

**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-glicopiranosose....	33
Figura 4: Estrutura da celulose a partir da β -D-glicopiranosose 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: Difratograma de raios-X típico de celulose I.....	57
Figura 19: Difratograma da quitosana.....	58

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

