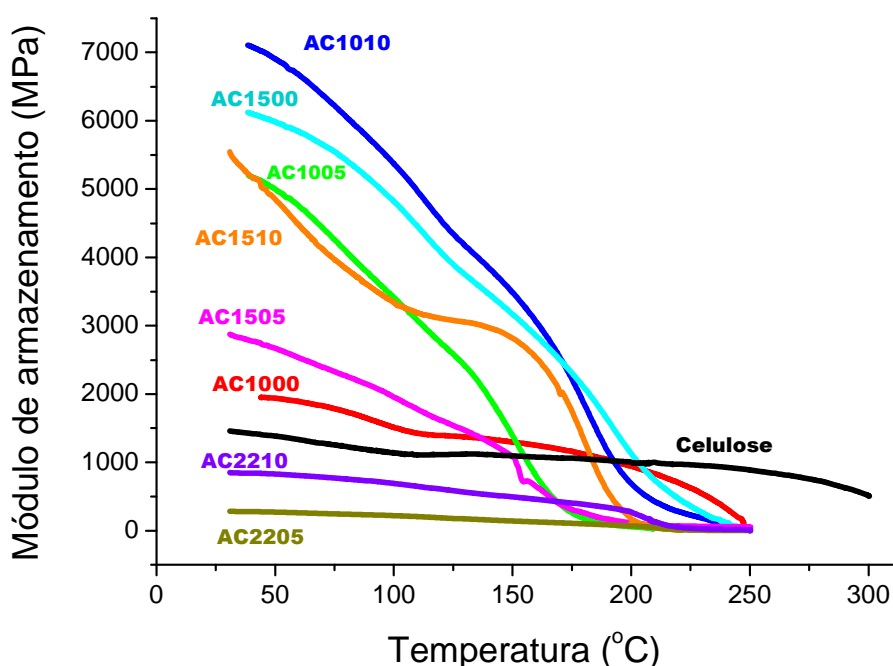


Figura 59: Módulo de armazenamento de todos os filmes nas condições: frequência 1 Hz, amplitude de 4 μm , pré-carga de 0.15 N e razão de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Foi possível observar que nos filmes de acetato de celulose com GS 1,0, a adição de celulose de sisal aumentou o módulo de armazenamento em relação ao filme sem celulose, sendo este aumento maior para o filme AC1010, que tem 10 % de celulose, que para o filme AC1005, que tem 5 % de celulose.

Os filmes de acetato de celulose com GS 1,5 mostraram um comportamento distinto daquele dos filmes de GS igual a 1,0. O filme AC1500 foi o que apresentou o maior módulo de armazenamento seguido do filme AC1510 e o AC1505 tem valor

mais baixo dos três, o que pode ser devido a morfologia muito distinta dos outros dois filmes, com relação a este acetato (Figura 43).

Os filmes obtidos a partir do acetato de celulose de GS 2,2 apresentaram valores muito baixos de módulo de armazenamento, quando comparados aos outros filmes. Porém, pode-se observar que uma maior quantidade de celulose no filme AC2210 aumenta o módulo de armazenamento deste em mais de 600 MPa, em relação ao filme AC2205.

Com exceção dos filmes de acetato de celulose GS 2,2, todos os outros apresentaram módulo de armazenamento superior ao filme de celulose.

7. Conclusões

Na primeira parte deste trabalho, a modificação nas propriedades do filme de celulose de sisal foi obtida pela associação com a quitosana. Esse tipo de associação vem sendo muito estudada recentemente, no intuito de desenvolver materiais, provenientes de matéria prima renovável, com bom desempenho.

Os filmes de biocompósito foram preparados com sucesso usando NaOH/tiouréia como solvente. No entanto NaOH/tiouréia provoca despolimerização de ambos os biopolímeros, e alguma desacetilação da quitosana, mas sem uma perda dramática da capacidade deste polímero de formar filmes.

Levando em conta o processo de dissolução, observou-se que o processo não foi essencialmente físico-químico, visto que as propriedades dos polissacarídeos depois da dissolução foram diferentes das propriedades das amostras originais. Neste sentido, é importante que futuramente se busque condições (por exemplo, menor temperatura) que não levem a degradação do soluto.

A associação de celulose de sisal com a quitosana conduziu a um material menos frágil e menos higroscópico que o filme de quitosana, e também com melhores propriedades mecânicas, mostrando assim que esta mistura é promissora gerando interesse em novas pesquisas e aplicações deste material, como embalagem de alimento.

Quanto aos filmes de acetato de celulose de sisal, foi possível constatar que o maior grau de acetilação da celulose diminuiu as propriedades mecânicas, porém, aumento a estabilidade térmica e diminui a higroscopicidade do material. O acetato com menor acetilação apresentou melhores propriedades mecânicas em relação aos

outros e menor higroscopicidade quando comparado com o filme de celulose obtido a partir de solução em DMAc/LiCl. Para uma aplicação que requisite boas propriedades de barreira a água, filmes de acetatos mais substituídos podem ser uma opção. Se melhores propriedades mecânicas forem necessárias, filmes de acetato menos substituídos podem ser considerados.

A associação de celulose com o acetato de celulose nos filmes mostrou-se promissora, visto que no geral todos os filmes com celulose apresentaram melhoria de propriedades em relação aos filmes de acetato de celulose não reforçados.

A exploração deste tema poderá ter continuidade considerando proporções diferente de celulose de sisal/quitosana, assim como o uso de celulose de diferentes origens. Ainda, porcentagens maiores de celulose poderão ser usadas nos filmes preparados a partir de acetato de celulose, assim como celuloses de diferentes origens, e ésteres diferentes de acetatos.

Deve-se destacar que a preparação de filmes de acetato de celulose de sisal reforçados com celulose a partir da dissolução de ambos em um mesmo sistema de solvente é, até onde chega nosso conhecimento, inédita.

Referências Bibliográficas

ABREU, Fernanda Raimunda. **Estudo de Obtenção de Carboximetilquitosana e Derivados entrecruzados e sua interação com íons metálicos**. 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2002

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 1978. 961 p.

ANDREAS, B.; WERNER-MICHAEL; K., KLAUS, S.; RENÉ, K. Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterization of carboxymethylcellulose. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.195, n.5, p.1483-1492, 1994.

AONO, H.; TATSUMI, D.; MATSUMOTO, T. Characterization of aggregate structure in mercerized cellulose/LiCl/DMAc solution using light scattering and rheological measurements. **Biomacromolecules**, v.7, n.4, p.1311-1317, 2006.

ARAKI, J.; KATAOKA, T.; KATSUYAMA, N.; TERAMOTO, A.; ITO, K.; ABE, K. A preliminary study for fiber spinning of mixed solutions of polyrotaxane and cellulose in a dimethylacetamide/lithium chloride (DMAc/LiCl) solvent system. **Polymer**, v.47, n.25, p.8241-8246, 2006.

ARVANITOYANNIS, I. S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: State diagrams, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**, v.37, n.4, p.371-382, 1998.

ASS, Beatriz Aparecida Pereira, **Estudo da dissolução e acetilação da celulose de linter em DMAc/LiCl e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2004. 168 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: Characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v.63, n.1, p.19-29, 2006.

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, n.14, p.1696-1702, 2006.

ASS, B. A. P.; FROLLINI, E. Agregation of cellulose during dissolution and acetylation in N,N-dimethylacetamide/Lithium chloride: un introductory study. **Anais Associação Brasileira de Química**, v.50, n.2, p.16-82, 2001.

ASS, B. A. P.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. **Macromolecular Bioscience**, v.4, n.11, p.1008-1013, 2004.

BARUD, H. S.; DE ARAUJO JUNIOR, A. M.; SANTOS, D. B.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, v.471, n.1-2, p.61-69, 2008.

BIANCHI, E.; CIFERRI, A.; CONIO, G.; COSANI, A.; TERBOJEVICH, M. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivatives. 4. Cellulose in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v.18, n.4, p.646-650, 1985.

BILIADERIS, C. G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITOLYANNIS, K. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. **Carbohydrate Polymers**, v.40, p.29-47, 1999.

BILLMEYER, F. W. **Textbook Of Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 578 p.

BORDENAVE, Nicolas. **Conception, étude et réduction de l'hydrophilie d'emballage antimicrobiens a base de papier et de chitosane**. 2007. 130 f. Tese (Doutorado).- Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2007

BORDENAVE, N.; GRELIER, S.; PICHAVANT, F.; COMA, V. Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure-property relationships. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.23, p.9479-9488, 2007.

BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v.13, n.5, p.87-89, 2005.

BUCHANAN, C. M.; EDGAR, K. J.; HYATT, J. A.; WILSON, A. K. Preparation of cellulose [1-13C]acetates and determination of monomer composition by NMR spectroscopy. **Macromolecules**, v.24, n.11, p.3050-3059, 1991.

BUSCHLE-DILLER, G.; INGLESBY, M. K.; WU, Y. Physicochemical properties of chemically and enzymatically modified cellulosic surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.260, n.1-3, p.63-70, 2005.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, n.6, p.967-979, 1992.

CAI, J.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; LI, H.; CHEN, H.; JIN, H. Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution. **Macromolecular Rapid Communications**, v.25, n.17, p.1558-1562, 2004.

CAO, Y.; WU, J.; ZHANG, J.; LI, H.; ZHANG, Y.; HE, J. Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. **Chemical Engineering Journal**, v.147, n.1, p.13-21, 2009.

CASTELLAN, A.; RUGGIERO, R.; FROLLINI, E.; RAMOS, L. A.; CHIRAT, C. Studies on fluorescence of cellulose. **Holzforschung**, v.61, n.5, p.504-508, 2007.

CHEN, C. H.; WANG, F. Y.; MAO, C. F.; LIAO, W. T.; HSIEH, C. D. Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.43, n.1, p.37-42, 2008.

CHEN, W.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes. **Journal of Membrane Science**, v.337, n.1-2, p.98-105, 2009.

CHENG-HO, C.; FANG-YU, W.; CHING-FENG, M.; CHIEN-HSIN, Y. Studies of chitosan. I. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.105, n.3, p.1086-1092, 2007.

CHO, J.; HEUZEY, M. C.; BÉGIN, A.; CARREAU, P. J. Effect of urea on solution behavior and heat-induced gelation of chitosan- β -glycerophosphate. **Carbohydrate Polymers**, v.63, n.4, p.507-518, 2006.

CHUANG, W. Y.; YOUNG, T. H.; YAO, C. H.; CHIU, W. Y. Properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosan blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro. **Biomaterials**, v.20, n.16, p.1479-1487, 1999.

CIACCO, Gabriela Teixeira. **Derivatização de celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar em meio homogêneo**. 2003. 153 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003

CIACCO, G. T.; ASS, B. A. P.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Acetylation of celluloses under homogeneous reactions conditions. In: **NATURAL** Polymers and Composites. São Carlos: Embrapa-USP-UNESP. 2000, p.139-145.

CIACCO, G. T.; ASS, B. A. P.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Influence of the composition of the solvent system N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride on the solubility and acetylation of the sisal, sugarcane bagasse and avicel celluloses. In: **NATURAL** Polymers and Composites. São Carlos: Unicamp-Embrapa-USP. 2004, p.32-35.

CIACCO, G. T.; ASS, B. A. P.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Sisal, sugarcane bagasse and microcrystalline celluloses: Influence of the composition of the solvent system N,N-dimethylacetamide /lithium chloride on the solubility and acetylation of these polysaccharides. **E-Polymers**. n. 22, 2008.

CIACCO, G. T.; LIEBERT, T. F.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. J. Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. **Cellulose**, v.10, n.2, p.125-132, 2003.

CIACCO, G. T.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Obtenção de acetatos de celulose em meio homogêneo utilizando-se celulosas isoladas a partir de fibras vegetais diversificadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1999, Águas de Lindóia. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Polimeros, 1999. 1376-1381 p.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**, v.78, n.1-2, p.90-103, 2008.

COMA, V.; MARTIAL-GROS, A.; GARREAU, S.; COPINET, A.; SALIN, F.; DESCHAMPS, A. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. **Journal of Food Science**, v.67, n.3, p.1162-1169, 2002.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento 10 Dec 2009. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conabweb/>. Acesso em: Dez. 2009.

CRAVER, C. D. **Polymer Characterization: Spectroscopic, Chromatographic, and Physical Instrumental Methods**. Washington, D.C: American Chemical Society. p. 791, 1982

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel - tecnologia da fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Escola Senai, 1985, v.1, p. 992.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. In: CELULOSE E PAPEL: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: IPT, v.1, p.45-106, 1988.

DAISUKE, I; DAISUKE, T; TAKAYOSHI, M; KAZUKI, M; HISAO, H; HIROSHI, Y. Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements. **Macromolecular Bioscience**, v.6, n.4, p.293-300, 2006.

DAWSEY, T. R. Applications and limitations of LiCl/N,N-Dimethylacetamide in the homogeneous derivatization of cellulose. In: Gilbert, R. D. (Ed.). **Cellulosic Polymers, Blends and Composites**. Munich: Hanser, 1994. p.157-171.

DAWSEY, T. R.; MCCORMICK, C. L. Lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose. A literature review. **Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v.C30, n.3-4, p.405-440, 1990.

- DESBRIERES, J. Viscosity of semiflexible chitosan solutions: Influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions. **Biomacromolecules**, v.3, n.2, p.342-349, 2002.
- DESBRIÈRES, J. Chitin and chitosan. **Chitine et Chitosane**, n.11-12, p.39-44, 2002.
- DICKE, R.; RAHN, K.; HAACK, V.; HEINZE, T. Starch derivatives of high degree of functionalization. Part 2. Determination of the functionalization pattern of p-toluenesulfonyl starch by peracylation and NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.45, n.1, p.43-51, 2001.
- 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, n.15, p.4117-4126, 2003.
- EDGAR, K. J.; ARNOLD, K. M.; BLOUNT, W. W.; LAWNICZAK, J. E.; LOWMAN, D. W. Synthesis and properties of cellulose acetoacetates. **Macromolecules**, v.28, n.12, p.4122-4128, 1995.
- EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science Oxford**, v.26, n.9, p.1605-1688, 2001.
- EL-KAFRAWY, A. Investigation of the cellulose/licl/dimethylacetamide and cellulose/licl/n-methyl-2-pyrrolidinone solutions by ¹³C NMR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, n.7, p.2435-2443, 1982.
- EL SEOUD, O. A.; MARSON, G. A.; CIACCO, G. T.; FROLLINI, E. An efficient, one-pot acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.201, n.8, p.882-889, 2000.
- ELIAS, H. G. **Macromolecules: structure and properties**. New York: Plenum Press, 1984, v.1.
- EMSLEY, A. M.; ALI, M.; HEYWOOD, R. J. A size exclusion chromatography study of cellulose degradation. **Polymer**, v.41, n.24, p.8513-8521, 2000.
- FENG, L. E Z. L. CHEN. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v.142, n.1-3, p.1-5, 2008.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry Ultrastructure Reactions**. New York: Walter de Gruyter- Berlin. 1989. 613 p.
- FILHO, G. R.; DA CRUZ, S. F.; PASQUINI, D.; CERQUEIRA, D. A.; PRADO, V. S.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal of Membrane Science**, v.177, n.1-2, p.225-231, 2000.

FILHO, G. R.; TOLEDO, L. C.; DA SILVA, L. G.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; DA SILVA MEIRELES, C.; CERQUEIRA, D. A.; RUGGIERO, R. Membranes of cellulose triacetate produced from sugarcane bagasse cellulose as alternative matrices for doxycycline incorporation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, n.6, p.3544-3549. 2009.

FINK, H.P.; WALENTA, E.; KUNZE, K.; MANN, G. Wide angle X-Ray and solid state ^{13}C NMR studies of cellulose alkalization. In: KENNEDY, J.H.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A.; PICULELL, L. (Ed.). **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1995, p.523-528

FAO - Food and Agriculture Organization of United Nations 2009: Produced By Agriculture Statistical Database. Disponível em: < <http://www.fao.org/>>. Acesso Dec. 2009.

FOREMAN, J. Dynamic mechanical analysis of polymers. **American Laboratory**, v.29, n.1, p.21-24, 1997.

GERICKE, M.; LIEBERT, T.; HEINZE, T. Interaction of ionic liquids with polysaccharides, 8 - synthesis of cellulose sulfates suitable for polyelectrolyte complex formation. **Macromolecular Bioscience**, v.9, n.4, p.343-353, 2009.

GLASSER, G. W.; SAMARANAYAKE, G.; DUMY, M.; DAVÉ, V. Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butiric and hexanoic acid, **Journal Polymer Science**, v. 33, p. 2045-2054, 1995.

GOY, Rejane. Celi. **Materiais poliméricos para a descontaminação de meios aquosos: estudo de obtenção de quitosana entrecruzada e de sua capacidade de absover íons Cu^{2+}** . 2002. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002

GURGEL, L. V. A.; JÚNIOR, O. K.; Gil, R. P. F.; Gil, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, v.99, n.8, p.3077-3083, 2008.

HANDLEY, A. J. Chromatographic methods. In: HUNT E, B. J.; JAMES, M. I. (Ed.). **Polymer Characterization**. London: Blackie Academic & Professional, 1993. p.145-177

HASEGAWA, M.; ISOGAI, A.; KUGA, S.; ONABE, F. Preparation of cellulose-chitosan blend film using chloral/dimethylformamide. **Polymer**, v.35, n.5, p.983-987, 1994.

HASEGAWA, M.; ISOGAI, A.; ONABE, F.; USUDA, M. Dissolving states of cellulose and chitosan in trifluoroacetic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, n.10, p.1857-1863, 1992.

- HASEGAWA, M.; ISOGAI, A.; ONABE, F.; USUDA, M.; ATALLA, R. H. Characterization of cellulose-chitosan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, n.11, p.1873-1879, 1992.
- HEINZE, T.; DICKE, R.; KOSCHELLA, A.; KULL, A. H.; KLOHR, E. A.; KOCH, W. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.201, n.6, p.627-631, 2000.
- HEINZE, T. E. LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v.26, n.9, p.1689-1762, 2001.
- HEINZE, T.; POHL, M.; SCHALLER, J.; MEISTER, F. Novel bulky esters of cellulose. **Macromolecular Bioscience**, v.7, n.11, p.1225-1231, 2007.
- HO, F. F. L.; KLOSIEWICZ, D. W. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethylcellulose. **Analytical Chemistry**, v.52, n. 6, p.913-916, 2002.
- HUANG, M. R.; LI, X. G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v.68, n.2, p.293-304, 1998.
- ISOGAI, A. Allomorphs of cellulose and other polysaccharides. In: GILBERT, R. D. (Ed.). **Cellulosic Polymers, Blends and Composites**. Munich: Hanser Publishers, 1994. p.1-24
- ISOGAI, A.; ATALLA, R. H. Preparation of cellulose-chitosan polymer blends. **Carbohydrate Polymers**, v.19, n.1, p.25-28, 1992.
- JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v.30, n.4, p. 879-884, 2007.
- JEROSCH, H.; LAVÉDRINE, B.; CHERTON, J. C. Study of the stability of cellulose-holocellulose solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride by size exclusion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.927, n.1-2, p.31-38, 2001.
- JIN, H.; ZHA, C.; GU, L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. **Carbohydrate Research**, v.342, n.6, p.851-858, 2007.
- KAWANISHI, H.; TSUNASHIMA, Y.; OKADA, S.; HORII, F. Change in chain stiffness in viscometric and ultracentrifugal fields: Cellulose diacetate in N, N-dimethylacetamide dilute solution. **Journal of Chemical Physics**, v.108, n.14, p.6014-6025, 1998.
- KENNEDY, J.F.; RIVERA, Z.S.; WHITE, C.A.; LLOYD, L.L.; WARNER, F.P. Molecular weight characterization of underivatized cellulose by GPC using lithium chloride-dimethylacetamide solvent system. **Cellulose Chemistry and Technology**, v.24, n.3, p.319-325, 1990.

KIMURA, I. Y.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**. v.22, p.1161-1166, 2000.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. Comprehensive Cellulose Chemistry, **Wiley-VCH, Weinheim**, v.1, p.247. 1998b

KÖHLER, S.; HEINZE, T. New solvents for cellulose: Dimethyl sulfoxide/ammonium fluorides. **Macromolecular Bioscience**, v.7, n.3, p.307-314, 2007.

KOSAKA, Priscila Monteiro. **Aplicação e Caracterização de Ésteres de Celulose**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, v.14, p.677-690, 1997.

KROSCHWITZ, J. I. **Polymer characterizations and analysis**. New York: John Wiley, 1990. v.1,

KUMAR, G.; BRISTOW, J. F.; SMITH, P. J.; PAYNE, G. F. Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan. **Polymer**, v.41, n.6, p.2157-2168, 2000.

LEÃO, A.L.; CARVALHO, F.X.; FROLLINI, E. **Lignocellulosic-Plastic Composites**. São Paulo: USP / UNESP, 1997. 408 p.

LI, X. G. High-Resolution Thermogravimetry of Cellulose Esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, n.4, p.573-578, 1999.

LI, Z.; ZHUANG, X. P.; LIU, X. F.; GUAN, Y. L.; YAO, K. D. Study on antibacterial O-carboxymethylated chitosan/cellulose blend film from LiCl/N, N-dimethylacetamide solution. **Polymer**, v.43, n.4, p.1541-1547, 2002.

LIU, C.; BAI, R. Preparation of chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers for adsorptive performance. **Journal of Membrane Science**, v.267, n.1-2, p.68-77, 2005.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites - Reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.63, n.2, p.198-204, 2006.

MACHADO, A. V.; MAIA, J. M.; CANEVAROLO, S. V.; COVAS, J. A. Evolution of peroxide-induced thermomechanical degradation of polypropylene along the extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, n.4, p.2711-2720, 2004.

MARSON, G. A.; EL SEOUD, O. A. Cellulose dissolution in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system: relevance of kinetics of decrystallization to cellulose derivatization under homogeneous solution conditions. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v.37, n.19, p.3738-3744, 1999a.

MARSON, G. A. E EL SEOUD, O. A. Novel, efficient procedure for acylation of cellulose under homogeneous solution conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.74, n.6, p.1355-1360, 1999b.

MARTINS, F. B.; MELO, M. C.; FRAGA, A. F.; RIGO, E. C. S.; BOSCHI, A. O. Ensaio in vitro em saliva artificial do biocompósito de quitosana/hidroxiapatita. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais-CBECIMat**, 2006, Foz do Iguaçu, PR. Anais, Brasil, 2006.

MATSUMOTO, T.; TATSUMI, D.; TAMAI, N.; TAKAKI, T. Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl - DMAc. **Cellulose**, v.8, n.4, p.275-282, 2002.

MCCORMICK, C. L.; CALLAIS, P. A.; HUTCHINSON JR, B. H. Solution studies of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide. **Macromolecules**, v.18, n.12, p.2394-2401, 1985.

MEGIATTO JUNIOR, Jackson Dirceu. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 262 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006

MEIER, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review. **Bioresource Technology**, v.68, n.1, p.71-77, 1999.

MOHAMMADI, T.; SALJOUGH, E. Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes. **Desalination**, v.243, n.1-3, p.1-7, 2009.

MOLINARO, G.; LEROUX, J. C.; DAMAS, J.; ADAM, A. Biocompatibility of thermosensitive chitosan-based hydrogels: an in vivo experimental approach to injectable biomaterials. **Biomaterials**, v.23, p.2717-2722, 2002.

MÖLLER, H.; GRELIER, S.; PARDON, P.; COMA, V. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan - HPMC-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.21, p.6585-6591, 2004.

MORGADO, Daniella Lury. **Solubilização e acetilação de celulose de linter em dimetilacetamida/cloreto de lítio**. 2003, 95 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

MORGENSTERN, B.; KAMMER, H. W. Solvation in Cellulose-LiCl-DMAc Solutions. **Trends in Polymer Science**, v.4, n.3, p.87-92, 1996.

MORGENSTERN, B.; KAMMER, H. W. On the particulate structure of cellulose solutions. **Polymer**, v.40, n.5, p.1299-1304, 1999.

MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material.**

Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982. v.1- 4.

MUZZARELLI, C.; TOSI, G.; FRANCESCANGELI, O.; MUZZARELLI, R. A. A.

Alkaline chitosan solutions. **Carbohydrate Research**, v.338, n.21, p.2247-2255, 2003.

MUZZARELLI, R.; TARSI, R.; FILIPPINI, O.; GIOVANETTI, E.; BIAGINI, G.;

VARALDO, P. E. Antimicrobial properties of N-carboxybutyl chitosan. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v.34, n.10, p.2019-2023, 1990.

MUZZARELLI, R. A. A.; MUZZARELLI, C. Chitosan chemistry: Relevance to the biomedical sciences. **Advances in Polymer Science**, v.186, p.151-209, 2005.

NAYAK, J. N.; CHEN, Y.; KIM, J. Removal of impurities from cellulose films after their regeneration from cellulose dissolved in DMAc/LiCl solvent system. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.47, n.5, p.1702-1706, 2008.

NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H. **Cellulose Chemistry and its Applications.** New York: E. Horwood, 1985. 552 p.

NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Polymers.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 1994. 273 p.

NIETO, J. M.; PENICHE-COVAS, C.; PADRO N, G. Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectrometry, thermal analysis and differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.176, n.C, p.63-68, 1991.

NO, H. K.; MEYERS, S. P. Application of chitosan for treatment of wastewaters. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.163, p.1-27, 2000.

NUD'GA, L. A.; PETROVA, V. A.; BOCHEK, A. M.; KALYUZHNYAYA, L. M.; ALEKSEEV, V. L.; EVMENENKO, G. A.; PRETROPVLOVSKII, G. A. Structure of chitin-cellulose mixtures in solution and in the state. **Vysokomolekularnye Soedineniya. Ser.A Ser.B Ser.C - Kratkie Soobshcheniya**, v.41, n.11, p.1791-1792, 1999.

OU, C. Y.; LI, S. D.; LI, C. P.; ZHANG, C. H.; YANG, L.; CHEN, C. P. Effect of cupric ion on thermal degradation of chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v.109, n.2, p.957-962, 2008

PARK, I. K.; KIM, T. H.; PARK, Y. H.; SHIN, B. A.; CHOI, E. S.; CHOWDHURY, E. H.; AKAIKE, T.; CHO, C. S. Galactosylated chitosan-graft-poly(ethylene glycol) as hepatocyte-targeting DNA carrier. **Journal of Controlled Release**, v.76, n.3, p.349-362, 2001.

PETRUS, L.; GRAY, D. G.; BEMILLER, J. N. Homogeneous alkylation of cellulose in lithium chloride/dimethyl sulfoxide solvent with dimsyl sodium activation. A proposal for the mechanism of cellulose dissolution in LiCl/Me₂SO. **Carbohydrate Research**, v.268, n.2, p.319-323, 1995.

PHILIPP, B. Organic Solvents for Cellulose as a Biodegradable Polymer and Their Applicability for Cellulose Spinning and Derivatization. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v.30, n.9, p.703-714, 1993.

PIMENTA, Maria Josumitra Abreu. **Lignina em Resinas Fenólicas do Tipo Resol**. 1995. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

PIONTECK, H.; BERGER, W.; MORGENSTERN, B.; FENGEL, D. Changes in cellulose structure during dissolution in LiCl:N,N-dimethylacetamide and in the alkaline iron tartrate system EWNN I. Electron microscopic studies on changes in cellulose morphology. **Cellulose**, v.3, n.3, p.127-139, 1996.

POLITO, W. L.; KOYAMA, M. F.; LIMA, M. Natureza das substâncias de referência na avaliação de massas molares de resinas PBLH por meio de cromatografia de exclusão por tamanho e osmometria de pressão de vapor. **Química Nova**, v.20, p.377-381, 1997.

PORTES, E., GARDRAT, C., CASTELLAN, A.; COMA, V. Environmentally friendly films based on chitosan and tetrahydrocurcuminoid derivatives exhibiting antibacterial and antioxidative properties. **Carbohydrate Polymers**, v.76, n.4, p.578-584, 2009.

POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; BUCHNER, R.; RODER, T.; EBNER, 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, n.1, p.41-53, 2002.

POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; SARTORI, J.; SIXTA, H.; KOSMA, P. Hydrolytic processes and condensation reactions in the cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. Part 2: Degradation of cellulose. **Polymer**, v.44, n.1, p.7-17, 2003.

POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; SIXTA, H.; KOSMA, P. Degradation of cellulosic materials by heating in DMAc/LiCl. **Tetrahedron Letters**, v.43, n.43, p.7757-7759, 2002.

RAMOS, Ludmila de Araújo. **Estudo da solubilização e síntese de derivados de celulose em meio homogêneo**. 1999. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

RAMOS, L. A.; ASSAF, J. M.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system. **Biomacromolecules**, v.6, n.5, p.2638-2647, 2005.

RAMOS, L. A.; CIACCO, G. T.; ASSAF, J. M.; EL SEOUD, O. A.; MATTOSO, L.H.C.; FROLLINI, E. Studies on dissolution and acetylation of microcrystalline, sisal, and cotton linter celluloses in DMAc/LiCl solvent system. In: **Natural Polymers and Composites**. São Carlos: EMBRAPA-UNESP-USP, 2002. p.42-50

RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; ASSAF, J. M. Correlação entre propriedades físico-químicas de celulose e sua solubilização e derivatização em DMAc/LiCl. **CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, 6., 2001, Gramado - RS. Anais ABPol, 2001. p.1376-1381.

RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. **Carbohydrate Polymers**, v.60, n.2, p.259-267. 2005.

RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; KOSCHELLA, A.; HEINZE, T. Benzylation of cellulose in the solvent dimethylsulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. **Cellulose**, v.12, n.6, p.607-619, 2005.

REGIANI, A. M.; FROLLINI, E.; MARSON, G. A.; GUILHERME, M.; SEOUD, O. A. E. L. Some aspects of acylation of cellulose under homogeneous solution conditions. **Journal of Polymer Science**, Part A: Polymer Chemistry, v.37, n.9, p.1357-1363, 1999.

REID, I. D. Solid-state fermentations for biological delignification. **Enzyme and Microbial Technology**, v.11, n.12, p.786-803, 1989.

RINAUDO, M.; MILAS, M.; LE DUNG, P. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.15, n.5, p.281-285, 1993.

RODRIGUES, C. A. Aproveitamento da casca do camarão: quitina e polímeros derivados. **I WORKSHOP BRASILEIRO EM APROVEITAMENTO DE SUB-PRODUTOS DO PESCADO**, 2003, Itajaí-SC

ROGOVINA, S. Z.; AKOPOVA, T. A.; VIKHOREVA, G. A.; GORBACHEVA, I. N.; ZELENETSKII, S. N. Preparation of cellulose-chitosan mixtures under shear deformation in the presence of crosslinking agents. **Vysokomolekularnye Soedineniya. Ser.A Ser.B Ser.C - Kratkie Soobshcheniya**, v.42, n.9, p.1489-1494, 2000.

ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; HOFINGER, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. Hydrolytic processes and condensation reactions in the cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. Part 1. **Holzforschung**, v.55, n.6, p.661-666, 2001.

ROYLANCE, D. **Stress-strain curves**. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2001.14 p.

SARKO, A. Recent X-Ray Crystallographic Studies of Celluloses. In: YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. (Ed.). **Cellulose, Structure, Modification and Hydrolysis**. New-York: John Wiley, 1986. p.379.

SASSI, J. F., CHANZY, E. H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v.2, n.2, p.111-127, 1995.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v.37, n.5, p.933-942, 2001.

SCHLUMBERGER. OILFIELD GLOSSARY 2009. Produced by Schlumberger Limited. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/>>. Acesso em: Aug. 2009

SCHULT, T.; HJERDE, T.; INGE OPTUN, O.; KLEPPE, P. J.; MOE, S. Characterization of cellulose by SEC-MALLS. **Cellulose**, v.9, n.2, p.149-158. 2002.

SEAGRI - Cultura Sisal 2009. Produzido por Secretaria da Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária. Disponível em: < <http://www.seagri.ba.gov.br/>>. Acesso em: Mar 2009

SÉBASTIEN, F.; STÉPHANE, G.; COPINET, A.; COMA, V. Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. **Carbohydrate Polymers**, v.65, n.2, p.185-193, 2006.

SHAO, Z.; MEN, S.; ZHU, Y. Changes of structure and dissolution in DMAc / LiCl of cellulose after pretreated with different methods. **Yingyong Huagong**, v.35, p.587-590, 2006.

SHIBAZAKI, H.; KUGA, S.; OKANO, T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose. **Cellulose**, v.4, n.2, p.75-87, 1997.

SILVA, A. A.; LAVER, M. L. Molecular weight characterization of wood pulp cellulose: Dissolution and size exclusion chromatographic analysis. **Tappi Journal**, v.80, n.6, p.173-180, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000. 460 p.

SIONKOWSKA, A.; WISNIEWSKI, M.; SKOPINSKA, J.; KENNEDY, C. J.; WESS, T. J. Molecular interactions in collagen and chitosan blends. **Biomaterials**, v.25, n.5, p.795-801, 2004.

SISAL 2008. Produzido por Wikipedia. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Sisal>>. Acesso em: Dec 2008

SJÖHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; ERIKSSON, B.; BROWN, W.; COLMSJÖ, A. Aggregation of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide. **Carbohydrate Polymers**, v.41, n.2, p.153-161, 2000.

SJÖSTROM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. San Diego: Academic Press, 1993. 293 p.

SPANGE, S.; REUTER, A.; VILSMEIER, E.; HEINZE, T.; KEUTEL, D.; LINERT, W.

Determination of empirical polarity parameters of the cellulose solvent N,N-dimethylacetamide/LiCl by means of the solvatochromic technique. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v.36, n.11, p.1945-1955, 1998.

STANA-KLEINSCHEK, K.; STRNAD, S.; RIBITSCH, V. Surface characterization and adsorption abilities of cellulose fibers. **Polymer Engineering and Science**, v.39, n.8, p.1412-1424, 1999.

STRIEGEL, A. M. Theory and applications of DMAC/LiCl in the analysis of polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v.34, n.4, p.267-274, 1998.

STRIEGEL, A. M. Advances in the understanding of the dissolution mechanism of cellulose in DMAc/LiCl. **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, v.48, n.1, p.73-77, 2003.

STRLIC, M.; KOLENC, J.; KOLAR, J.; PIHLAR, B. Enthalpic interactions in size exclusion chromatography of pullulan and cellulose in LiCl - N,N-dimethylacetamide. **Journal of Chromatography A**, v.964, n.1-2, p.47-54, 2002.

STRYER, L.; TYMOCZKO, J. L.; BERG, J. M. **Bioquímica**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2004. 1140 p.

SUZUKI, K.; KURATA, S.; IKEDA, I. Homogeneous acetylation of cellulose in lithium chloride and dimethylacetamide. **Polymer International**, v.29, n.1, p.1-6, 1992.

TASKER, S.; BADYAL, J. P. S. Influence of cross-linking upon the macroscopic pore structure of cellulose. **Journal of Physical Chemistry**, v.98, n.31, p.7599-7601, 1994.

TOSH, B.; SAIKIA, C. N.; DASS, N. N. Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-N,N-dimethylacetamide solvent system: Effect of temperature and catalyst. **Carbohydrate Research**, v.327, n.3, p.345-352, 2000.

TSAI, H. S.; WANG, Y. Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. **Polymer Bulletin**, v.60, n.1, p.103-113, 2008.

TSAIH, M. L.; CHEN, R. H. Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.20, n.3, p.233-240, 1997.

TWU, Y. K.; HUANG, H. I.; CHANG, S. Y.; WANG, S. L. Preparation and sorption activity of chitosan/cellulose blend beads. **Carbohydrate Polymers**, v.54, n.4, p.425-430, 2003.

TZE, W. T.; GARDNER, D. J. Contact angle and IGC measurements for probing surface-chemical changes in the recycling of wood pulp fibers. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.15, n.2, p.223-241, 2001.

URREAGA, J. M.; DE LA ORDEN, M. U. Chemical interactions and yellowing in chitosan-treated cellulose. **European Polymer Journal**, v.42, n.10, p.2606-2616, 2006.

VISCOSITY of pulp (capillarity viscosimeter method). Tappi T 230 om-89. In: T. T. Methods: Tappi press. 1990.

VOLKERT, B.; WAGENKNECHT, W. Substitution patterns of cellulose ethers - Influence of the synthetic pathway. **Macromolecular Symposia**, v.262, n.1, p.97-118, 2008.

WAN, Y.; LU, X.; DALAI, S.; ZHANG, J. Thermophysical properties of polycaprolactone/chitosan blend membranes. **Thermochimica Acta**, v.487, n.1-2, p.33-38, 2009.

WU, J.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; HE, J.; REN, Q.; GUO, M. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. **Biomacromolecules**, v.5, n.2, p.266-268, 2004.

WU, Y. B.; YU, S. H.; MI, F. L.; WU, C. W.; SHYU, S. S.; PENG, C. K.; CHAO, A. C. Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitsoan/cellulose blends. **Carbohydrate Polymers**, v.57, n.4, p.435-440, 2004.

YAU, W. W.; KIRKLAND, J. J.; BLY, D. D. **Modern size-exclusion liquid chromatography: practice of gel permeation and gel filtration chromatography**. New York: Wiley-Interscience Publication, 1979. 476 p.

YIN, J.; LUO, K.; CHEN, X.; KHUTORYANSKIY, V. V. Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. **Carbohydrate Polymers**, v.63, n.2, p.238-244, 2006.

ZHANG, L., CAI, J.; ZHOU JP. **Novel solvent compounds and theirs preparation and application**. China ZI 03128386.1, 2005.

ZHANG, L.; GUO, J.; DU, Y. Morphology and properties of cellulose/chitin blends membranes from NaOH/thiourea aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v.86, n.8, p.2025-2032, 2002.

ZHANG, L.; MAO, Y.; ZHOU, J.; CAI, J. Effects of coagulation conditions on the properties of regenerated cellulose films prepared in NaOH/Urea aqueous solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.44, n.3, p.522-529, 2005.

ZHANG, L.; RUAN, D.; GAO, S. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v.40, n.14, p.1521-1529, 2002.