

Rafael Leite de Oliveira

**Preparação e caracterização de derivados celulósicos obtidos a partir da
celulose bacteriana e obtenção de filmes para aplicações óticas**

**Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química.**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

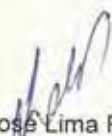
**Araraquara
2013**

RAFAEL LEITE DE OLIVEIRA

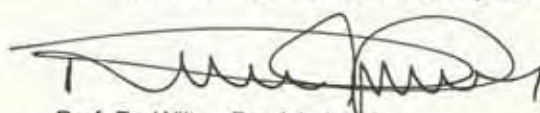
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 29 de abril de 2013.

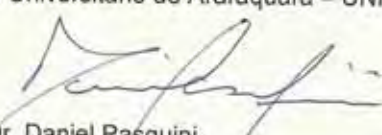
BANCA EXAMINADORA



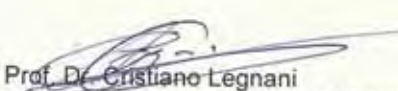
Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



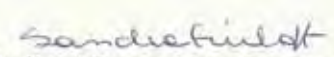
Prof. Dr. Wilton Rogério Iustri
Centro Universitário de Araraquara – UNIARA, Araraquara - SP



Prof. Dr. Daniel Pasquini
Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia - MG



Prof. Dr. Cristiano Legnani
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora - MG



Profª Drª Sandra Mara Oliveira Einloft
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre - RS

DADOS CURRICULARES

Rafael Leite de Oliveira

1 DADOS PESSOAIS.

1.1 Nascimento : 25 de novembro de 1981.

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Limeira-SP

1.4 Estado Civil: Solteiro

1.5 Filiação: Pai: Ladislau Leite de Oliveira.

Mãe: Rosa Maria Malaman Leite de Oliveira.

1.6 Profissão: Químico

1.7 Endereço: Rua Comendador Pedro Morganti, 2279, Centro, Araraquara-SP.

1.8 Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara-SP.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Bacharel em Química – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (IQ-UNESP/Araraquara) – 2005.

2.2 Mestre em Química – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (IQ-UNESP/Araraquara) – 2008.

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dois artigos completos publicados em periódicos.

3.2 Um artigo completo submetido para publicação.

3.3 Sete resumos publicados em anais de congressos.

Dedico este trabalho:

A minha amada esposa e companheira Josiane e ao meu filho Gustavo, vocês são um presente para mim e minha maior alegria.

Aos meus queridos pais, pelo incentivo em todos os níveis, que por muitas vezes cederam seu tempo livre e seus desejos para que eu pudesse chegar até aqui.

As minhas irmãs, pelo incentivo e amizade.

Agradecimentos.

Agradeço especialmente ao Professor Doutor Sidney José Lima Ribeiro pela oportunidade, pelos conhecimentos adquiridos, pela paciência e dedicação durante a realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Younés Messaddeq pelo incentivo e contribuições importantes frente à realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Hernane da Silva Barud pela amizade e pelas muitas discussões sobre a celulose.

A Professora Doutora Rosana M N Assunção pela amizade e pelos ensinamentos envolvendo derivados de celulose bacteriana.

Ao Professor Doutor Guimes Rodrigues Filho e a Doutora Júlia Graciele Vieira pelo trabalho envolvendo o derivado metilcelulose.

Ao professor Doutor Marco Cremona e a Doutoranda Vanessa Luz e Calil pelos ensinamentos e por todo o trabalho envolvendo os OLEDs flexíveis.

Aos integrantes do grupo de Materiais Fotônicos: Alexandre Gatti, Beto, Bruno, Cezar, Danilo "Mariposa", Denise, Elaine, Igor, Laís, Lucas, Karina, Sílvia, Sybele, Tâmara, Thaís, Wanderson e Yannick. Agradeço especialmente ao Hernane, Dani Bueno, Molíria, Robson pelo fundamental auxílio na caracterização das amostras.

Ao INMETRO, PUC-RJ e UFU-Uberlândia pela realização de medidas DRX, TGA e caracterização dos FOLEDs bem como a disponibilização de seus laboratórios.

Aos meus pais Ladislau e Rosa, minhas irmãs Carolina e Juliana e a toda minha família.

Ao todos os meus amigos

A CNPQ, pela bolsa concedida.

"Às vezes me pergunto como pôde ter acontecido de eu ter sido o único a desenvolver a Teoria da Relatividade. A razão, creio eu, é que um adulto normal nunca pára para pensar sobre problemas de espaço e tempo. Isso são coisas que ele pensou quando criança. Mas o meu desenvolvimento intelectual foi retardado, motivo pelo qual comecei a questionar sobre o espaço e tempo somente quando já era adulto. Naturalmente, pude ir muito mais fundo no problema do que uma criança com suas habilidades normais.

""Albert Einstein"

RESUMO

Esta tese apresenta a preparação e caracterização de derivados de celulose e também de novos materiais multifuncionais baseados na celulose produzida pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus* e nos seus derivados respectivamente. A celulose bacteriana (CB) possui fórmula molecular idêntica a celulose de plantas (CP) e apresenta uma estrutura de nanofios de celulose dispostos numa rede tridimensional. Membranas secas foram utilizadas para a preparação dos derivados celulósicos. Foram obtidos os derivados acetato de celulose (AC), celulose microcristalina (MCC), carboximetilcelulose (CMC) e metilcelulose (MC). O AC apresentou valores de grau de substituição (GS) que foram de 2,3 a 2,8 e solubilidade em acetona ou diclorometano (dependendo do GS). A MCC foi obtida como um pó fino na cor marfim com grau de polimerização em torno de 200 unidades de anidroglicose (AGU), com a vantagem de que nas suas partículas ainda apresenta uma memória da rede tridimensional da CB. Foram obtidos CMCs com GS de 0,1 a 0,8 e com excelente solubilidade em água. Finalmente foram obtidas amostras de MC, com GS de 0,54 para a síntese em iodometano e 2,3 para a síntese em dimetilsulfato (DMS), com boa solubilidade em água. Os derivados, de acordo com suas propriedades e sua solubilidade foram utilizados para a preparação e caracterização de novos materiais na área de aplicações óticas. As membranas de AC, CMC e CB foram utilizadas como substratos para a preparação de dispositivos flexíveis de emissão de luz, FOLEDs ("Flexible Organic Light Emitting Diodes"). Os substratos foram recobertos com um filme fino de ITO. Os FOLEDs foram então obtidos pela deposição de filmes orgânicos por evaporação térmica, na seguinte sequência: ftalocianina de cobre (CuPC)/ N,N'-difênil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (NPB)/ tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq₃). Por último foi depositado o contato de alumínio. O FOLED apresentou luminância máxima de (530 cd/m²), resultados similares aos obtidos para o OLED sobre vidro, com as vantagens de flexibilidade e biocompatibilidade. Também foram preparados filmes compósitos luminescentes de AC dopados utilizando o complexo Eu(tta)₃(H₂O)₂. O perfil térmico foi avaliado por termogravimetria e medidas de MEV/EDX avaliaram a morfologia dos novos materiais. A formação dos complexos foi confirmada via análise de luminescência e FTIR. O novo material obtido mostrou forte luminescência no vermelho quando exposta a radiação na região do UV e o efeito antena empregado pelos ligantes foi observado ser mais eficiente nas membranas compósitas do que nos complexos precursores (Eficiência de 26% para o complexo puro e 43% para o filme de AC/complexo 10% m/m). Finalmente, híbridos fotocrômicos foram obtidos pela incorporação de ácido fosfomolibdico e

fosfotungstico (PMo e PWA) em filmes de CMC. Os HOIs CMC/PMo e CMC/PWA foram caracterizados estruturalmente, termicamente e quanto a morfologia. Com intuito de elucidar o processo fotocromico dos novos materiais foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica. Os resultados revelaram uma distribuição homogênea das partículas dos POMs no interior do filme de CMC. Resultados obtidos por FTIR revelaram que a estrutura de Keggin do PWA foi mantida após o preparo dos filmes. Os materiais obtidos apresentaram comportamento fotocromico semirreversível (CMC/PMo) e irreversível (CMC/PWA) em atmosfera de oxigênio. O espectro eletrônico na região do UV-VIS mostra, após a coloração, duas bandas com máximos em 490 e 700 nm. A primeira banda atribuída às transições d-d do Mo^{5+} e W^{5+} e a última é devida a transferência de carga de intervalência (IVCD). A redução do PMo e do PWA ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ e $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$) e oxidação da matriz orgânica é realizada através de um processo radicalar devido à interação de um elétron do átomo de oxigênio do PWA com o hidrogênio da matriz celulósica. A irreversibilidade deste processo pode estar ocorrendo, pois os minerais (POMs) podem estar exercendo uma propriedade de barreira no filme de CMC, o que retarda a difusão de gases como o oxigênio e nitrogênio através da membrana.

Palavras Chave: celulose bacteriana, derivados de celulose, acetato de celulose, metilcelulose, carboximetilcelulose, celulose microcristalina, FOLEDs, polioximetallato, propriedades fotoluminescentes.

ABSTRACT

This thesis presents the preparation and characterization of cellulose derivatives and also new multifunctional materials based on cellulose produced by bacteria *Gluconacetobacter xylinus* and their derivatives respectively. Bacterial cellulose (BC) shows molecular formula identical to plant cellulose (PC) and a three-dimensional cellulose nanowires network. Dried membranes were used for the preparation of cellulose derivatives. The derivatives cellulose acetate, microcrystalline cellulose, carboxymethylcellulose and methylcellulose were obtained. The AC showed values of degree of substitution (DS) of 2.3 to 2.8 and soluble in acetone or dichloromethane. The MCC was obtained as an ivory colored fine powder with degree of polymerization around 200 anhydroglucose units (AGU), with the advantage that particles still present in its memory the three-dimensional network of CB. CMCs were obtained with GS 0.1 to 0.8 and has excellent water solubility. Finally samples of MC were obtained with DS of 0.54 to 2.3 from iodomethane and dimethyl sulfate synthesis respectively, with good water solubility. The derivatives (according to their properties and their solubility) were used for the preparation and characterization of new materials in the field of optical applications. The cellulose acetate and bacterial cellulose membranes were used as substrates for the preparation of flexible devices for light emission, FOLEDs. The substrates were coated with thin films of ITO. FOLEDs were obtained by thermal evaporation, in the following sequence: copper phthalocyanine (CuPc) / (N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) (NPB) / tris(8-hydroxyquinoline) aluminum and the aluminum contact. The total maximum luminance values for the FOLED was 530 (cd/m²), which is comparable with a glass OLED prepared with similar characteristics. Luminescent cellulose acetate membranes were prepared using the complex $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. The thermal profile was evaluated by thermogravimetric measurements. The formation of the complexes was confirmed via analysis of luminescence and FTIR. The obtained new material showed strong red luminescence when exposed to UV region radiation. The antenna effect promoting by the ligand was more efficient in new composite membranes than in complex precursors (Efficiency: 26% for the pure complex and 43% for the composite AC/complex 10% w/w). Finally, photocromic hybrids were prepared by the incorporation of phosphotungstic and phosphomolybdic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) in carboxymethylcellulose membranes. The CMC/PWA and CMC/PMo hybrids were characterized by vibrational spectroscopy (infrared absorption), EDX microanalysis and thermal behavior. In order to elucidate the photochromic phenomena electronic spectroscopy

measurements were carried out. FTIR results revealed that the Keggin structure was kept inside the CMC membranes. The materials presented semi reversible (CMC/PMo) and total irreversible (CMC/PWA) photochromic behavior in oxygen atmosphere. The electronic spectrum in the UV-Vis region shows, after coloration, two broad bands with maxima at 490 and 780 nm. The first band assigned to the Mo^{5+} and W^{5+} d-d electronic transitions and the other is due to transfer metal-metal charge intervalence process (IVCD). PMo and PWA reduction ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+} + e^-$, $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+} + e^-$) and organic matrix oxidation is proposed to occur through a radicalar process involving the interaction of an electron from the oxygen atom of the PMo and PWA and hydrogen from cellulose matrix. The irreversibility of this process may be occurring because minerals (POMs) can be performing a property of the barrier in CMC films, which slows the diffusion of gases such as oxygen and nitrogen through the membrane.

Keywords: bacterial cellulose, cellulose derivatives, cellulose acetate, methylcellulose, carboxymethylcellulose, microcrystalline cellulose, FOLEDs, polyoxometalates, photo luminescent properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da celulose. As linhas pontilhadas esquematizam as ligações de hidrogênio possíveis.	24
Figura 2. Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de Eucalipto [retirada de ²].	25
Figura 3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da rede de celulose bacteriana, mostrando as bactérias excretando as nanofibras celulósicas (retirada de ⁸).	27
Figura 4. Número de artigos em função do ano de publicação. Gráfico extraído da base de dados “web of science” inserindo as palavras “bacterial cellulose”.	27
Figura 5. Hidrogel de celulose bacteriana.	28
Figura 6. MET de bactérias <i>G. xylinus</i> excretando fibrilas de celulose [retirada de ⁸].	29
Figura 7. Arranjo das microfibras na membrana de celulose bacteriana hidratada (retirada de ²⁷).	30
Figura 8. Microscopia Eletrônica de Varredura de: A) celulose extraída de plantas; B) celulose bacteriana.	31
Figura 9. Estrutura da celulose (centro) e dos derivados estudados neste trabalho.	36
Figura 10. Representação esquemática do diacetato de celulose [retirada de ⁸¹].	37
Figura 11. Representação das possíveis interações entre os grupos do acetato de celulose [adaptada de ⁸¹].	39
Figura 12. Estrutura molecular da carboximetilcelulose.	42
Figura 13. Estrutura da metilcelulose [adaptada de ²²²].	44
Figura 14. Estrutura básica de um OLED [adaptada de ¹⁴⁴].	47
Figura 15. Espectro de Eletroluminescência do OLED - ITO/diamina/Alq ₃ /Mg:Ag [retirada de ¹⁴⁴].	48
Figura 16. Fórmula Estrutural de: (a) TPD, (b) NPB e (c) Alq ₃ [adaptada de ¹⁴⁴].	49
Figura 17. Representação da célula unitária do ITO [retirada de ¹³⁴].	49
Figura 18. Evolução das estruturas dos OLEDs.	50
Figura 19. Princípio da deposição por evaporação resistiva de um SMOLED [retirada de 124].	52
Figura 20. Fotografias de: A) Membrana de CB seca B) CB/Boe-GPTS e C) Eletroluminescência do FOLED depositado sobre o HOI flexível e opticamente transparente baseado em CB/Boe-GPTS.	54

Figura 21. (A) e (B) Dispositivo OLED fabricado no substrato do nanocompósito de celulose bacteriana (C) Transparência óptica da CB e do nanocompósito CB/PU.	54
Figura 22. Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia sendo S_0 estado singlete fundamental, S_1 e S_2 estados singletos excitados, T_1 estado tripleto.	56
Figura 23. “Efeito antena” em complexos lantanídeos exibindo luminescência. Figura exemplificando um processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E) que ocorre após a excitação de um complexo de európio ¹⁶²	57
Figura 24. A figura mostra a emissão de cor vermelha do filme de PHB dopado com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ quando irradiado com uma lâmpada de ultravioleta a 360 nm.	58
Figura 25. Representação, na forma de poliedros, da estrutura de um polioxometalato do tipo (A) Keggin e (B) Dawson (adaptada de ¹⁷⁷).	59
Figura 26. Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais POM/polímero [adaptada de ¹⁴⁴].	62
Figura 27. Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais POM/polímero formados por ligação covalente [retirada de ¹⁴⁴].	63
Figura 28. Obtenção das amostras de CB seca e triturada, preparadas a partir do hidrogel fornecido pela empresa Fibrocel [®] Produtos Tecnológicos.	66
Figura 29. Resumo da reação de acetilação da CB.	67
Figura 30. Resumo da reação de hidrólise da CB.	68
Figura 31. Resumo da reação de carboximetilação da CB.	69
Figura 32. Diagrama de produção da CMC.	69
Figura 33. Resumo das reações de metilação da CB.	70
Figura 34. Esquema do viscosímetro de Ostwald.	71
Figura 35. Estrutura da CMC com os carbonos numerados e o espectro CP/MAS RMN de ^{13}C para uma amostra de CMC com GS de 2,4 (adaptada de ²⁰⁷).	74
Figura 36. Sistema utilizado para determinação de grupos metoxílicos.	75
Figura 37. Conjunto de reações envolvidas na determinação do GS via rota química da MC.	77
Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C de uma amostra de metilcelulose com GS de 1,96 mostrando 3 faixas de sinais. (A1) C1 (Carbono 1), (A2) C2, C3, C4, C5 e C6 substituído e (A3) C6 não substituído e grupos metil (retirada de Karrasch et al., 2009).	78
Figura 39. Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000 [adaptada de ²²⁶]	83
Figura 40. Sistema de deposição e caracterização de dispositivos do LADOR.	85

Figura 41. Formação do plasma com a ionização do gás de argônio.	86
Figura 42. Esquema da câmara de deposição de metais [retirada de ²²⁶].	87
Figura 43. Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs [retirada de ¹⁴⁴].	88
Figura 44. Estrutura do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [adaptada de ¹⁶⁸].	89
Figura 45. Esquema da preparação dos filmes luminescentes de $\text{AC}/\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	90
Figura 46. Mecanismo da reação de acetilação da celulose (adaptada de ²¹⁰).	92
Figura 47. Espectro FTIR da celulose bacteriana (a), acetato de celulose 1,0 h (b) e acetato de celulose 24 h (c), acetato de fonte vegetal (d) e acetato comercial 40% (e).	93
Figura 48. Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose (retirado de ²¹⁰).	94
Figura 49. GS químico do AC em função do tempo de acetilação.	95
Figura 50. Curvas DRX para a celulose bacteriana (a), AC CB 1h (b), AC CB 12h (c), AC CB 24h (d), AC VEG 24h (e) e AC COM 40% (f).	96
Figura 51. Curvas DSC para a CB, AC 24 e AC COM.	98
Figura 52. Curvas TG/DTG para a CB, AC1h, AC12h, AC24h, ACVeg24h e AC COM.	99
Figura 53. Espectro de RMN CP/MAS ^{13}C de estado sólido para as amostras de CB (a), AC1h (b), AC12h (c), AC24h (d), ACVeg24h (e) e ACCOM (f).	100
Figura 54. Grau de polimerização das amostras de MCC obtidos por experimentos de viscosidade.	103
Figura 55. Padrões de difração de Raios-X para (a) CB, (b) MCC H_2SO_4 2,0 horas, (c) MCC HCl 2,0 horas e (d) MCC HNO_3 2,0 horas.	104
Figura 56. Representação do ataque ácido às fibras de celulose.	104
Figura 57. Separação dos picos cristalinos e o halo amorfo realizada por desconvolução utilizando a função Pseudo-Voigt 2 realizada no software OriginPro versão 8.0 para a CB.	105
Figura 58. Imagens SEM da CB X10.000 (A), MCC Avicell X200 (B), MCC Avicell X10.000 (C), MCC H_2SO_4 X500(D), MCC HCl X500 (E), MCC HNO_3 X200 (F) e MCC HCl 10.000 e X30.000 (G & H).	107
Figura 59. Curvas TG/DTG para a CB (A) e MCC obtidas com H_2SO_4 nos tempo de hidrólise de 30 (B), 60 (C), 90 (D), 120 minutos (E) e MCC Avicell (F).	108
Figura 60. Curvas TG/DTG para as amostras de MCC obtidas com HCl nos tempo de hidrólise de 30 (A), 60 (B), 90 (C) e 120 minutos (D).	108
Figura 61. Curvas TG/DTG para as amostras de MCC obtidas com HNO_3 nos tempo de hidrólise de 30 (A), 60 (B), 90 (C) e 120 minutos (D).	109
Figura 62. Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose.	111

Figura 63. Espectros FTIR da celulose bacteriana (a), CMC1 I04 (b) e CMC comercial (c).	112
Figura 64. Espectro CP/MAS RMN ^{13}C para as amostras de CB (a), CMC1 I04 (b), CMC1 E04 (c) e CMC comercial.....	114
Figura 65. Padrões de difração de raios X para as amostras de CMC sintetizadas a partir da celulose bacteriana. CMC1 I04 (a), CMC2 I04 (b), CMC1 E04 (c) e CMC2 E04 (d).....	116
Figura 66. Curvas TGA para as amostras de CMC sintetizadas.	116
Figura 67. Filmes de CMC que apresentaram maior transparência e uniformidade.....	118
Figura 68. Espectro UV-VIS (transmitância) dos filmes de todas as amostras de CMC sintetizadas a partir da celulose bacteriana.....	118
Figura 69. Esquema representando o ataque do nucleófilo ao substrato [retirado de ²²²].....	120
Figura 70. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da	121
Figura 71. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação com iodometano [adaptada de ²²²].	122
Figura 72. Espectro FTIR da CB (a), MC3h (b), MC5h (c) e MCI (d).....	123
Figura 73. Padrões de difração de Raios-X para a CB (a), MC3h (b), MC5h (c) e MCI (D).	124
Figura 74. Curvas DSC para a celulose bacteriana (a), MC3h (b), MC5h (c) e MCI (d).	126
Figura 75. Termogramas TGA/DTG para as amostras de CB (A), MC3h (B), MC5h (C) e MCI (D).	127
Figura 76. Denominação dos diferentes carbonos presentes na estrutura da CB e da MC. ..	128
Figura 77. Espectro CP/MAS RMN ^{13}C para as amostras de celulose bacteriana (a), MCI (b), MC3h(c) e MC5h (d).....	128
Figura 78. Microscopias óticas realizadas para os Vidro, sílica, CB, AC e CMC após a deposição dos filmes finos de ITO.	131
Figura 79. Transmissão óptica em função do comprimento de onda para o substrato CB/ITO (a), vidro/ITO (b) e AC/ITO (c).	133
Figura 80. Difração de Raios-X para o substrato CB/ITO.	133
Figura 81. Arquitetura do OLED utilizando filmes dos diferentes substratos flexíveis. Onde ITO = Óxido de índio e estanho (ânodo), alumínio (cátodo), Alq ₃ = Tris 8-hidroxiquinolato de alumínio (material luminescente e transportador de elétrons), NPB = N,N-di(naftaleno-2-il)-N, N-difenil-benzeno (transportador de buracos), CuPc = fitalocianina de cobre (transportador de elétrons) [adaptada de ¹⁴⁴].....	134

Figura 82. Espectro de Eletroluminescência (EL) do FOLED de AC/ITO em função de diversas tensões. O mesmo comportamento foi observado para os demais dispositivos (CB e Vidro).	135
Figura 83. - Fotografias mostrando o FOLED de AC antes (A) e depois da aplicação de uma ddp de 10v (B) e também o FOLED de CB (C) e o OLED de vidro (D).	135
Figura 84. Densidade de corrente (J) versus tensão aplicada (V) característica para os dispositivos de AC, CB e vidro.	136
Figura 85. Gráfico de luminância (cd/m^2) vs tensão aplicada (V) para os OLEDs estudados.	137
Figura 86. A figura mostra a emissão da cor vermelha dos filmes de AC dopado com complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, em diferentes concentrações, quando irradiado com uma lâmpada ultravioleta a 360nm.	137
Figura 87. Curvas termogravimétricas: filme de AC (a), ACEutta 0,1% (b), ACEutta 0,5% (c), ACEutta 1,0% (d), ACEutta 2,0% (e) e ACEutta 3,0% (f).	139
Figura 88. Espectroscopia na região do infravermelho: a) filme de AC e b) complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	140
Figura 89. Espectroscopia na região do infravermelho: (a) ACEutta 0,1%, (b) ACEutta 0,5%, (c) ACEutta 1,0%, (d) ACEutta 2,0% e (e) ACEutta 3,0%	141
Figura 90. Espectro de excitação a 613 nm: (a) complexo puro (b) e dos filmes de ACEutta.	142
Figura 91. Espectros de emissão sob excitação a 320 nm: (a) $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e (b) ACEutta.	143
Figura 92. Curvas de decaimento monitorando a transição hipersensível $^5\text{D} \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação em 320 nm para o complexo puro e para as amostras de ACEutta 3 e a 10%.	144
Figura 93. Fotografias dos compósitos CMC/PWA (A) e CMC/PMo sem irradiar (esquerda) e após irradiação com luz UV (centro). As fotografias da direita são as amostras deixadas em repouso em atmosfera ambiente por um período de 15 dias.	145
Figura 94. Espectro EDS para o filme de CMC 1% (m/v).	146
Figura 95. Espectro EDS para os filme CMC/PMo (a) e CMC/PWA (b).	146
Figura 96. Gráfico de distribuição dos elementos encontrados pela técnica de EDS para os filmes CMC/PMo e CMC/PWA.	147
Figura 97. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: a) PMo e b) PWA. [extraída e adaptada de ¹⁴⁴ figura 97(B) e de ²³³ figura 97(A)]. A figura (c) [extraída de ¹⁴⁴]	

equivale a representação da unidade de Keggin, com destaque para os oxigênios presentes na estrutura do PWA e PMo.....	148
Figura 98. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: (a) CMC, (b a e) CMC/PMo 5, 10, 20 e 30 % respectivamente.	148
Figura 99. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: (a) CMC, (b a e) CMC/PWA 5, 10, 20 e 30 % respectivamente.	149
Figura 100. Curvas TG e DTG para o filme de CMC, híbrido CMC/PMo e CMC/PWA....	150
Figura 101. Box de madeira contendo lâmpada "luz negra" UV de 250W.....	152
Figura 102. Espectro Eletrônico na região do UV-Vis para o dispositivo CMC/PMo 30% (a) e CMC/PWA 30%; (b).	153
Figura 103. Mudança na absorbância para os híbridos CMC/PMo (A) CMC/PWA (B) nas concentrações de 5 (a), 10 (b), 20 (c) e 30% (d) pelo tempo de irradiação UV.....	153
Figura 104. Representação esquemática do mecanismo proposto de coloração/descoloração segundo Yamase (extraída de ¹⁸¹).....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de celulose em diferentes fontes.....	26
Tabela 2. Principais atribuições dos espectros FTIR da celulose bacteriana e Acetato de celulose.	93
Tabela 3. Linhas de ressonância para a CB e o AC.....	101
Tabela 4. Índice de cristalinidade para todas as amostras de MCC.....	106
Tabela 5. Dados da TG obtidos para as amostras de CB e MCC.	109
Tabela 6. Dados referentes ao GS (por titulação complexiométrica com cloreto de dimetildialilamônio e também por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13) e índice de cristalinidade (ICr) das amostras de CMC preparadas.....	114
Tabela 7. Deslocamentos químicos para a CB e CMC.....	115
Tabela 8. Parâmetros de deposição da otimização dos filmes finos de ITO obtidos para os substratos vidro, CB, AC e CMC.	130
Tabela 9. Frequência das vibrações características do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	140
Tabela 10. Tempo de vida experimental (τ) e rendimento quântico (η) dos filme ACEutta e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	144
Tabela 11. Dados TGA obtidos para as amostras de CMC, CMC/PMo e CMC/PWA.....	151

LISTA DE ABREVIATURAS

AC - acetato de celulose

Alq₃ - (tris-[8-hidroxiquinolinolato] de alumínio).

AGU - unidades de anidroglicose ("Anhydroglucose units")

CB - celulose bacteriana

CP - celulose das plantas

CMC - carboximetilcelulose

COM - comercial

CRT - tubos de raios catódicos

DMS - dimetilsulfato

DSC - calorimetria Exploratória Diferencial

DRX - difração de raios-X

DTG - derivada da TG

EDX - espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X

e-book - livro eletrônico ("electronic book")

e-journal - jornal eletrônico ("electronic journal")

EL - eletroluminescência

EML - camada emissora de luz

e-paper - papel eletrônico ("electronic paper")

ETL - camada transportadora de elétrons ("Electron transporting layer")

FOLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz Orgânicos Flexíveis, ("Flexible Organic Light Emitting Diodes")

FTIR - infravermelho por transformada de Fourier ("fourier transform infrared spectroscopy")

G. xylinus - *Gluconacetobacter xylinus*

GP - grau de polimerização

GPa - giga pascal

GS - grau de substituição

HOMO - highest occupied molecular orbital

HOI - Híbrido orgânico-inorgânico

HTL - camada transportadora de buracos (tipo p), ("Hole transporting Layer")

ICr - índice de cristalinidade

ITO - óxido de estanho e índio

IV - infravermelho

Ln³⁺ - lantanídeos

LUMO - lowest unoccupied molecular orbital

MC - metilcelulose

MCC - celulose microcristalina

MEV - microscopia eletrônica de varredura

OLEDs - Diodos Orgânicos Emissores de Luz (“Organic Light Emitting Diodes”)

PHB - polihidroxibutirato

PLEDs - Diodos Orgânicos Emissores de Luz Poliméricos (Polymer Organic Light Emitting Diodes).

PMo - ácido fosfomolibdico

POMs - polioxometalatos

PWA - ácido fosfotungstico

PVD - deposição por fase vapor (“phase vapor deposition”)

redox - reação de oxi-redução

SMOLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz com pequenas moléculas (Small Molecule Organic Light Emitting Diodes)

TFD - terapia fotodinâmica

TG - termogravimetria

UV - ultravioleta

VEG - vegetal

SUMÁRIO

Apresentação.....	22
1. Introdução.....	24
1.1. Celulose.....	24
1.2. Celulose Bacteriana: Biossíntese, Propriedades e Aplicações.....	28
1.2.1. Biossíntese.....	28
1.2.2. Propriedades.....	30
1.2.3. Aplicações.....	32
1.3. Derivados de Celulose.....	35
1.3.1. Acetato de celulose.....	37
1.3.2. Celulose Microcristalina.....	40
1.3.3. Carboximetilcelulose.....	41
1.3.4. Metilcelulose.....	44
1.4. Aplicações para os derivados sintetizados a partir da celulose bacteriana.....	45
1.4.1. Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs).....	45
1.4.2. Luminescência dos Ln^{3+}.....	54
1.4.3. Polioxometalatos (POMs).....	58
Objetivo.....	65
2. Materiais e Métodos.....	66
2.1. Preparação das membranas de celulose bacteriana (CB) para a síntese dos derivados.....	66
2.1.1. Acetilação da CB.....	66
2.1.2. Preparação da celulose microcristalina (MCC).....	67
2.1.3. Carboximetilação da CB.....	68
2.1.4. Metilação da CB.....	69
2.1.5. Técnicas empregadas na caracterização de novos materiais.....	70
2.2. Fabricação de OLEDs usando filmes de AC, CMC e CB como substrato.....	83
2.2.1. Preparação dos substratos de vidro, CB, AC e CMC.....	83
2.2.2. Deposição de filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO).....	85
2.2.3. Montagem dos OLEDs.....	87
2.3. Preparação de filmes luminescentes.....	88
2.3.1. Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.....	88
2.3.2. Incorporação do complexo aos filmes de AC.....	89

2.4. Preparação de filmes fotocrômicos de CMC/POMs.....	90
3. Resultados e discussão.....	92
3.1. Caracterização da CB e dos derivados preparados.....	92
3.1.1. Acetato de celulose (AC).....	92
3.1.2. Celulose microcristalina (MCC).....	102
3.1.3. Carboximetilcelulose (CMC).....	111
3.1.4. Metilcelulose.....	119
3.2. Caracterização dos FOLEDs baseados em AC, CMC e CB.....	129
3.2.1. Otimização e caracterização dos filmes finos de ITO.....	129
3.2.2. Arquitetura do FOLED.....	134
3.2.3. Eletroluminescência (EL).....	134
3.2.4. Caracterização elétrica dos dispositivos.....	136
3.3. Filmes de AC dopados com $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.....	137
3.3.1. Análise termogravimétrica.....	138
3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	139
3.3.3. Luminescência.....	141
3.4. Filmes fotocrômicos de CMC/POMs.....	144
3.4.1. Caracterização morfológica dos híbridos CMC/PMo e CMC/PWA.....	145
3.4.2. Caracterização estrutural.....	147
3.4.3. Caracterização térmica.....	150
3.4.4. Análise fotocrômica.....	152
4 - Conclusão.....	156
Referências.....	158

Apresentação

A celulose bacteriana (CB) é obtida pela biossíntese da bactéria *Gluconacetobacter xylinus* em um meio de cultura que contenha fontes de carbono e nitrogênio. Esta bactéria é considerada atualmente como a única espécie capaz de produzir celulose em escala industrial. A CB possui fórmula molecular idêntica a celulose das plantas (CP), no entanto é obtida pura quimicamente (livre de lignina, hemicelulose e pectina). Além disto, apresenta uma estrutura de nanofios de celulose (“nanoceluloses”) que geram um sistema 3-D com excelentes propriedades mecânicas. As diferentes possibilidades de modificação química e processamento assim como todos aspectos positivos ligados a sua produção (autossustentável) e utilização (material biocompatível e biodegradável) tornam a CB uma excelente alternativa para a preparação de derivados celulósicos bem como sua aplicação em materiais multifuncionais. Esta Tese está dividida em 4 capítulos.

O primeiro capítulo é dedicado a introdução tratando da celulose bacteriana (sua preparação e aplicações recentes), derivados de celulose (acetato de celulose - AC, carboximetilcelulose - CMC, celulose microcristalina - MCC e metilcelulose - MC), sua preparação, propriedades (como a solubilidade) e importância comercial e algumas aplicações para os derivados sintetizados a partir da CB, com alguns materiais preparados: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), composto AC-compostos de európio ($\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$) (luminescência dos lantanídeos - Ln^{3+}), polioxometalatos (POMs) e excipientes na indústria farmacêutica.

O segundo e terceiro capítulos referem-se a preparação e caracterização dos derivados da CB bem como a preparação e caracterização dos novos materiais preparados, que podem ser divididos em quatro grupos:

a) O primeiro grupo envolve a preparação dos derivados de CB: AC, MCC, CMC e MC. Os derivados foram caracterizados quanto a morfologia, solubilidade e as propriedades térmicas e mecânicas.

b) O segundo grupo envolve o estudo e a preparação de Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis (FOLEDs) utilizando filmes finos e transparentes de AC e CMC como substrato flexíveis. A título de comparação foi preparado um OLED referência construído sobre o substrato vidro e CB. Os dispositivos foram caracterizados quanto a morfologia e as propriedades elétricas e ópticas.

c) O terceiro grupo refere-se a preparação de filmes de AC luminescentes utilizando complexo de európio ($\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$). Os filmes foram caracterizados quanto ao seu perfil

térmico, por análise termogravimétrica (TGA) e medidas de MEV/EDX avaliaram a morfologia dos novos materiais. A formação dos complexos foi confirmada via análise de luminescência e FTIR.

d) O quarto grupo refere-se a preparação de Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOIs) baseados em CMC e polioxometalatos, nesse caso o ácido fosfotúngstico (PWA) e o ácido fosfomolibdico (PMo). Os HOIs CMC/PWA e CMC/PMo foram caracterizados estruturalmente (DRX, FTIR, RAMAN), termicamente (TG e DSC) e quanto a morfologia (MEV e MET). Foram realizadas medidas de Espectroscopia UV-Vis.

O quarto capítulo refere-se a conclusão do trabalho.

1. Introdução

1.1. Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra com uma produção anual estimada em 10^{14} toneladas. A celulose é um homopolissacarídeo linear hidrofílico e sua estrutura é constituída por unidades de β -D-glicopirranose (β -glucose) unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4), figura 1, cuja a unidade repetitiva é conhecida como celobiose (formada por duas unidades de glicose)¹⁴⁴.

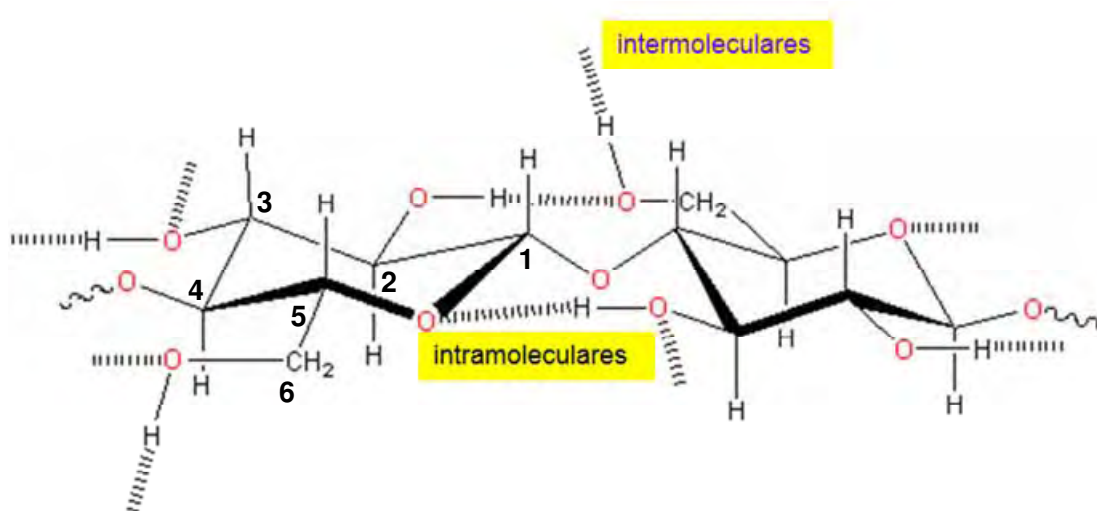


Figura 1. Estrutura molecular da celulose. As linhas pontilhadas esquematizam as ligações de hidrogênio possíveis.

A celulose possui grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, mostradas na figura 1. Estas interações supramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, pela formação de fibras retas e estáveis, que levam a elevada resistência à tensão, e que fazem com que a celulose seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos¹.

A celulose é um dos principais constituintes da parede celular das plantas (que possui outros compostos como a lignina e hemiceluloses). A organização esquemática de uma fibra vegetal está representada na figura 2². Nesta pode-se observar que cada fibra lignocelulósica é formada por uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (denominadas S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em

uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas^{3-4, 144}.

A madeira do eucalipto, que é atualmente uma das principais fontes industriais de celulose, é composta por celulose (40 a 45%), lignina (25 a 30%), hemiceluloses (30%) e extrativos (até 4%).

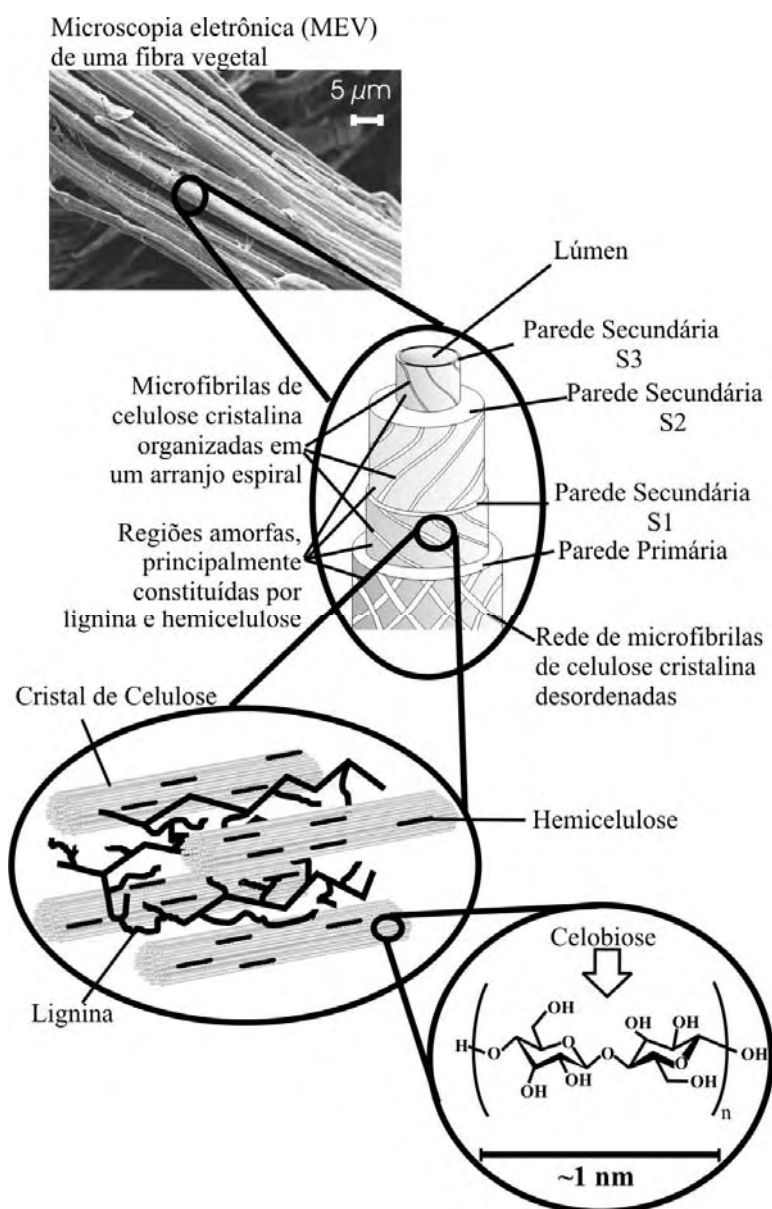


Figura 2. Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de Eucalipto [retirada de²].

Entretanto, como mostra a Tabela 1, a celulose não é encontrada apenas em organismos vegetais. Em adição às plantas, diferentes tipos de micro-organismos como:

Vallonia (alga), *Saprolegnia* e *Dictyostelium discoideum* (fungos), *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Pseudomonas* e *Sarcina* (bactérias) e ainda animais como os tunicados produzem celulose. Uma descoberta recente revelou que até mesmo a mais antiga forma de vida na Terra, representada pelas cianobactérias, é hábil para sintetizar celulose⁵. Sabe-se que em média, 40% do total de carbono existente em uma planta encontram-se na estrutura da celulose, sendo que esta quantidade é dependente da espécie deste planta. A Tabela 1 apresenta o teor de celulose encontrado em diversas fontes de celulose.

Tabela 1. Teor de celulose em diferentes fontes.

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

A celulose produzida por bactérias é conhecida como celulose nativa, que possui a forma cristalina denominada de celulose I. As cadeias glucanas são orientadas paralelamente na celulose I, e por cadeias antiparalelas na celulose II. A celulose II é o alomorfo termodinamicamente mais estável, pois possui uma ligação de hidrogênio adicional por cadeia de glicose⁵. A celulose nativa cristalina (celulose I) é ainda formada por diferentes sub-alomorfos, a celulose 1 α (triclínica) e a celulose 1 β (monoclínica)⁶. Desses dois sub-alomorfos, a celulose 1 β é termodinamicamente mais estável, sendo raramente sintetizada de forma pura “in natura”, com exceção dos tunicatos. A diferença entre esses sub-alomorfos consiste no sistema de ligações de hidrogênio na conformação das cadeias vizinhas das moléculas de celulose. A razão 1 α /1 β depende diretamente da origem da celulose⁷.

Muito embora diversos organismos vivos sejam capazes de produzir celulose, a bactéria *Gluconacetobacter xylinum* (figura 3⁸), antes denominada *Acetobacter xylinum*, tem merecido grande destaque nos últimos anos, pois é a única espécie conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais^{5,9}. Estes micro-organismos são capazes de produzir celulose, na forma de películas na interface ar/líquido do meio de cultura estático¹⁰, também chamada de biocelulose ou celulose bacteriana (CB)¹¹.

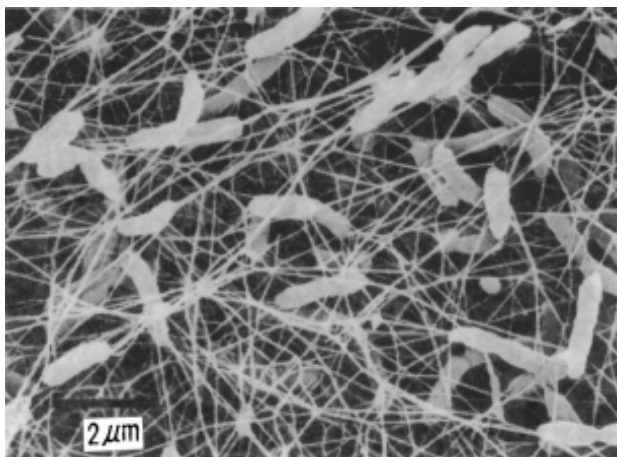


Figura 3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da rede de celulose bacteriana, mostrando as bactérias excretando as nanofibras celulósicas (retirada de⁸).

A elevada pureza da CB e suas propriedades peculiares têm despertado grande interesse nas mais diversas áreas do conhecimento nos últimos anos, tais como na medicina (tratamento de queimaduras - substituto temporário da pele), na indústria de alimentos (fibras dietéticas), na indústria de opto-eletrônicos (papel eletrônico), entre outras^{8,9, 12-20}.

Com isso, nos últimos anos tem havido um número crescente de artigos publicados e patentes depositadas. A figura 4 relata uma pesquisa realizada em janeiro de 2013 na base de dados “web of science” introduzindo as palavras “bacterial cellulose”. Como apresentando na curva, os últimos 10 anos trazem um número superior a 2900 artigos, e nos últimos 5 anos observa-se um aumento acentuado nas publicações referentes a CB.



Figura 4. Número de artigos em função do ano de publicação. Gráfico extraído da base de dados “web of science” inserindo as palavras “bacterial cellulose”.

1.2. Celulose Bacteriana: Biossíntese, Propriedades e aplicações

1.2.1. Biossíntese

A bactéria *Gluconacetobacter xylinus* (*G. xylinus*) foi descrita na literatura pela primeira vez por Brown em 1886²¹, o qual, identificou uma "manta gelatinosa" formada na superfície do caldo de fermentação do vinagre, figura 5. Uma análise microscópica da manta revelou a presença de bactérias¹⁴, como mostrado na figura 3. *G. xylinus* é uma bactéria Gram-negativa pertencente à família Acetobacteriaceae, aeróbia estrita que realiza a oxidação incompleta de diversos açúcares e alcoóis, tendo como habitat natural frutos e vegetais em processo de decomposição. A produção de CB por *G. xylinus* pode ser obtida em laboratório utilizando cultivos tanto em meios sólidos como líquidos, em meio de cultura estática, ou em cultivo agitado, nesse caso com fins biotecnológicos²². A composição do meio de cultivo pode variar de acordo com a cepa utilizada no sistema, sendo o meio basicamente composto de uma fonte de carboidrato (sacarose, glicose, frutose, lactose, manitol), além de extrato de levedura como fonte de nitrogênio (peptona, polipeptona, triptona, etc)²².



Figura 5. Hidrogel de celulose bacteriana.

O motivo pelo qual o organismo (bactéria) gera celulose tem sido questionado pelos pesquisadores há anos. Alguns destes motivos são listados abaixo:

- Alguns autores sugerem que a membrana de CB funciona como mecanismo de flotação, permitindo ao microrganismo permanecer em uma interface ar/líquido para obter oxigênio com maior facilidade para seu crescimento;

- Outros assumem que a bactéria produz celulose para proteger-se da radiação ultravioleta;
- Existe outra corrente que assume que as bactérias constroem para si “casulos” confinando-se dentro deles para proteger-se de inimigos externos, pois os nutrientes podem ser facilmente supridos por difusão.

Um outro aspecto relevante, é que a membrana de CB aumenta a capacidade de colonizar substratos e seu caráter higroscópico permite a retenção de umidade prevenindo a desidratação do substrato²³.

O hidrogel obtido pela *G. xylinus* apresenta em sua composição cerca de 1% de celulose e aproximadamente 99% de água e a remoção das bactérias residuais e dos componentes do meio de cultura pode ser realizada com tratamento em meio alcalino (NaOH), seguido pela lavagem exaustiva com água.

Devido sua complexidade, ainda hoje, a *G. xylinus* é considerada um organismo modelo para o estudo da biossíntese de celulose²⁴. Na figura 6 pode-se observar a bactéria *G. xylinus* secretando fibrilas de celulose.

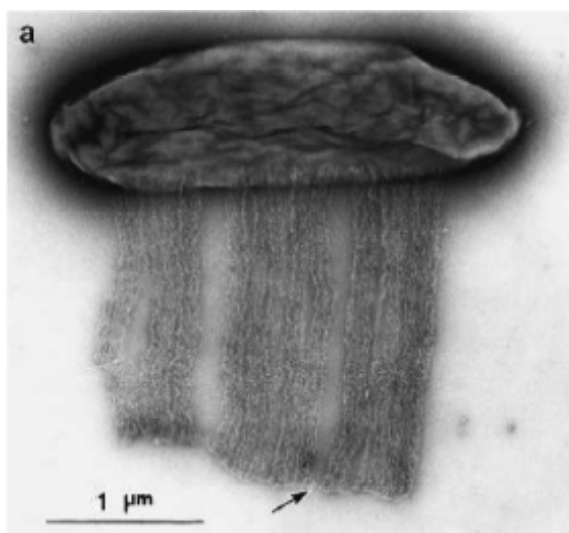


Figura 6. MET de bactérias *G. xylinus* excretando fibrilas de celulose [retirada de⁸].

A síntese de celulose por *G. xylinus* constitui um processo complexo que envolve três etapas principais: (1) Refere-se à polimerização dos resíduos de glicose em cadeias β_{1-4} -glucan²⁴⁻²⁶, (2) Corresponde à secreção extracelular das cadeias lineares e (3) corresponde à organização e cristalização das cadeias de glucanas, por meio de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals dispostas hierarquicamente em tiras²⁵.

O resultado desse processo é a formação de uma estrutura tridimensional resistente denominada microfibrila. A CB produzida por *G. xylinus* apresenta duas características particulares: sua polaridade unidirecional e sua espessura variável. O mecanismo de cristalização das microfibrilas em *G. xylinum* pode dar origem a duas aloformas de celulose: a celulose I_α e I_β ²⁴⁻²⁷. O arranjo dessas microfibrilas é apresentado na figura 7.

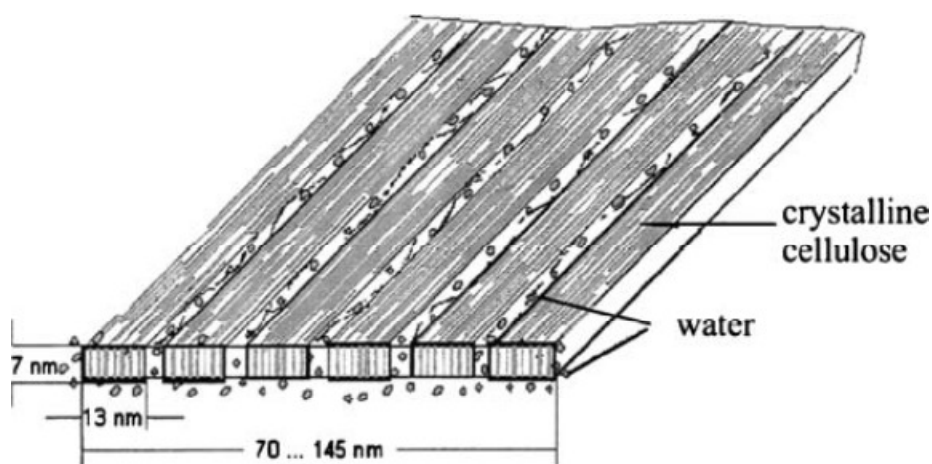


Figura 7. Arranjo das microfibrilas na membrana de celulose bacteriana hidratada (retirada de ²⁷).

Na figura, nanofibrilas anidras de (7x13 nm) aparecem hidratadas como um todo e são agregadas em microfibrilas com largura de 70-150 nm. A água aparece na estrutura envolvendo as unidades nanométricas e as conectando. Uma camada amorfa de cadeias de celulose se localiza ao redor das microfibrilas vizinhas para produzir um feixe de microfibrilas com largura de aproximadamente 0,5 µm.

1.2.2. Propriedades

A celulose obtida a partir da bactéria *G. xylinum*, do ponto de vista químico, tem a fórmula molecular idêntica a celulose das plantas (CP). Mais uma característica importante que começa a diferenciar a CB é que ela é obtida pura quimicamente, ou seja, sintetizada sem a presença de lignina, hemicelulose e pectina que aparecem juntamente com a celulose nas plantas e que exigem tratamento para sua remoção. Para uso da celulose, reações para remoção da lignina são realizadas de forma mais seletiva possível, entretanto, o ataque sobre os polissacarídeos durante o processo não pode ser evitado, sendo isso um ponto desfavorável das CP em relação a CB²⁸. Além disto, suas propriedades físicas são marcadamente superiores devido principalmente ao tamanho das fibras e ao elevado grau de polimerização

(2000-8000)^{8,12-20,29-31}. A CB possui ainda cristalinidade superior a CP, entre 60-80% contra 43-65% respectivamente, quando *in natura* é altamente hidratada como já mencionado com teor de água chegando a 99% e é facilmente moldável durante o processo de cultivo.

Em resumo a CB é não pirogênica, biocompatível e biodegradável e apresenta uma estrutura de nanofios de celulose (“nanoceluloses”) que geram um sistema 3-D com excelentes propriedades mecânicas, baixo coeficiente de expansão térmica (similar ao do vidro), alto módulo de Young, e resistência a tração da ordem de 2GPa^{8,12-20,29-31}.

Em relação a estrutura de rede 3-D ultrafina da CB, suas funções biológicas e as numerosas aplicações deste tipo de celulose estão baseadas na morfologia das fibras. Essa morfologia é hierarquicamente bem definida formada por fibrilas elementares, microfibrilas e feixes de microfibras ou microfibras. A estrutura lateral dessas unidades está entre 1,5 e 3,5 nm (fibras elementares), entre 10 e 30 nm (microfibrilas) e da ordem de 100 nm (fibras). O comprimento das microfibrilas é da ordem de centenas de nanômetros¹³.

A figura 8 apresenta imagens obtidas por MEV das estruturas fibrilares CP e da CB. As imagens foram obtidas com diferentes ampliações devido a diferença no tamanho e na espessura das fibras de celulose nas diferentes fontes. A figura nos revela que o diâmetro das fibras da celulose bacteriana (figura 8B) é aproximadamente cem a 200 vezes menor quando comparada à celulose de plantas.

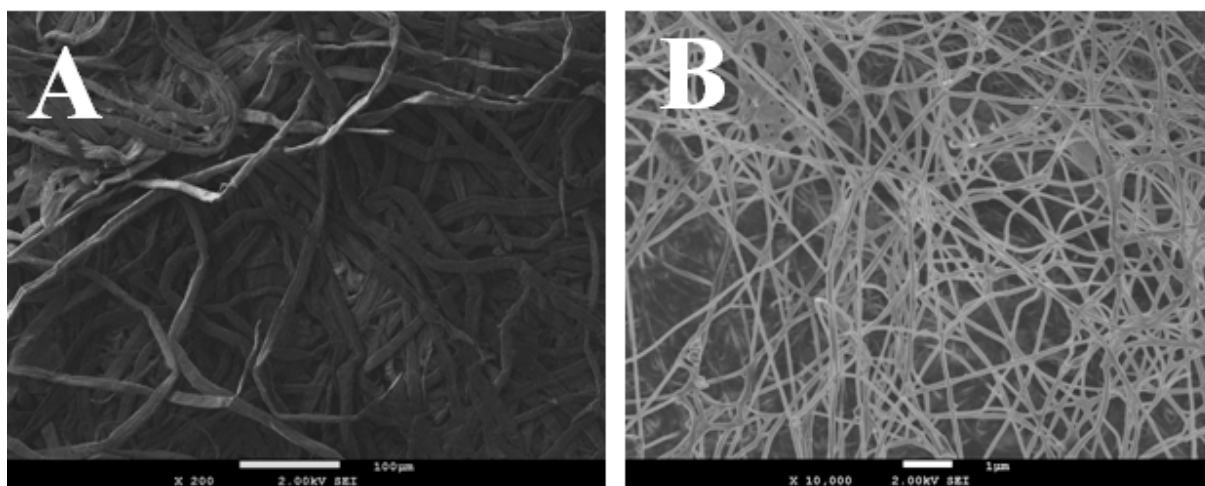


Figura 8. Microscopia Eletrônica de Varredura de: A) celulose extraída de plantas; B) celulose bacteriana.

Quanto a hidrofílicidade e transparência da CB, O hidrogel formado na superfície do meio de cultura apresenta boa transparência e extrema afinidade com a água, aonde cerca de 99% de sua massa total é água e 1% celulose.

A hidrofilicidade do hidrogel de celulose pode ser explicada pela presença de poros e “túneis” em sua estrutura. Segundo Klem et al., 2001, membranas hidratadas de CB podem reter até 1000% de água¹², sendo que essa retenção depende diretamente do volume do meio de cultura utilizado para a produção da membrana.

Esta membrana hidratada de CB (quando *in natura*) pode passar por diferentes processos de secagem, incluindo secagem em estufa, liofilização, e processos que envolvem temperatura e pressão. Após a remoção de água pelo efeito da temperatura, a CB irá apresentar pequena re-hidratação, por volta de 6%, similar a CP. Isto ocorre porque os poros sofrem um colapso fazendo com que a água esteja apenas adsorvida na superfície. Entretanto, depois de liofilizada a CB pode absorver até 70% do teor original de água por meio do re-intumescimento¹³. Outra característica importante é que as membranas hidratadas de CB podem ser ainda exaustivamente lavadas permitindo a troca da água por outro tipo de solvente, sendo possível introduzir, por exemplo, metanol, acetona, n-hexano, com o mesmo volume de água na CB, mantendo a estrutura de rede¹³.

Quanto às suas propriedades mecânicas, o sistema tridimensional das fibras apresenta elevado grau de entrecruzamento, como mostrado na figura 8B, fortemente unidos por ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares fazendo com que a CB apresente um elevado módulo de Young^{8,16} (entre 15 - 35 GPa).

Estas características tornam a biocelulose bastante interessante do ponto de vista de aplicações.

1.2.3. Aplicações

A celulose possui aplicações em diversas áreas, tais como: Indústria de alimentos e cosméticos, na medicina, materiais nanocompósitos, eletrônica & comunicação e a modificação química com a obtenção de derivados celulósicos.

Na indústria alimentícia ocorre um dos usos mais populares para a CB por meio de uma fibra dietética denominada “Nata de Coco”. Esta é uma sobremesa indígena produzida principalmente nas Filipinas, onde um centímetro do gel de celulose é fermentado em água de coco, cortados em cubo e imersos em xarope de açúcar.

A CB também tem sido utilizada como aditivo alimentar, como agente dispersante em inúmeros alimentos. Esse uso se deve pois quando dispersa em meio aquoso a CB apresenta caráter pseudo-plástico, e esse comportamento é devido, principalmente, a sua insolubilidade

em água, e sua estrutura 3-D de fibras nanométricas que é estável a tratamentos físicos e químicos.

A CB tem sido também um importante material para aplicações no setor cosmético, sendo que alguns produtos têm alcançado sucesso no mercado, envolvendo uma série de máscaras faciais baseadas em biocelulose. Um deles é a NanoMasque[®], que pode ser produzidas partindo-se do hidrogel de CB pura, ou impregnadas com substâncias ativas como extratos de plantas, extratos de algas, óleos essenciais, pantenol, etc.. Os aditivos se ligam a matriz celulósica por meio de ligações de hidrogênio, sendo essas ligações suficientemente seletivas para aprisionar as substâncias na matriz, assim como, manter sua difusão na pele durante aplicação²⁹.

Na medicina os primeiros esforços para a utilização da CB como biomaterial foi realizado na década de 80, mais precisamente no tratamento de feridas e queimaduras de pele, com a empresa Johnson & Johnson. Após esse período, uma companhia brasileira chamada Biofill[®] Produtos Biotecnológicos de Curitiba-PR desenvolveu um curativo de biocelulose desidratada para tratamento de queimados e feridas de difícil cicatrização^{11,32}. Com os excelentes resultados obtidos com o Biofill[®] outras aplicações para a película de CB na Medicina foram surgindo, incluindo: membranas para reconstrução de doenças periodontais (Gengiflex[®])^{11,32}, membranas hidratadas de biocelulose para o tratamento de feridas crônicas (XCell[®], Xylos Corporation)³³, lentes de contato terapêuticas para regeneração da córnea, entre outros³⁴.

Nos últimos anos, a CB também têm sido amplamente utilizada na preparação de novos materiais nanocompósitos, pois, como já foi mencionado ela apresenta elevado módulo de Young, resistência a ácidos e bases, baixa densidade, transparência, além de ser biocompatível e biodegradável. A obtenção de novos compósitos de CB pode abrir oportunidades para a produção de novos materiais que apresentem as mais diversas aplicações. A preparação de compósitos de CB pode ocorrer tanto pela modificação do meio de cultura durante o processo de cultivo da bactéria (modificação “*in situ*”), ou por meio da modificação no hidrogel previamente tratado (pós-modificação)^{9, 15}.

A modificação *in situ* ocorre pela simples adição de compostos solúveis em água no meio de cultura durante o processo de biossíntese. A bactéria *G. xylinus* insere materiais na sua rede de fibras por meio da difusão dos componentes presentes no meio de cultura, o que leva à formação de estruturas com qualidades adicionais. Existem diversos trabalhos envolvendo a modificação *in situ* da CB³⁴⁻³⁹.

Com relação a pós-modificação, as membranas hidratadas de CB apresentam elevada capacidade de absorção de diferentes espécies iônicas, moleculares ou até mesmo promovendo a estabilização de partículas, pois apresenta uma estrutura altamente hidratada de fibras nanométricas formadas por um sistema poroso. Essa estrutura tem favorecido a utilização da CB como agente de reforço, como “template” (molde), na grafitização e preparação de copolímeros e na formação de redes interpenetradas com elevado grau de entrecruzamento^{8,9,13-16}. A presença de nanoceluloses em novos compósitos pode gerar materiais com propriedades drasticamente diferentes quando comparados a produtos baseados nas fibras tradicionais, como por exemplo, materiais reforçados com nanoceluloses podem encontrar aplicações práticas aonde propriedades como biodegradabilidades são desejadas. São encontrados na literatura alguns trabalhos que utilizam a pós-modificação da CB para a fabricação de compósitos^{9, 40-46,47-58}.

Nos últimos anos nosso grupo de pesquisa têm desenvolvido uma série de nanocompósitos utilizando a pós-modificação da CB, tais como: compósitos de CB/fosfato de sódio⁵⁹, CB/HAp⁶⁰⁻⁶¹; compósitos verdes baseados nos sistemas CB/poliuretana⁶² e CB/polihidroxibutirato (PHB)⁶³; compósitos antimicrobianos de CB/Prata⁶⁴⁻⁶⁶ e CB/própolis⁶⁷⁻⁶⁸; e nanocompósitos orgânico-inorgânicos baseados em CB/laponita⁶⁹ e CB/sílica⁷⁰, entre outros.

Na área da eletrônica, membranas de CB têm sido usadas, por exemplo, em alto-falantes e diafragmas de fone de ouvido. Esses materiais foram patenteados pela empresa multinacional Sony e desde então são comercializados. Isso foi possível pois a membrana de CB apresenta duas propriedades fundamentais para esse tipo de aplicação: alta velocidade sônica e baixa perda dinâmica. De fato, a velocidade sônica do filme puro de CB é muito similar a do alumínio e titânio⁷¹.

Uma área extremamente promissora trata-se da aplicação de membranas de CB na produção de dispositivos opto-eletrônicos. Nas últimas décadas, estudos têm sido direcionados para a obtenção de um material que combine as propriedades ópticas do papel com a capacidade dinâmica das telas digitais convencionais. Na literatura essa tecnologia tem sido conhecida como papel eletrônico (“e-paper”, do inglês)⁷², devido à sua boa transparência e da aparência similar ao papel. A biocelulose pode ser considerada um agente ideal para reforçar polímeros opticamente transparentes. A CB possui uma estrutura nanofibrilar com elementos menores que um décimo da luz na região visível do espectro eletromagnético, isso faz com que seja livre do espalhamento da luz^{19,73}. A preparação de nanocompósitos opticamente transparentes baseados em celulose bacteriana visando aplicação como

dispositivos eletrônicos tem sido tema de diversos estudos, como a utilização desses compósitos como matriz para a fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)⁷⁴⁻⁷⁵.

Das aplicações possíveis para a celulose bacteriana, o aproveitamento de sua elevada pureza e a alta reatividade dos grupos hidroxila têm merecido destaque para a produção de derivados celulósicos. A produção destes derivados amplia de forma significativa as aplicações da celulose modificando o polímero quimicamente do ponto de vista da hidrofobicidade, processabilidade e da solubilidade. A insolubilidade na maioria dos solventes convencionais é fator limitante para algumas aplicações^{15, 76}.

1.3. Derivados de celulose

Derivados celulósicos apresentam propriedades distintas da celulose original. O quanto o polímero produzido se afasta das propriedades da celulose original depende do processo de modificação química e de fatores como o grau de substituição e a uniformidade de distribuição dos grupos substituintes na cadeia celulósica. Estes fatores estão intimamente ligados com a modificação da processabilidade do derivado (produção de filmes, fibras têxteis, matrizes para incorporação de moléculas bioativas ou espécies com propriedades ópticas e etc.) e conseqüentemente com as aplicações possíveis para estes sistemas. Esta modificação química pode ser conseguida explorando-se a reatividade dos grupos (OH) presentes na molécula de glicose, como por exemplo, através das reações de derivação, que consiste na introdução de diversos grupos funcionais tais como éteres e ésteres^{15, 76-78}.

Alguns derivados celulósicos podem ser solubilizados ou formarem dispersões em solventes tradicionais como água e etanol, propriedade fundamental, que os tornam indispensáveis em diversos ramos da Indústria, pois quando adicionados em pequenas porções promovem um efeito surpreendente nas propriedades reológicas do sistema⁷⁶.

A importância comercial de alguns derivados celulósicos pode ser medida pelo número de aplicações possíveis, como na produção de filmes utilizados em processos de separação, na indústria alimentícia com espessantes, na indústria farmacêutica com matrizes para liberação controlada de fármacos, emprego na produção de tabletes por compressão, formulações de géis e produtos cosméticos, na construção civil com uso em argamassas colantes, entre outras.

Dentre os vários derivados de celulose, neste trabalho, destacamos o éster acetato de celulose (AC) e os éteres metilcelulose (MC) e a carboximetilcelulose (CMC). Neste trabalho

propomos também uma modificação da celulose bacteriana para a produção da celulose microcristalina (MCC - do inglês "*Microcrystalline cellulose*"). A estrutura química dos derivados produzidos neste trabalho podem ser observadas de forma resumida na figura 9. Para os derivados mencionados existem poucos trabalhos empregando a celulose bacteriana como matéria- prima.

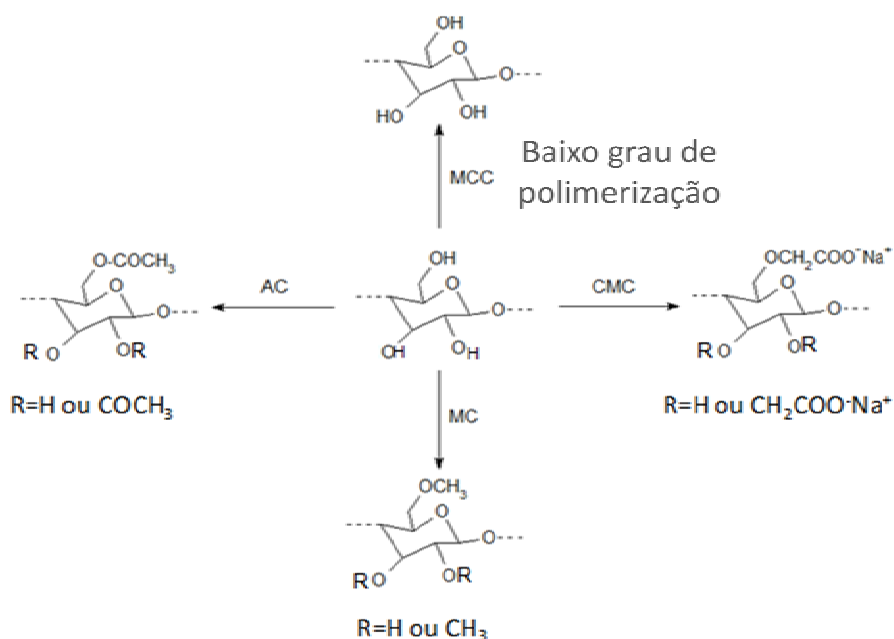


Figura 9. Estrutura da celulose (centro) e dos derivados estudados neste trabalho.

Um dos interesses em se produzir derivados de celulose está no fato de a celulose apresentar baixa solubilidade na maioria dos solventes. Como discutido anteriormente, a baixa solubilidade da celulose se deve a dois fatores. Primeiro, os grupos hidrofílicos ao longo da cadeia estão envolvidos em ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular que impedem a interação com os solventes. E segundo, a estrutura cristalina diminui a acessibilidade dos solventes⁷⁹.

Os poucos solventes utilizados para dissolver a celulose são baseados nos complexos de cobre-amina: como o hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina, e em alguns sistemas solventes como o sistema composto por N,N-dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl)⁸⁰. No caso do hidróxido de cupramônio e do cuproetilenodiamina ocorre a formação de um complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose, eliminando as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, levando, assim, à dissolução da celulose.

A obtenção de derivados, tais como os éteres e ésteres, torna o polímero solúvel em solventes convencionais, ampliando suas aplicações. Os derivados de celulose possuem propriedades químicas e físicas fortemente influenciadas pelo tipo de substituinte, uniformidade e grau de substituição dentre outros fatores.

Uma breve descrição dos derivados utilizados neste trabalho é realizada a seguir.

1.3.1. Acetato de celulose

Uma alternativa importante para a derivatização da celulose é a produção de ésteres de celulose, como por exemplo, o acetato de celulose (AC).

No Brasil, o acetato de celulose é produzido pela Rhodia de Santo André-SP, principalmente a partir de pasta de celulose da madeira importada dos Estados Unidos. A produção anual (dados de 2002) da Rhodia está em torno de 15 mil toneladas de acetato de celulose e 27 mil toneladas de cabo de acetato (material utilizado nas indústrias de cigarro)⁸¹. O AC é um dos mais importantes derivados da celulose e têm aplicações em diversas áreas sendo largamente utilizado como matéria prima essencial, como por exemplo em indústrias têxteis, de plásticos e de cigarros, onde é mais utilizado atualmente e, quando em forma de membranas, é usado em processos de separação de gases, na osmose reversa (como por exemplo a purificação de água)⁸¹, bem como para imobilização de enzimas⁸².

O AC é produzido pela substituição dos grupos hidroxilas das unidades glicosídicas da molécula de celulose por grupos acetilas. A figura 10 representa esquematicamente unidades glicosídicas em que as hidroxilas foram parcialmente substituídas por grupos acetila.

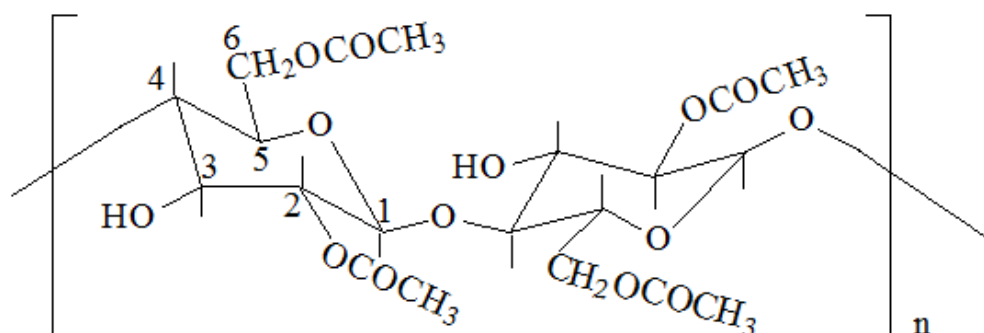


Figura 10. Representação esquemática do diacetato de celulose [retirada de⁸¹].

Este polímero é obtido geralmente pela reação da celulose com anidrido acético ((CH₃CO)₂O) e ácido acético na presença de ácido sulfúrico como catalisador, mais existem

outros métodos descritos na literatura. A forma mais comum da fibra de acetato de celulose tem entre 2 e 2,5 grupos acetatos para cada três grupos hidroxilas. Este diacetato de celulose é conhecido como acetato secundário, ou simplesmente como “acetato”.

A utilidade prática do acetato de celulose depende do entendimento prévio de suas propriedades físicas e químicas. Estas propriedades são fortemente influenciadas pelo nível de acetilação (GS). Este é o valor médio do número de grupos acetila que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas, as quais se repetem na celulose. Devido a diferença de reatividade das hidroxilas da celulose não há uma distribuição uniforme dos substituintes nas unidades glicosídicas. Por esta razão podemos encontrar regiões de diferentes GS. A hidroxila ligada ao carbono seis (C6 - figura 10) é mais reativa das três porque está ligada ao carbono primário. A hidroxila ligada ao carbono secundário (C2 - figura 10) é mais reativa do que a hidroxila ligada ao carbono C3 (figura 10), também secundário, pois este último se encontra posicionado de forma a estar envolvido em ligações de hidrogênio intramoleculares mais fortes⁸¹. A determinação do GS de acetatos de celulose pode ser feita por via química através de uma reação de saponificação (método utilizado nesta tese) por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), RMN ¹³C, etc..

A celulose acetilada pode apresentar três diferentes faixas de GS, isto é, o material pode ser mono (0,3–1,8), di (1,9–2,4) ou trissubstituído (2,5–2,9). AC com GS entre 1,9 e 2,4 é solúvel em acetona, dioxano e acetato de metila; tipos altamente acetilados (>2,4) são solúveis em diclorometano. Ácido acético é geralmente um bom solvente para acetatos de celulose com GS superior a 0,8⁸³⁻⁸⁴ e entre 1,2 e 1,8 apresentam boa solubilidade no solvente 2-metóxi-etanol.

A substituição quase total ou parcial de grupos hidroxila leva a vários tipos de graus de interações intermolecular e intramolecular no polímero. Acetatos de celulose com elevados GS (GS = 2,88) tem em média uma hidroxila por 10 unidades glicosídicas repetitivas, e para amostras com baixo GS (GS = 1,74) em média 12 hidroxilas em 10 unidades repetitivas. Deste modo, nos acetatos de celulose podem aparecer dois tipos de interações entre os grupos ligantes das cadeias: as interações hidróxi-hidróxi e hidróxi-acetil, que são ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo do tipo acetil-acetil, como mostra a figura 11.

As interações do grupos acetilas são devidas à natureza dipolar do grupo carbonila. A adição de solventes polares para o acetato, pode enfraquecer as interações entre os grupos, devido às novas interações polares entre o grupo carbonila e o solvente. Entre os três tipos de interações, a interação dipolo-dipolo acetil-acetil é a mais fraca e as outras são

comparavelmente fortes. Portanto, acetatos com alto grau de substituição têm poucos grupos hidroxilas e as interações predominantes são mais fracas e assim são mais facilmente solvatados por solventes apróticos.

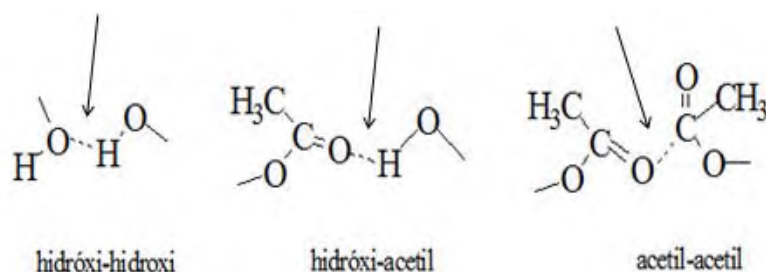


Figura 11. Representação das possíveis interações entre os grupos do acetato de celulose [adaptada de⁸¹].

A natureza volumosa dos grupos acetila reduz a eficiência do empacotamento das cadeias. Os grupos acetila reduzem também a quantidade de ligações de hidrogênio intermolecular e desta forma aumentam a flexibilidade e a mobilidade das cadeias. Ambos os fatores influenciam nas propriedades do polímero, como por exemplo a temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser definida como a temperatura em que os segmentos de cadeia polimérica recebem energia térmica suficiente para se movimentarem em relação às cadeias adjacentes, a temperatura de fusão (T_m), que é a temperatura de mudança de fase do estado sólido para o estado líquido, e ainda as propriedades mecânicas e de transporte de membranas.

Estudos têm sido reportados na literatura sobre o uso da celulose bacteriana para produção do acetato de celulose⁸⁵⁻⁸⁷. Estes trabalhos têm seu principal foco no processo de acetilação e nas propriedades físicas dos derivados tais como a massa molecular do derivado.

O processo de acetilação depende da acessibilidade das fibras da celulose e da susceptibilidade dos cristais individuais da celulose. A reação de acetilação da celulose pode ocorrer por dois métodos: homogêneo e heterogêneo.

No método homogêneo, o acetato de celulose é produzido sobre a ação do anidrido acético, na presença de ácido acético glacial, sendo o ácido sulfúrico utilizado como catalisador. Neste processo as fibras de celulose são solubilizadas no meio reacional durante a produção do acetato. Ao final da reação, o acetato de celulose é precipitado. Neste caso, a morfologia das fibras sofrem mudanças substanciais devido ao rompimento das interações entre as cadeias adjacentes.

O método heterogêneo consiste na mesma reação do método homogêneo, no entanto, há a presença de tolueno, como agente não inchante. Neste caso, pode-se também utilizar o ácido perclórico como catalisador. Este processo também é conhecido como processo fibroso. Dentro destas condições o acetato permanece insolúvel, devido a presença do agente não inchante, na conversão da celulose sem que ocorra mudanças drásticas na morfologia dos microcristais⁸¹.

Parte do objetivo da presente tese se constitui na caracterização do acetato de celulose obtido pela acetilação homogênea da celulose bacteriana seca, sendo que esta caracterização será concentrada na sua caracterização estrutural, bem como no estudo da solubilidade dos mesmos. Este estudo de solubilidade visa a preparação de filmes flexíveis e transparentes que terão sua aplicação discutida posteriormente.

1.3.2. Celulose Microcristalina

A celulose microcristalina (MCC - do inglês "*microcrystalline cellulose*") é um ingrediente único que pode ser chamado de multifuncional. A MCC têm sido amplamente utilizada em indústrias de alimentos, cosméticos e medicamentos como: retentor de água, suspensão estabilizadora, controlador de fluxo característico e também como agente de reforço em cápsulas de comprimidos médicos⁸⁸. A MCC é obtida em escala industrial através da hidrólise da celulose da madeira e algodão utilizando ácidos minerais diluídos. O ácido hidrolisa seletivamente as regiões menos ordenadas da cadeia polimérica da celulose, expondo e libertando assim, as zonas cristalinas que formam agregados cristalinos que constituem a celulose microcristalina. Estes são, então, separados da mistura reacional e lavados para remover os subprodutos degradados. A pasta resultante vai ser depois seca, resultando num produto (celulose microcristalina) branco, inodoro, insípido, insolúvel em água, solventes orgânicos e ácidos diluídos⁸⁹.

Uma vez que celulosas obtidas a partir de diferentes fontes diferem em propriedades, tais como, cristalinidade, umidade, superfície e estrutura dos poros, peso molecular, etc., diferentes propriedades da MCC obtidas de diferentes fontes são esperadas. As condições de hidrólise também afetam as propriedades da MCC obtida tais como, grau de polimerização, característica da suspensão obtida e consequentemente na finalidade de aplicação do material⁹⁰.

A MCC tem relativamente baixa reatividade química combinada com uma excelente compactabilidade em baixas pressões. Ela foi classificada também como sendo a substância

mais útil para a formação de pastilhas por compressão direta. A celulose microcristalina possui numerosas vantagens, tais como, uma compressibilidade e capacidade de carga únicas. Além disso, exibe propriedades excelentes como excipiente para dosagem de formas sólidas. É facilmente compactável sob pressões mínimas de compressão, e tem alta capacidade de ligação. Outras vantagens incluem baixa fragilidade, inerente viscosidade, e o seu alto potencial de diluição de todos os ligantes. Estas características tornam a celulose microcristalina particularmente valiosa como uma fonte de enchimento e de ligação⁹¹⁻⁹².

Têm sido reportadas na literatura algumas características ao uso da MCC⁹³ tais como, sua baixa densidade, devido a quebra das ligações glicosídicas do tipo β -(1-4) o que diminui o grau de polimerização da celulose, fazendo com que a celulose microcristalina possa ser usada em suspensões bem estáveis e também, consideradas como sendo as mais importantes, a alta sensibilidade lubrificante e características pobres de fluxo. Para alterar essas características têm sido introduzido no mercado um grande número de novas classes de MCC. O mais notável entre estas novas classes são a alta densidade e grande dimensão das partículas. Embora estas classes possam apresentar algumas vantagens em termos de maior plasticidade⁹⁴ eles se compactam mais fracamente do que o material base, o que pode significar em uma menor área de superfície durante a compressão. Além disso, uma pequena área de superfície dessas classes de partículas de tamanho grande as torna mais suscetíveis aos efeitos dos lubrificantes e podem formar misturas ordenadas pobres com partículas pequenas de drogas. Tem sido sugerido também que o co-processamento do MCC com outros excipientes possam melhorar o desempenho dos materiais na compressão direta⁹⁵.

Com isso, parte do objetivo da presente tese se constitui na caracterização da celulose microcristalina obtida pela hidrólise ácida da celulose bacteriana seca, utilizando os ácidos minerais HCl, H₂SO₄ e HNO₃ diluídos. Este estudo foi concentrado no tempo de hidrólise e caracterização do material obtido. Esta nova MCC será testada como material para compressão direta em comparação à MCC comercial Avicel®.

1.3.3. Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose ou CMC é a segunda na escala de produção dos derivados de celulose, sendo sua produção anual de cerca de 280 toneladas⁹⁶⁻⁹⁷ (dados de 1994). Sua produção destina-se especificamente à indústria alimentícia, sendo geralmente utilizada como espessante em sorvetes, sucos e molhos. A CMC comercial normalmente tem GS entre 0,4 - 1,0²¹⁷.

A CMC cuja fórmula química é ilustrada pela figura 12 foi preparada pela primeira vez em 1918 e já era produzida comercialmente no início do ano de 1920 na Alemanha⁹⁸, e é até agora o produto iônico mais importante derivado da celulose. A produção em larga escala da CMC é realizada exclusivamente por processos de “slurry”, pela conversão da celulose alcalina inchadas em uma solução aquosa de NaOH em um excedente de um líquido orgânico (etanol ou isopropanol) com ácido monocloroacético ou seu sal de sódio.

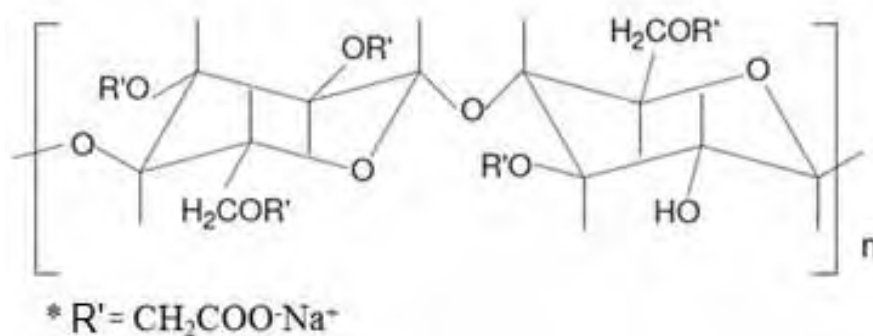


Figura 12. Estrutura molecular da carboximetilcelulose.

Um rendimento entre 60 – 70% pode ser atingido tendo como principal produto lateral o glicolato de sódio e dependendo do uso e propriedade requerida a CMC pode ser ainda purificada.

Uma CMC “comum” com graus de substituição (GS) na faixa de 0,5 até 1,5 têm sido objetos de vários trabalhos de revisão⁹⁹⁻¹⁰¹. Sua síntese, a distribuição das funções carboximetil dentro da unidade de anidroglicose (AGU) e suas propriedades são bem estudadas.

O solvente básico para a CMC é a água, o que demonstra a importância de seu estudo. Neste solvente a CMC é muito solúvel tanto a frio quanto a quente, podendo ser adicionada em várias proporções, sendo a viscosidade da solução formada, o fator limitante, pois se uma grande quantidade de CMC for adicionada será obtido um gel ao invés de uma solução de fácil escoamento. Os derivados éteres de celulose, incluindo a CMC são importantes por apresentarem propriedades que os qualificam como espessantes, emulsificantes, aglutinantes e termoplásticos. Estas características tornam a CMC um polímero versátil para aplicações em diversas áreas industriais como as de tintas, papel, alimentos, farmacêuticas, cosméticos, cerâmicas, têxteis, eletrodos, mineração, entre outras¹⁰²⁻¹⁰⁵.

Como um exemplo, o uso de CMC tem gerado grande interesse na indústria de tintas com base aquosa. A partir da combinação da CMC de grau refinado com outros

derivados de celulose não iônicos, tais como a hidroxietilcelulose, uma viscosidade média pode ser obtida⁹⁷. Usualmente a CMC e a hidroximetilcelulose, em tintas látex, são empregadas como controladores de viscosidade (agentes tixotrópicos), permitindo que a tinta tenha um “encorpamento” durante o tempo de estocagem e, quando utilizada, seja facilmente homogeneizada após rápida agitação. Esses agentes controladores de viscosidade fazem com que os pigmentos e cargas da tinta não sedimentem¹⁰⁶.

Sabe-se, e é importante ressaltar que a reatividade da celulose em um processo heterogêneo depende não exclusivamente da estrutura da celulose a níveis molecular, supramolecular ou morfológica, mas também das características do meio reacional empregado.

Os principais parâmetros da CMC são o grau de polimerização (GP), a viscosidade e o grau de substituição (GS). Dentre estes parâmetros, maior ênfase é dado ao GS, visto que, é um parâmetro que rege os substituintes estruturais na molécula de CMC e foi utilizado como base na proposta de obtenção de filmes transparentes para aplicações óticas.

O GS representa o número médio de hidroxilas por unidade de β -D-glicopirranose que são substituídas por grupos carboximetil. As hidroxilas localizadas nos carbonos C2, C3 e C6 das unidades que compõem a celulose podem ser substituídas por grupos carboximetil, assim, o grau máximo de substituição que pode ser atingido é igual a 3.

A frequência de substituição em cada hidroxila é uma função de sua reatividade intrínseca, mas também, da estrutura supramolecular da celulose e da realização da reação em meio homogêneo ou heterogêneo^{103,104,106}. Estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) indicam que a distribuição dos substituintes é da ordem dos carbonos C2>C6>>C3^{103,104,106-108}.

A preparação de filmes ou membranas obtidos a partir de materiais biodegradáveis tem despertado o interesse do meio científico nas últimas décadas, tendo em vista a necessidade de substituir polímeros sintéticos como os derivados do petróleo. Entre as muitas aplicações, os biofilmes vem sendo extensivamente utilizados em indústrias como a alimentícia (cobertura e embalagem de alimentos) e farmacêutica (liberação controlada de princípios ativos), setor agrícola (na incorporação e liberação de nutrientes) e mais recentemente em aplicações óticas com a preparação de compósitos ou mesmo em uso como substrato flexíveis para a montagem de dispositivos, como por exemplo os OLEDs (do inglês - "Organic light emitting diode"), ou dispositivos orgânicos emissores de luz.

1.3.4. Metilcelulose

A metilcelulose é um metil éter que pode ser produzido por meio da reação entre celulose em meio alcalino e um agente metilante, como iodeto de metila, cloreto de metila ou dimetilsulfato (DMS)^{79,109-110}. A estrutura esquemática da metilcelulose está representada na figura 13.

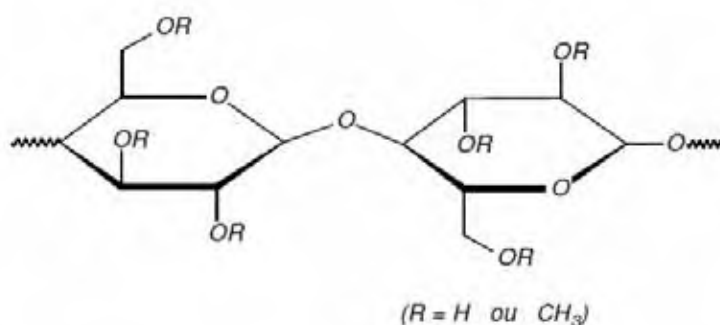


Figura 13. Estrutura da metilcelulose [adaptada de²²²].

A aplicação da metilcelulose está diretamente relacionada com o grau de substituição (GS), peso molecular, distribuição dos substituintes ao longo da cadeia e grau de polimerização. Esses fatores influenciam em suas propriedades físicas, como a solubilidade em água^{79,111}. A solubilidade também está relacionada com a distribuição do peso molecular do polímero. Quando este polímero é preparado com GS entre 1,4 e 2,0, água quente ou fria pode ser utilizada para produzir soluções ou dispersões em baixa concentração. Para GS maior que 2,0 o polímero apresenta solubilidade em solventes orgânicos.

A metilcelulose (MC) possui extensa aplicação na indústria farmacêutica, alimentícia, petroquímica, construção civil, dentre outras¹¹¹⁻¹¹⁴. A MC é utilizada como surfactante devido à presença de ambos os grupos hidrofílicos (-OH) e grupos hidrofóbicos (-CH₃) em suas cadeias. Devido a suas propriedades de retenção de água, é utilizada na composição de argamassas, tintas à base d'água e adesivos. Na indústria farmacêutica é utilizada na composição de colírios para tratar doenças do olho e como aditivo de medicamentos e cosméticos. Nessa área, a metilcelulose é ainda usada como componente de revestimento, liberação controlada de drogas, controlador de viscosidade, preenchimento de comprimidos e cápsulas¹¹⁴⁻¹²¹. Na indústria de alimentos, uma das mais conhecidas aplicações está baseada na capacidade de formação de gel e o seu uso nas formulações de batter (solução de empanamento) em base seca¹¹⁴.

Este material (MC) é produzido com diferentes valores de GS, em outras matrizes celulósicas, dependendo do solvente que é usado durante a reação de metilação. Metilcelulose preparada com acetona como solvente apresenta um GS de 1,2, o valor mais elevado obtido. Conforme aumenta o GS, grandes modificações nas propriedades físico-químicas são observadas para a metilcelulose em relação à celulose original, como por exemplo, modificações nas propriedades térmicas observadas por DSC e TG¹²². Portanto a celulose é normalmente convertida em derivados, tais como ésteres e éteres porque estes normalmente apresentam maior estabilidade térmica comparada à celulose e podem ser processados através de tratamentos térmicos ou técnicas de evaporação do solvente, do inglês “solvent-casting”. A metilcelulose mostra mudanças, principalmente um aumento na estabilidade térmica e solubilidade em água associada com o aumento do grau de substituição, que melhoram a aplicabilidade comercial deste polímero.

1.4. Aplicações para os derivados sintetizados a partir da celulose bacteriana

Uma vez que as propriedades dos derivados de celulose, tais como, solubilidade, grau de substituição, resistência mecânica e resistência térmica, dependem da fonte de celulose utilizada, este trabalho propõe a utilização dos derivados de celulose sintetizados a partir da celulose bacteriana em algumas aplicações. Estas aplicações são detalhadas a seguir.

1.4.1. Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

Diodos orgânicos emissores de luz, os chamados OLEDs, sigla do inglês que significa “Organic Light Emitting Diodes” têm recebido muita atenção e são alvos de diversos estudos pelo mundo nos últimos 20 anos¹²³.

Os OLEDs têm muitas vantagens sobre tecnologias de exibição convencional. O processo de fabricação dos OLEDs é fácil e os dispositivos obtidos são mais finos e leves do que os fabricados pela tecnologia CRT (Tubos de raios catódicos) e LCD (display de cristal líquido). Essa tecnologia tem sido muito aplicada na obtenção de dispositivos portáteis, pois possuem uma resposta rápida, tornando-o ideais para a produção de dispositivos RGB (Red Green and Blue). Isso é possível, devido o comprimento de onda de emissão que pode variar desde o azul ao vermelho, por meio da combinação de compostos orgânicos aliados a dopagem de materiais emissores¹²⁴.

Com o intuito de se aumentar as aplicações dos displays eletrônicos esforços foram feitos para se desenvolver displays de painel plano (FDP - *Flat Panel Display*), os quais possuem um perfil relativamente fino, com apenas alguns centímetros de espessura, ou menos. A tecnologia FDP dominante no momento é a tela de LCD, que pode ter sua diagonal variando entre uma polegada (micro display) e 100 polegadas. Estes displays funcionam a partir da modulação de uma luz de fundo pelos cristais líquidos. Os cristais líquidos baseiam-se num meio birrefringente, e como tal, suas características eletro-ópticas dependem da luz incidente, tornando o ângulo de visão uma questão crítica.

As limitações das telas de LCD, por serem telas não emissivas, tornaram promissor o uso de diodos emissores de luz (LEDs - *Light-emitting Diodes*) e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) nas tecnologias FDP, o que reduz ainda mais a espessura das telas e seu consumo energético. Os LEDs e os OLEDs são dispositivos eletroluminescentes produzidos a partir de materiais semicondutores inorgânicos e orgânicos, respectivamente. Elétrons e buracos recombina-se no interior dos materiais emissores emitindo luz com comprimento de onda determinado pela energia da banda proibida. Recentemente, a tecnologia de LEDs ganhou espaço no comércio de televisores com as chamadas telas de LCD-LED onde os LEDs desempenham o papel de luz de fundo da tela LCD. As telas de LCD, LCD-LED e OLED formam a imagem com pixels num estado ligado ou desligado. O pixel de OLED é o próprio emissor de luz, e no estado desligado fica completamente preto, enquanto o pixel de telas LCD e LCD-LED, por ser um dispositivo transmissível, não permite a completa ocultação da luz de fundo¹²⁵.

Os primeiros estudos relativos à emissão luminosa de compostos orgânicos sob ação de campos elétricos foram publicados na década de 1950 por Bernanose¹²⁶. Na década seguinte, foi reportado o processo de Eletroluminescência (EL) para o antraceno e antraceno dopado com tetraceno, ambos na forma de filme (espessuras que variavam de 10 a 20 μm)¹²⁷. Ainda na mesma década, W. Helfrich e W. G. Schneider publicaram um trabalho sobre o mesmo assunto, porém com espessuras de 1 a 5 μm , ou seja, um pouco menores¹²⁸.

Mesmo com a alta eficiência quântica obtida com estes materiais orgânicos, na época dos estudos não houve surgimento de nenhuma aplicação para os mesmos, pois, devido à espessura dos cristais e da baixa qualidade dos contatos, eles funcionavam com tensões muito elevadas, superiores a 400 V. Apesar da falta de aplicação, estes estudos levaram a um bom entendimento dos processos físicos básicos envolvidos na eletroluminescência orgânica, que compreende, injeção e transporte de portadores, formação de éxcitons e emissão de luz.

Somente no final dos anos 80, esta investigação foi retomada, por Tang et al., 1987 do grupo da Kodak¹²⁹. Neste trabalho eles desenvolveram um dispositivo utilizando filmes finos de material orgânico depositados por fase vapor (evaporação térmica resistiva). O uso deste método possibilitou o decréscimo da tensão de trabalho (para cerca de 10 V) pois com ela foi possível controlar, com precisão, a espessura das camadas orgânicas. Este avanço na eficiência do dispositivo e tensão de funcionamento foi o início de intensas pesquisas em semicondutores orgânicos e sua utilização em OLEDs¹³⁰.

Em 1990, Burroughes et al., do grupo de Cambridge, fabricaram um OLED eficiente baseado em polímeros (PLED - *Polymeric OLED*) desenvolvido por spin coating a partir de uma solução de um monômero precursor, que foi então convertido em um polímero conjugado aquecendo-o a 250 °C. Um ano depois, Braun e Heeger (1991) relataram o uso de um polímero conjugado solúvel, eliminando assim a necessidade de processamento térmico¹³¹.

A estrutura básica de um OLED consiste de uma sobreposição de uma ou mais camadas orgânicas finas com uma espessura total de aproximadamente 100 nm, entre um ânodo transparente e um cátodo metálico¹²⁴, conforme a Figura 14.

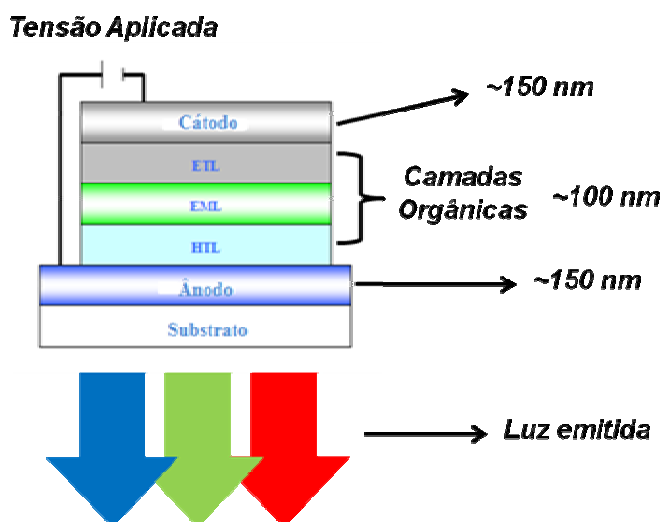


Figura 14. Estrutura básica de um OLED [adaptada de¹⁴⁴].

A camada transportadora de buracos (tipo p), HTL (do inglês *Hole transporting Layer*) é responsável por transportar buracos do ânodo para a camada emissora de luz, EML (do inglês *Emitting layer*), ou camada luminescente. A camada transportadora de elétrons (ETL) (do inglês *Electron transporting layer*) é usada para transportar elétrons do cátodo para a camada emissora EML. Como a mobilidade de elétrons e buracos é diferente em compostos

orgânicos, o ponto-chave para operação dos OLEDs é o controle da formação dos éxcitons (pares de elétron e buraco), de modo que os buracos e os elétrons se encontrem na camada emissiva^{124,132}. O nível HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) das moléculas no HTL é inferior à energia de Fermi do ânodo. O HOMO do HTL também é ligeiramente superior ao da ETL, de modo que os buracos podem prontamente penetrar na ETL. A ETL tem um nível LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), de modo que a barreira de energia de injeção eletrônica do cátodo é minimizada. O LUMO do ETL é significativamente inferior ao do HTL, de modo que os elétrons são confinados no ETL, aumentando a possibilidade de formação do éxciton¹³³. A figura 15 mostra o espectro de emissão do primeiro OLED de duas camadas, observa-se uma banda larga centrada em 550nm¹²⁹.

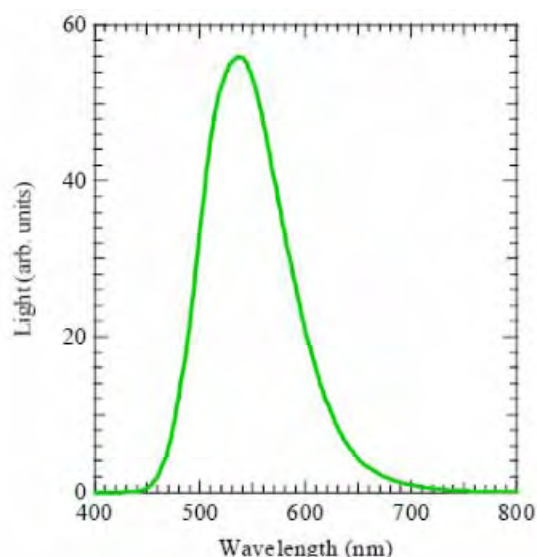


Figura 15. Espectro de Eletroluminescência do OLED - ITO/diamina/Alq₃/Mg:Ag [retirada de¹⁴⁴].

As moléculas mais utilizadas como camada transportadora de buracos, são o TPD (N,N'-difenil-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina), figura 16 (a), e o NPB (N,N'-Bis(naftaleno-1-y)-N,N'-bis(fenil)benzidine), figura 16 (b), enquanto a mais usada como transportador de elétron tem sido o (tris-[8-hidroxiquinolinolato] de alumínio), Alq₃, figura 16 (c). Devido ao baixo custo e facilidade de obtenção, além de ser utilizado como camada transportadora de elétrons, o Alq₃ também pode ser utilizado como camada luminescente em OLEDs^{132,134}.

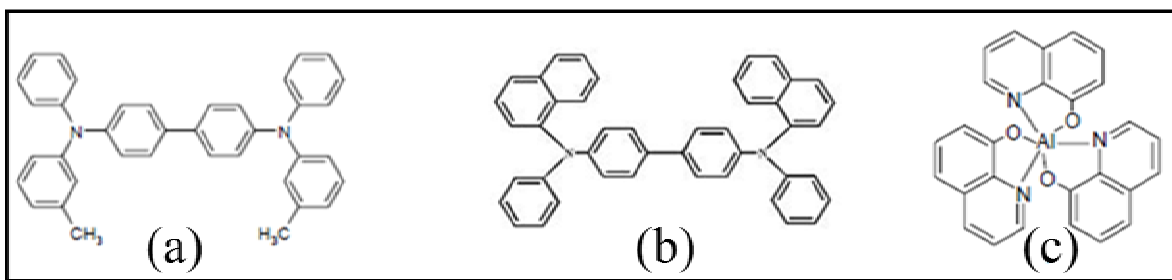


Figura 16. Fórmula Estrutural de: (a) TPD, (b) NPB e (c) Alq₃ [adaptada de¹⁴⁴].

O óxido de índio dopado com estanho (ITO), figura 17, é frequentemente o composto mais utilizado como injetor de buracos (ânodo). Ele apresenta alta função de trabalho (4,7 eV), a qual é compatível com o orbital HOMO dos materiais orgânicos. Outra propriedade importante do ITO é a transparência na região do visível do espectro eletromagnético (>85%), permitindo a passagem da luz pelo dispositivo^{134-135,144}.

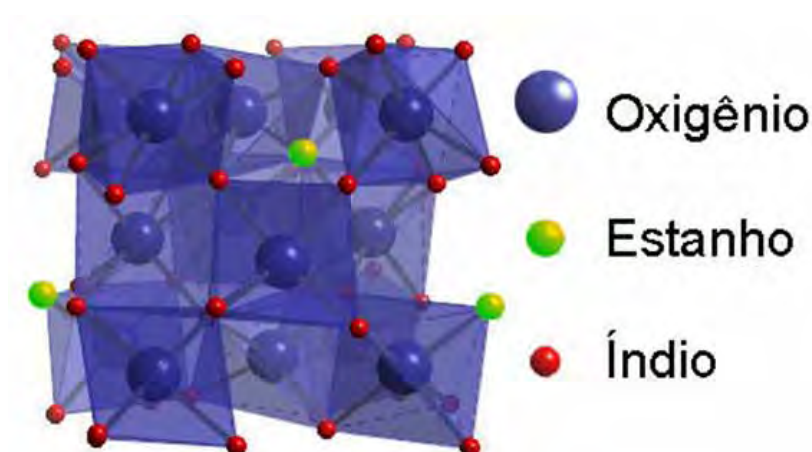


Figura 17. Representação da célula unitária do ITO [retirada de¹³⁴].

O cátodo deve ser composto por um metal (s) que apresente boa refletividade, e baixa função trabalho, pois são usados para injetar elétrons. O alumínio (Al) é um material muito usado na fabricação de OLEDs pela facilidade encontrada na deposição do filmes¹³²⁻¹³⁴.

Um dos materiais mais utilizados como camada emissora tem sido o Alq₃ que possui uma emissão centrada em 520 nm, que corresponde região verde do espectro eletromagnético. Dispositivos eletroluminescentes que emitem no azul podem ser fabricados usando o OXD-8 (1,3-bis(N,N-dimetilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol) como camada emissora¹³⁶. Complexos de íons lantanídeos são outros materiais extremamente promissores para utilização como camada emissora em OLEDs. Esses complexos podem emitir na região da luz visível do espectro

eletromagnético, além de permitirem a obtenção de OLEDs que apresentem emissão de luz monocromática¹³⁷⁻¹³⁹.

Dentro da classe dos OLEDs existem dois grandes grupos: pequenas moléculas e polímeros. O primeiro é a base para a fabricação de SMOLED (*Small Molecule OLED*) e o segundo para a fabricação de PLED (*Polymer Organic Light Emitting Diodes*). O desempenho desses materiais eletroluminescentes geralmente é muito similar, sendo a principal diferença o processo de deposição do filme orgânico. Enquanto os SMOLEDs são geralmente depositados por evaporação sob vácuo (processo seco - *dry process*), os PLEDs são processados através de uma solução (processo via úmida - *wet process*)¹²⁴.

Entretanto, nesse trabalho nós focaremos principalmente nos dispositivos baseados nos SMOLEDs. A evolução histórica das arquiteturas dos OLEDs está mostrada na Figura 18.

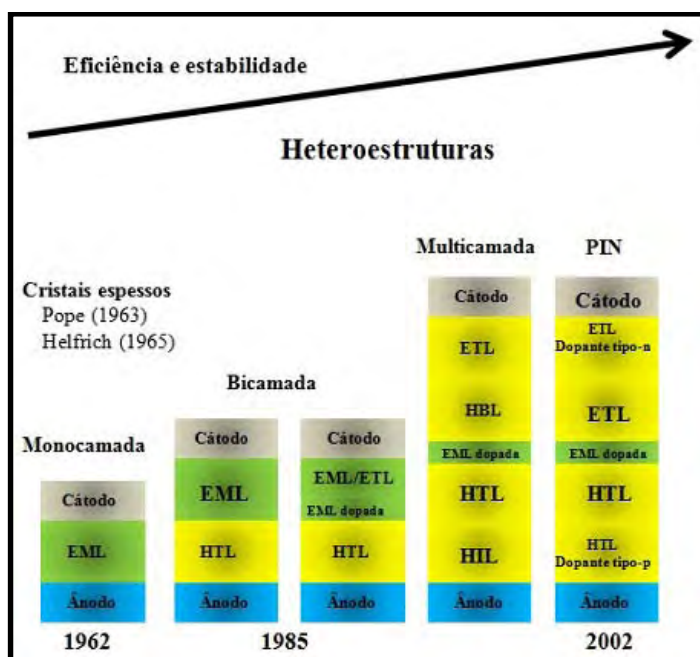


Figura 18. Evolução das estruturas dos OLEDs.

Os primeiros estudos com antraceno na década de 1960 usavam uma simples estrutura monocamada. Desde o avanço realizado pelo grupo da Kodak, mais e mais camadas têm sido usadas nos SMOLEDs com funções específicas para cada uma: camada injetora, transportadora e/ou bloqueadora de buracos, emissora e/ou transportadora de elétrons.

A estabilidade do dispositivo é um fator importante para a tecnologia de OLEDs, podendo ocorrer o fenômeno da degradação tanto sob operação quanto sob armazenamento do mesmo, resultando numa diminuição da luminância do dispositivo e num aumento da tensão

de operação com o tempo. Três mecanismos de degradação são identificados nos SMOLEDs: degradação por pontos escuros, falha catastrófica e degradação intrínseca¹⁴⁰.

Dentre os diversos métodos que existem para fabricar OLEDs, os dois mais utilizados são: evaporação térmica usado para os SMOLEDs, e “spin-coating” usado para os PLEDs. Evaporação térmica é realizada em ambiente com vácuo, A pressão é geralmente cerca de 10^{-6} torr ou menor^{132,141-143}. Existem algumas vantagens em se usar a evaporação térmica, pois durante a fabricação a espessura de cada camada pode ser facilmente monitorada, o que não ocorre com o spin-coating, pois as camadas de polímero podem ser depositadas diretamente na solução, mas a espessura não pode ser monitorada durante a deposição.

Nessa tese se optou por trabalhar com a evaporação térmica utilizando máscara de sombra.

A evaporação térmica resistiva como também tem sido chamada, faz parte dos processos de deposição por fase vapor (PVD do inglês *Physical Vapor Deposition*). O processo PVD consiste basicamente de quatro etapas¹²⁴:

- a) emissão de partículas de uma fonte (aquecimento do material a ser depositado e consequente transformação do estado sólido para o estado gasoso);
- b) transporte destas partículas até o substrato;
- c) condensação no substrato;
- d) ativação dos processos de superfície termicamente.

Um esquema geral de deposição térmica utilizando-se evaporação resistiva é representado na figura 19.

Devido à fabricação dos OLEDs poderem ser feitas em substratos flexíveis, o desenvolvimento de uma nova classe de OLEDs, os FOLEDs, (*Flexible Organic Light Emitting Diodes*), ou Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis estão entre os temas mais relevantes no campo da opto-eletrônica¹⁴⁴. Contudo, até agora, esses dispositivos não atingiram o mercado por seu tempo de vida limitado. O encapsulamento efetivo do OLED flexível é ainda um desafio.

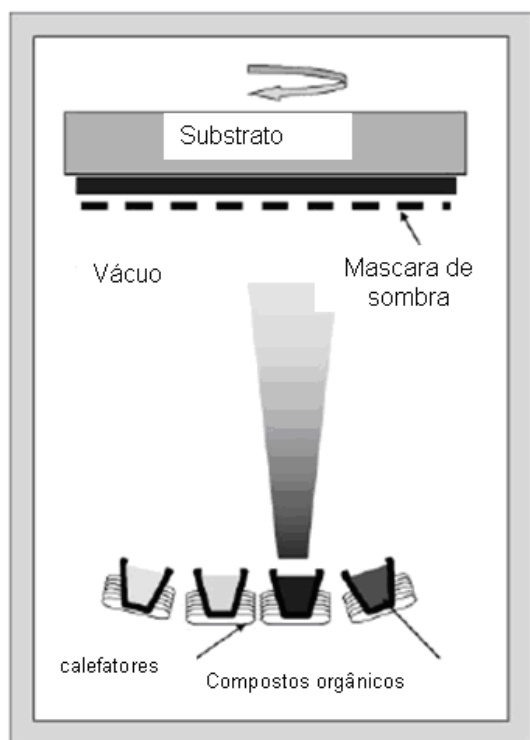


Figura 19. Princípio da deposição por evaporação resistiva de um SMOLED [retirada de 124].

A flexibilidade mecânica de um dispositivo eletrônico depende diretamente do substrato utilizado para construí-lo. Com isso, os substratos devem possuir propriedades específicas para que exerçam sua função de forma adequada, tais como: Propriedades ópticas (devem ser opticamente transparentes), rugosidade de superfície, propriedades térmicas e termomecânicas (desencontros térmicos entre os filmes finos e o substrato podem causar danos aos filmes durante o processo de fabricação), propriedades químicas (substratos que possuem barreira contra permeação de gases atmosféricos levam vantagem), propriedades mecânicas e propriedades elétricas e magnéticas (substratos condutores podem servir tanto como eletrodo comum quanto como blindagem eletromagnética e isolantes minimizam o acoplamento capacitivo causado durante a operação dos dispositivos)¹⁴⁵.

Na prática, existem três tipos de substratos disponíveis para aplicação em dispositivos flexíveis: vidros flexíveis (ultrafinos), folhas metálicas e polímeros convencionais (plásticos).

Os vidros ultrafinos são flexíveis e possuem as qualidades desejáveis do vidro¹⁴⁶. No entanto, eles são quebradiços, e esta propriedade limita a sua aplicação como substrato flexível.

Folhas de metal também podem ser manipuladas a processos que envolvam alta temperatura, além de proporcionarem uma boa barreira para umidade e oxigênio, sem os problemas de serem quebradiços¹⁴⁷. No entanto, os metais só funcionam para dispositivos não

transmissivos. Além de serem muito caros para o uso em telas grandes. Sendo assim, folhas de metal são bons candidatos na preparação de dispositivos de pequeno porte.

Entre todos os substratos, os polímeros são, sem dúvidas, os materiais mais promissores, já que possuem ótima performance mecânica, óptica e química. Uma desvantagem é que eles possuem estabilidade térmica e dimensional menor que os substratos de vidro, além de serem permeáveis a oxigênio e água.

A estabilidade dimensional e um baixo coeficiente de expansão térmico também são fatores importantes, pois ciclos de aquecimento e refrigeração podem fazer com que os substratos encolham. Okahisa et al., 2009 e Choi et al., 2008 sugeriram que o coeficiente de expansão térmica de um substrato deve estar restringida a 20 ppm/K no máximo para que a mesma não cause a destruição dos materiais funcionais do circuito do OLED^{132,135}.

Como alternativa para ultrapassar estas limitações (expansão térmica e da temperatura de operação máxima) de substratos poliméricos flexíveis, o uso de biopolímeros tem atraído grande interesse devido aos seus benefícios como a biodegradabilidade, leveza, melhores propriedades mecânicas e térmicas além do custo ser menor devido a pelo menos uma das matérias-primas serem de fonte renovável.

A investigação de novos substratos para a preparação de dispositivos orgânicos flexíveis têm sido estudado em nosso grupo de pesquisa (LaMF - Laboratório de Materiais Fotônicos). Recentemente, estudos feitos em colaboração entre o nosso laboratório e o Prof. Dr. Marco Cremona, do departamento de física da Pontifícia Universidade Católica (PUC) do Rio de Janeiro apresentaram resultados excelentes usando a celulose bacteriana (CB) como substrato para a preparação de OLEDs flexíveis. Barud, 2010¹⁴⁴ preparou híbridos orgânico-inorgânicos (HOIs) de celulose bacteriana modificados com o sistema boehmita-GPTS (3-glicidiloxy-propil trimetoxi-silano) obtendo um substrato com valores de transmitância na luz visível superiores a 80 %, enquanto que a CB pura apresenta um valor de aproximadamente 40 %. Estes HOIs apresentaram ainda propriedades mecânicas superiores e uma redução drástica na taxa de difusão de O₂¹⁴⁴. A figura 20, mostra a eletroluminescência do FOLED depositado sobre o HOI flexível e opticamente transparente baseado em CB/Boe-GPTS.

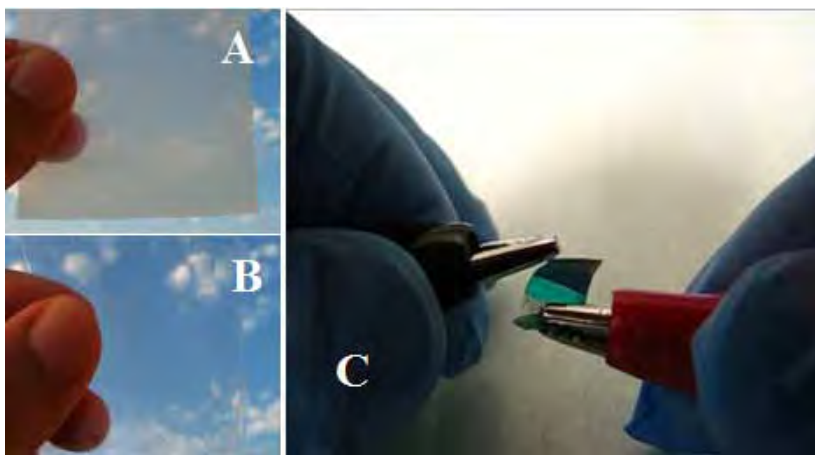


Figura 20. Fotografias de: A) Membrana de CB seca B) CB/Boe-GPTS e C) Eletroluminescência do FOLED depositado sobre o HOI flexível e opticamente transparente baseado em CB/Boe-GPTS.

Em outro trabalho, Ummartyotin et al., 2011¹⁴⁸, preparou um filme nanocompósito baseado em CB e resina poliuretano (PU) que foi usado como substrato para a preparação de um OLED flexível. Este compósito apresentou transmitância no visível superior a 80 %, e coeficiente de dilatação térmica inferior a 20 ppm/K mantendo sua característica flexível. A figura 21 apresenta o OLED, que foi fabricado no substrato através da técnica de evaporação térmica.

Com isso, esta tese tem como um dos objetivos a utilização de derivados de celulose bacteriana (CB) na obtenção de substratos flexíveis transparentes para a fabricação de OLEDs.



Figura 21. (A) e (B) Dispositivo OLED fabricado no substrato do nanocompósito de celulose bacteriana (C) Transparência óptica da CB e do nanocompósito CB/PU.

1.4.2. Luminescência dos Lantanídeos (Ln^{3+})

A classe de elementos conhecidos como terras raras (TR) são os elementos compreendidos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), entre os quais se incluem o

ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21)¹⁴⁹, em virtude de suas propriedades químicas. O termo *terras* provem dos primeiros compostos encontrados com esses elementos e *raras* faz referência à sua pouca abundância. Atualmente sabe-se que essa denominação “terras raras” é inadequada ao nos referenciarmos a esses elementos visto que esses elementos não são raros e existem em relativa abundância. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as *terras raras* (TR) menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm)¹⁵⁰.

As propriedades de fotoluminescência dos compostos de lantanídeos, que cobrem a região do espectro eletromagnético que vai do ultravioleta até o infravermelho, fazem com que seus compostos encontrem inúmeras aplicações como: lasers, sensores luminescentes, catalisadores de reações orgânicas¹⁵¹, telas luminescentes, sondas para análises biológicas, lasers em fibras ópticas, amplificadores¹⁵², marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios), agentes de contraste (ressonância magnética nuclear)¹⁵³, materiais luminescentes, cintiladores¹⁵⁴, e também em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)¹⁵⁵.

Determinados íons lantanídeos apresentam a propriedade de luminescência. O íon Eu^{3+} apresenta emissão intensa na região do vermelho, o íon Tb^{3+} na região do verde. Suas configurações eletrônicas conferem propriedades químicas e físicas semelhantes, como o estado de oxidação trivalente (+3), termodinamicamente mais estável, sendo característico da grande maioria dos lantanídeos e mais importantes para o estudo da química dos elementos TR. Este estado de oxidação (+3) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções¹⁵⁰.

A blindagem dos elétrons 4f pelos orbitais preenchidos mais externos 5s e 5p resulta em características espectroscópicas distintas. Em contraste com as bandas largas observadas para os íons de metais de transição d, as transições eletrônicas f-f dos lantanídeos se apresentam como linhas tipicamente estreitas tanto na luminescência como na absorção. As mudanças no ambiente local de um íon lantanídeo afetam apenas a estrutura fina das bandas de absorção e emissão, não resultando em alterações importantes de energia¹⁵⁶.

Os íons lantanídeos não têm absortividades molares altas, por isso a luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente. Utiliza-se geralmente um ligante (que possui banda de absorção intraligante intensa e larga)¹⁵⁷⁻¹⁵⁸ que absorve luz e transfere energia para o íon lantanídeo que, por sua vez, emite sua luminescência, sendo este processo chamado de efeito antena ou seja, a utilização de ligantes apresentando coeficientes de absorção elevados e que possam transferir eficientemente a energia absorvida para o íon emissor¹⁵⁹.

O fenômeno de absorção/emissão de energia (luminescência) pode ser visualizado no diagrama de Jablonski (figura 22), no qual o estado fundamental S_0 de um composto orgânico é excitado para os estados S_n ou T_n (onde $n = 1, 2$), podendo encontrar diversas formas de dissipação da energia absorvida: (a) decaimento radiativo direto do estado S_n para o estado S_0 (fluorescência); (b) conversão intersistema do estado S_n para um estado T_n , seguido de decaimento radiativo para o estado fundamental (fosforescência); e (c) decaimentos não radiativos dos estados excitados para o estado fundamental da molécula¹⁶⁰.

Quando o estado excitado de uma molécula orgânica encontra-se suficientemente próximo de um estado excitado emissor de um lantanídeo, ocorre a transferência de energia ligante-metal. A eficiência da transferência depende da natureza do ligante coordenado ao centro metálico, tendo os ligantes orgânicos se mostrado eficazes nesse processo como sensibilizadores de luminescência.

É dado o nome de efeito antena ao processo de conversão de luz que abrange a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes (“antenas”), a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico (figura 23)¹⁶¹.

Assim, a capacidade limitada dos íons lantanídeos em absorver luz, em virtude da natureza proibida de suas transições f-f, é superada. Os ligantes β -dicetonas destacam-se por formarem complexos com excelente luminescência, na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos¹⁶². Desde a década de 1960 os complexos de lantanídeos β -dicetonatos são conhecidos pela relativa estabilidade, facilidade de síntese, e forte emissão sob excitação UV devido ao processo eficiente de transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante para o nível emissor dos íons lantanídeos¹⁶³⁻¹⁶⁴.

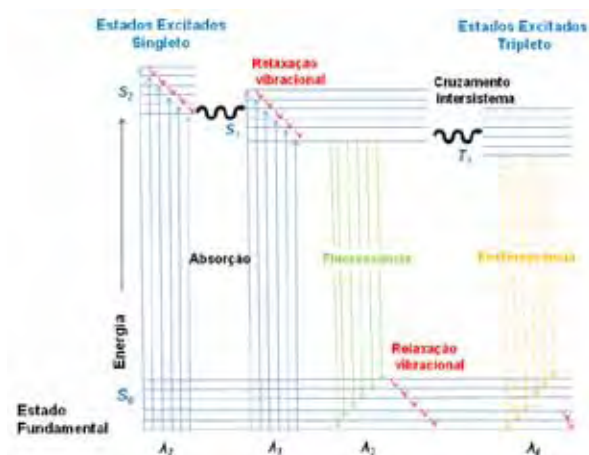


Figura 22. Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia sendo S_0 estado singlete fundamental, S_1 e S_2 estados singletos excitados, T_1 estado tripleto.

O principal desafio dos derivados que usam complexos de lantanídeos β -dicetonatos é a dificuldade em se obtê-los na forma anidra. Em geral, se obtém compostos apresentando 2 ou 3 moléculas de água ligadas ao íon lantanídeo central. As moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos promovem supressão da emissão via decaimentos não radiativos promovidos pelo acoplamento dos níveis de energia dos lantanídeos com modos de vibração da ligação O-H.

Os complexos de lantanídeos β -dicetonatos têm sido incorporados em diferentes tipos de matrizes como, polímeros¹⁶⁵⁻¹⁶⁷, materiais híbridos orgânico-inorgânicos¹⁶⁸, cristais líquidos¹⁶⁹ e líquidos iônicos¹⁷⁰⁻¹⁷¹.

Complexos de lantanídeos β -dicetonatos são frequentemente selecionados como dopantes em matrizes poliméricas devido a sua boa solubilidade nessas matrizes e seu bom desempenho luminescente. Em um estudo comparativo o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3]$ foi inserido em diferentes tipos de matrizes poliméricas¹⁷². Este estudo revelou uma dependência da matriz polimérica na intensidade da luminescência nos materiais compósitos. A mais alta intensidade de luminescência foi observada para a matriz polimérica polimetilmetacrilato (PMMA). Um razoável desempenho foi observado em matrizes como, polivinilalcol (PVA) e 2-polivinilpiridina. Baixos desempenhos de luminescência foram observados para polivinilpirrolidona (PVP), acetato de celulose, poliestireno e policarbonato¹⁷³.

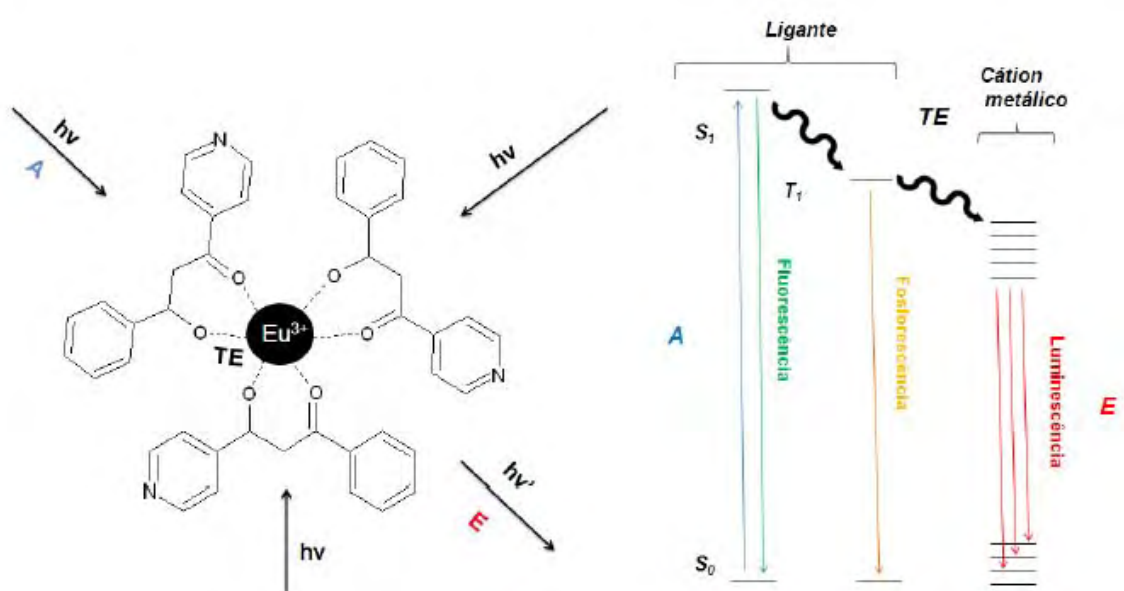


Figura 23. “Efeito antena” em complexos lantanídeos exibindo luminescência. Figura exemplificando um processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E) que ocorre após a excitação de um complexo de európio¹⁶².

Liu et. al.¹⁷⁴, inseriu complexos de európio β -dicetonados como, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ em uma matriz polimérica de PVP. Os resultados mostraram uma boa dispersão dos complexos β -dicetonados na matriz polimérica, como também evidências de que as moléculas de água dos complexos foram parcialmente substituídas pelo grupamento carbonila do polímero de PVP.

Em outro trabalho, Kai et. al., 2008¹⁷⁵ doparam o polímero polihidroxibutirato (PHB) com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura 24). Um significativo aumento da eficiência quântica foi observado para o complexo de európio depois de inserido no polímero, mostrando que a matriz atuou como um eficiente co-sensibilizador para os centros luminescentes de Eu^{3+} . O estudo dos filmes compósitos com diferentes concentrações de complexo mostrou um efeito de supressão da luminescência para concentrações acima de 5% (m/m) complexo/ PHB.

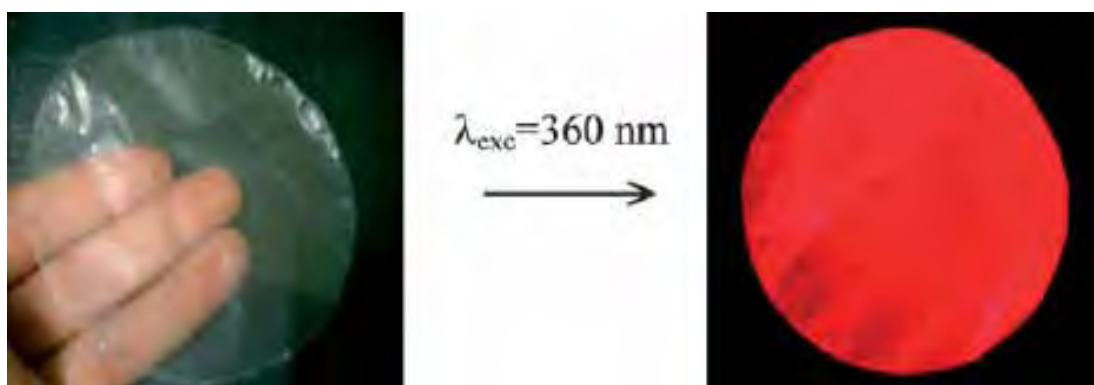


Figura 24. A figura mostra a emissão de cor vermelha do filme de PHB dopado com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ quando irradiado com uma lâmpada de ultravioleta a 360 nm.

Recentemente em nosso grupo de pesquisa, Caiut et. al., 2011¹⁶⁵ obtiveram membranas de biocelulose (CB) luminescentes incorporando soluções etanólicas de complexos de európio $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{FSO})_2]$ obtendo membranas semitransparentes que apresentaram forte emissão no UV. Estes compósitos apresentaram uma eficiência maior quando comparado aos complexos precursores que por si só são compostos que emitem fortemente no vermelho.

1.4.3. Polioximetallatos (POMs)

Os polioxometallatos (POMs) constituem uma classe de "nanoclusters" formados por oxigênio e metais de transição cujas variações em tamanho e composição os têm destinado a

aplicações principalmente em campos como a catálise, produção de dispositivos eletro-ópticos, desenvolvimento de sensores e revestimentos anti-corrosão¹⁷⁶.

As estruturas mais comuns e extensivamente estudadas para estes tipos de "clusters" são as chamadas estruturas do tipo Keggin, cuja fórmula molecular é $(XM_{12}O_{40})^{n-}$ ou Dawson, representado pela fórmula molecular $(X_2M_{18}O_{62})^{n-}$, figura 25.

O primeiro polioxometalato foi preparado por Berzelius em 1826 e era um fosfomolibdato $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, sendo obtido um precipitado amarelo da reação entre molibdato de amônio e ácido fosfórico. A estrutura de um composto bem similar, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde através de difração de raios-X por Keggin. A estrutura era nova e mostrou-se tão complexa que o nome "Keggin" foi adotado para esse fosfotungstato e para as séries $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Na fórmula, X pode ser B, Si, Ge, P^V , As^V , enquanto que M pode ser tanto molibdênio quanto tungstênio. Eles (POMs) podem ser classificados como Isopoliânions ou Heteropoliânions dependendo do número dos diferentes tipos de átomos ao lado do oxigênio. Os isopoliânions podem ser descritos pela fórmula geral $[M_mO_o]^{p-}$, enquanto os heteropoliânions são caracterizados pela fórmula $[X_xM_mO_o]^{q-}$, M é molibdênio ou tungstênio, menos comumente vanádio, nióbio ou tântalo; e X no caso dos heteropoliânions pode ser Si^V , P^{IV} , B^{III} , ou $V^{V178-182}$.

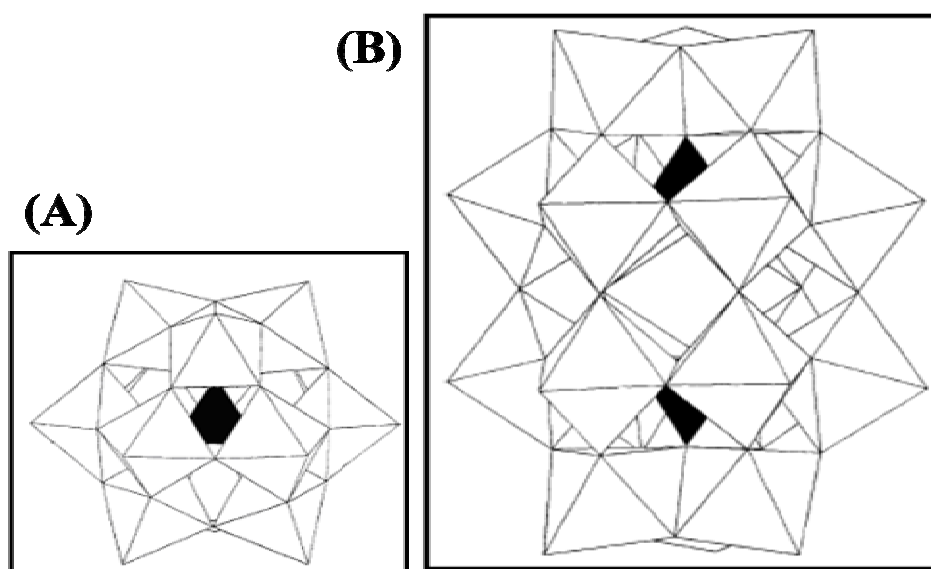


Figura 25. Representação, na forma de poliedros, da estrutura de um polioxometalato do tipo (A) Keggin e (B) Dawson (adaptada de¹⁷⁷).

Os heteropoliácidos constituem uma classe especial dos polioxometalatos. Normalmente, um ânion central (fosfato, silicato, ou borato) encontra-se no centro de um poliedro, cujas arestas são compostas por óxidos de metais de transição (Mo, W, Nb, V). Os

heteropoliácidos comerciais contêm fósforo e molibdênio (ácido fosfomolibdico - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), fósforo e tungstênio (ácido fosfotúngstico - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), molibdênio e silício (ácido silicomolibdico - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$), tungstênio e silício (ácido silicotúngstico - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)¹⁷⁸⁻¹⁸².

Os heteropoliânions obtidos pelos heteroácidos descritos anteriormente, apresentam a estrutura tipo Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, com $\text{X}=\text{P}$, Si e $\text{M}=\text{W}$). Esta estrutura pode ser resumidamente descrita pela junção, através de átomos de oxigênio posicionados nos vértices, de quatro unidades M_3O_{13} (chamadas tríades). Dentro da unidade tríade, 3 grupos MO_6 são conectados pelas arestas compartilhando 8 átomos de oxigênio e deixando 5 oxigênios terminais. Quatro átomos de oxigênio, um de cada unidade tríade, ficam coordenados ao heteroátomo central X (ex. P, Si). O número de octaedros nos heteropoliânions é bem definido e varia tipicamente de 12 a 48 com um correspondente aumento em seu tamanho de um diâmetro de 10 Angstroms para estrutura de Keggin e até 25 Angstrom para a estrutura de Dawson, apesar de clusters maiores que esses serem conhecidos¹⁷⁸. A figura 25 (A) apresenta a estrutura tipo Keggin do ânion $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$.

Os POMs são considerados ácidos fortes de Brönsted, e atuam como catalisadores para certas reações, como a esterificação, hidrólise, alquilação de Friedel-Crafts e abertura de anel e polimerização de tetrahydrofurano. Eles exibem uma resposta rápida e reversibilidade para a redução de multi-elétrons que podem ser transformados sob condições brandas, podendo ser usados como catalisador para a oxidação de alcoóis e sulfetos e para a epoxidação de resinas^{179,183}. Além do mais, os POMs apresentam ainda propriedades fotoeletrocromicas que podem ser largamente exploradas no preparo de dispositivos ópticos. De fato, a densidade eletrônica elevada e as propriedades de óxido-redução do metal M também apresentadas por esses compostos são ideais para que estes sejam utilizados como materiais eletrocromicos e fotocromicos.

Os POMs apresentam outras propriedades importantes como alta solubilidade em solventes tradicionais (água, acetona, etanol) e estabilidade térmica superior a 500°C.

Com relação a química de oxi-redução (redox) dos POMs é caracterizada por sua capacidade de aceitar e, subsequentemente, libertar certo número de elétrons em etapas redox sem a ocorrência de sua decomposição. Isso tem sido demonstrado por vários métodos, como titulações potenciométricas utilizando Cr^{2+} , Fe^{2+} , Eu^{+2} , etc. polarografia, reações de foto-redução, e radiação de alta energia através da redução e formação de radicais livres¹⁸³.

A seguir algumas propriedades referentes as reações redox que ocorrem nos POMs serão apresentadas:

- A redução dos POMs ocorre sem uma mudança substancial de suas estruturas com a adição de um número característico de elétrons. Com o processo de redução eles apresentam, principalmente, coloração azul, produzindo assim o estado conhecido na literatura como “heteropolyblue” (HPB) que apresenta uma banda larga de absorção em ~ 700 nm. A cor pode ter tonalidade mais escura e neste caso os materiais são conhecidos como “heteropolybrown”.

- A redução é geralmente seguida pela protonação que faz com que o correspondente potencial seja dependente do pH. O aumento do pH desloca o potencial redox para valores mais negativos e desdobra a onda polarográfica referente a um processo de 2 elétrons em duas ondas independentes, que não dependem do pH.

- O potencial de redução desloca para valores mais negativos com o aumento na carga negativa.

- Molibdatos são mais facilmente reduzidos que os tungstatos.

- Os POMs reduzidos são mais estáveis em soluções básicas que os correspondentes compostos não reduzidos. Entretanto, para alguns POMs, o inverso tem sido observado.

- Adição de um certo número de elétrons resulta na distorção da estrutura, ou seja, formação de configuração eletrônica d^2 , e um acréscimo no caráter da ligação metal-metal.

- Com relação ao espectro dos POMs, no estado não reduzido, são caracterizados por bandas de transferência de carga (O-M) na região do visível próximo e no UV. Geralmente os molibdatos absorvem em maiores comprimentos de onda que os tungstatos. Com a redução, os POMs usualmente apresentam cor azul com uma banda larga em ~ 700 nm como mencionado anteriormente. Como os HPB contém íons metálicos em diferentes estados de oxidação eles são usualmente classificados na categoria de compostos com valência mista¹⁸³.

A redução dos POMs para HPB resulta na diminuição da banda de transferência de carga (M-O) e na formação da banda de transferência de carga de inter-Valência (IVCT) na região visível e próximo ao IV. A intensidade das abandas de absorção é proporcional ao número de elétrons adicionados. As bandas localizadas no IV próximo e visível são atribuídas a banda IVCT, envolvendo íons metálicos no mesmo grupo M_3O_{13} da estrutura de Keggin ou em diferentes grupos M_3O_{13} , e as transições d-d.

Apesar destes tipos de materiais apresentarem um caráter multifuncional e propriedades muito interessantes, as aplicações são restritas. Isso se deve ao processamento, baixa solubilidade em alguns solventes ou ainda pelas propriedades pobres no que se diz respeito a utilização como formadores de filmes.

As alternativas utilizadas para sanar esses problemas de processamento, referem-se a inclusão dos POMs em matrizes orgânicas/ e ou inorgânicas. E nesse sentido duas alternativas

tem ganhado destaque nos últimos anos. A primeira refere-se a inclusão dos POMs em matrizes obtidas pelo processo sol-gel^{178,184}, e no segundo caso, ao qual pode-se incluir essa tese, os POMs podem ser incorporados aos polímeros (POM/Polímeros)¹⁸⁰⁻¹⁸².

Com certeza, os polímeros são opções viáveis para serem utilizados como matriz para incorporação dos mais diversos POMs, dessa maneira, a combinação dos POMs com matrizes poliméricas pode integrar as funcionalidades específicas dos POMs, com as vantagens dos materiais poliméricos, levando a obtenção de novos materiais multifuncionais.

Alguns polímeros transparentes, tais como polimetilmetacrilato, têm sido usados na exibição das propriedades ópticas dos POMs, e alguns polímeros condutores, como a polianilina, tem sido usados para exibir as propriedades elétricas dos POMs¹⁷⁹.

As principais vantagens de se usar polímeros orgânicos, é que a matriz polimérica pode atuar de forma eficaz no controle do tamanho e na dispersão dos clusters de POMs, exibirem boa qualidade óptica (elevada transmissão na região do visível e baixo espalhamento da luz) e resistência mecânica (fácil processamento)^{179,185}. As estratégias que podem ser utilizadas para a fabricação desses materiais são a mistura física, interações eletrostáticas, ligação covalente e polimerização *in situ*. Estas estão resumidas na figura 26.

A mistura física é um caminho conveniente para fabricar materiais POM/polímero. Alguns polímeros solúveis em água como o polivinil álcool (PVA), poliacrilamida (PAM), polivinil pirrolidona (PVP), polietilenoglicol (PEG) tem sido muitas vezes utilizados utilizando esta rota^{179,185}. Através da mistura de POMs com polímeros solúveis em água, obtém-se uma solução homogênea, que posteriormente é usada para a preparação de filmes.

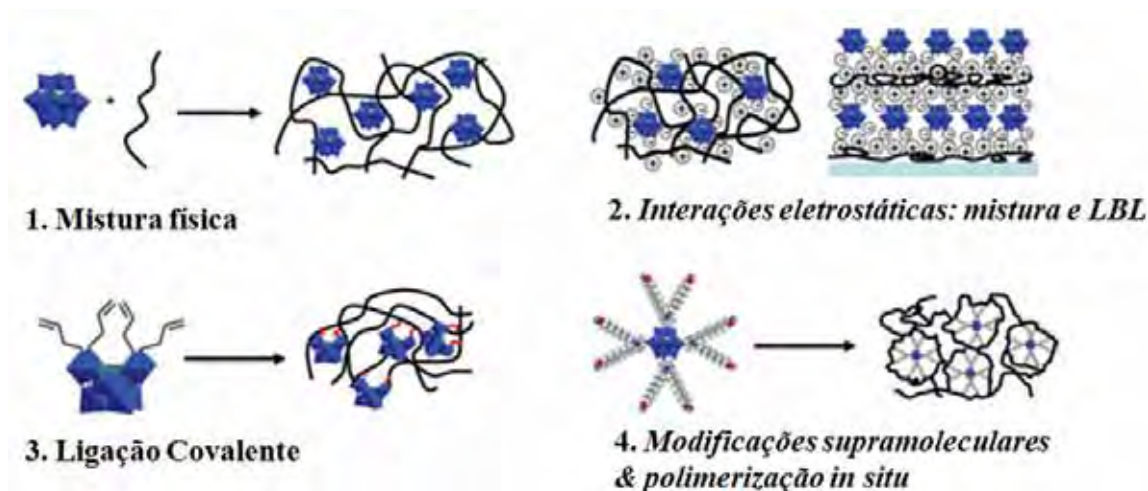


Figura 26. Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais POM/polímero [adaptada de¹⁴⁴].

Os POMs podem ser ancorados dentro de matrizes poliméricas por meio de interações eletrostáticas. Por exemplo, alguns polieletrólitos com cargas positivas e solúveis em água podem formar complexos supramoleculares com os POMs através do processo de troca iônica.

Embora por meio de interações eletrostáticas seja possível alcançar materiais relativamente estáveis baseados em POMs e polímeros orgânicos, esse método tem um limitante, pois é aplicado apenas para matrizes polieletrólitas. Para polímeros sem cargas, mas com funcionalidades específicas como propriedade óptica e condutividade, este método não tem sido eficaz. Nesses casos, a ligação covalente é uma importante alternativa para a obtenção desses materiais. Os materiais obtidos por essa rota tendem a possuir boas propriedades mecânicas e térmicas, tornando-os adequados para aplicações práticas. Diversos tipos de POMs podem ser covalentemente modificados com moléculas orgânicas, e os derivados correspondentes possuem grupos funcionais insaturados. Como esses grupos funcionais são ajustáveis, os derivados de POM podem ser covalentemente ancorados a várias matrizes poliméricas por meio da copolimerização com diferentes monômeros, como mostra a figura 27.

O encapsulamento dos POMs com surfactantes catiônicos apresentando grupos funcionais insaturados, leva aos chamados SEPs (do inglês Surface Encapsulated POMs). Eles são solubilizados em uma solução de monômeros hidrofóbicos, e depois copolimerizados *in situ*, em seguida os clusters de SEPs são covalentemente ancorados dentro da matriz polimérica. Por exemplo, quando o POM foi substituído por Eu^{+3} no sistema $([\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}/\text{PMMA})$ houve a obtenção de um material com elevada transparência e luminescência utilizando essa rota¹⁸⁶⁻¹⁸⁷.

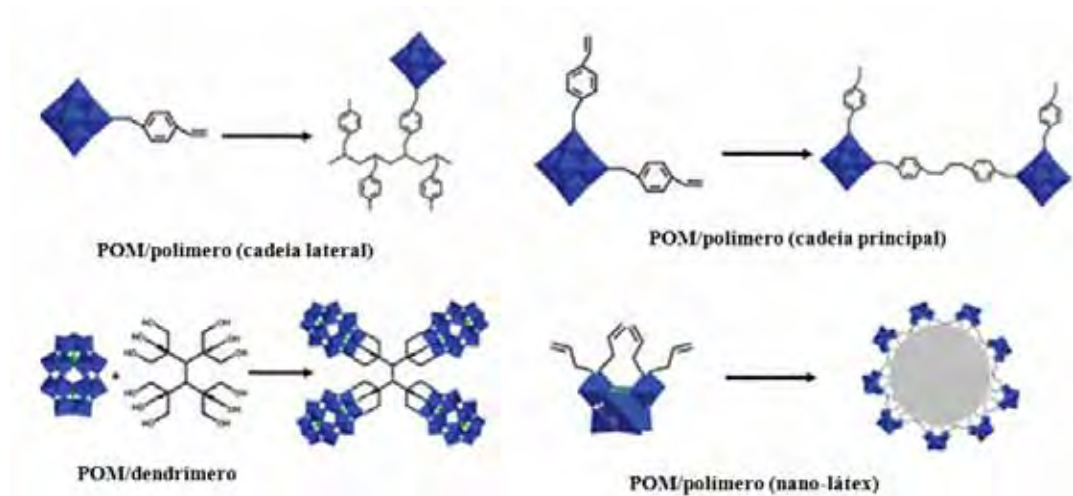


Figura 27. Quatro principais estratégias para a fabricação de materiais POM/polímero formados por ligação covalente [retirada de¹⁴⁴].

Um grande número de publicações envolvendo a incorporação de POMs em matrizes poliméricas tem sido reportado nos últimos anos¹⁸⁸⁻¹⁹⁹. Em nosso grupo de pesquisa, recentemente Barud, 2010 preparou materiais fotocrômicos por meio da incorporação de ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) a membranas hidratadas de celulose bacteriana¹⁴⁴.

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a celulose bacteriana (seca) como matéria-prima para a produção de derivados celulósicos Carboximetilcelulose (CMC), Metilcelulose (MC), Acetato de Celulose (AC) e Celulose Microcristalina (MCC), tendo o interesse no estudo das propriedades físico-químicas, como a solubilidade destes derivados em relação à baixa solubilidade da celulose bacteriana em si e a caracterização e aplicações dos mesmos na produção de filmes para aplicações óticas. Os objetivos podem ser subdivididos em:

(a) Preparação e caracterização dos derivados de celulose (CMC, MC, AC e MCC) utilizando a celulose bacteriana como fonte alternativa de celulose.

(b) Preparação e caracterização de FOLEDs utilizando filmes transparentes de AC, CMC e CB como substrato Flexível. Para que esse objetivo seja atingido primeiramente a avaliação das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do filme de ITO depositado sobre as membranas de AC, CMC e CB transparentes faz-se necessária.

(c) Preparação e caracterização de filmes compósitos luminescentes baseados em AC e o complexo de Eu^{3+} $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

(d) Preparação e caracterização de materiais fotocrômicos por meio da incorporação de ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) e do ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) a filmes transparentes de CMC solúveis em água. Os PMO/orgânico CMC/PWA e CMC/PMo serão caracterizados estruturalmente por FT-IR, DRX e RAMAN, termicamente por Termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A morfologia nos novos materiais será avaliada por MEV/EDX.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação das membranas de Celulose Bacteriana (CB) para a síntese dos derivados

As amostras de celulose bacteriana hidratadas foram gentilmente fornecidas pela empresa Fibrocel® Produtos Biotecnológicos LTDA., situada em Ibioporã, Paraná-Brasil. O cultivo da bactéria *G. xylinus* foi realizado em bandejas de 30x50cm com tempo de cultivo de 96 horas a 28°C. O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 2% (m/v), peptona 0,5% (m/v), extrato de levedura 0,5%, fosfato disódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Após 96 horas obtém-se mantas de CB altamente hidratadas ($\pm 99\%$) com espessura média de 4 mm. Os hidrogéis de CB são submetidos a um tratamento com solução de NaOH 1% (m/v) a temperatura de 70°C para remoção das bactérias. Anterior ao seu uso, essa hidrogel foi lavado abundantemente em água corrente para a retirada do NaOH até que o seu pH esteja aproximadamente neutro.

Estas amostras foram secas e cortadas obtendo-se fitas de CB, as quais foram trituradas utilizando-se um moinho de facas (marca: IKA, modelo: A11 Basic). A síntese dos derivados foi realizada com a celulose bacteriana seca e triturada como mostrado na figura 28.



Figura 28. Obtenção das amostras de CB seca e triturada, preparadas a partir do hidrogel fornecido pela empresa Fibrocel® Produtos Tecnológicos.

2.1.1. Acetilação da celulose bacteriana

O acetato de celulose (AC) foi produzido por reação de acetilação homogênea como descrito por Sassi et. al., 1995²⁰⁰ e Barud et. al., 2008⁷⁸. Em um primeiro béquer (béquer 1) a cada grama de CB 20 mL de HAc foi adicionado e agitado por 30 minutos com agitador magnético. Em um segundo béquer (béquer 2) misturou-se 0,17 mL de H₂SO₄ concentrado com 8,75 mL de HAc e agitado por 15 minutos com agitador magnético. Após os 30 minutos, no béquer 1, foi retirada a fase líquida e adicionado 20 mL de anidrido acético (na fase líquida) que após este procedimento foi recolocada no béquer 1 juntamente com a fase sólida.

A essa mistura foi adicionado o catalisador (conteúdo do béquer 2) e agitado por mais 30 minutos. Após este tempo esta solução foi deixada em repouso pelo tempo desejado (0,5, 1, 3, 4, 6, 12, 16 e 24 horas) para avaliação do grau de substituição e solubilidade. A reação é apresentada na figura 29.

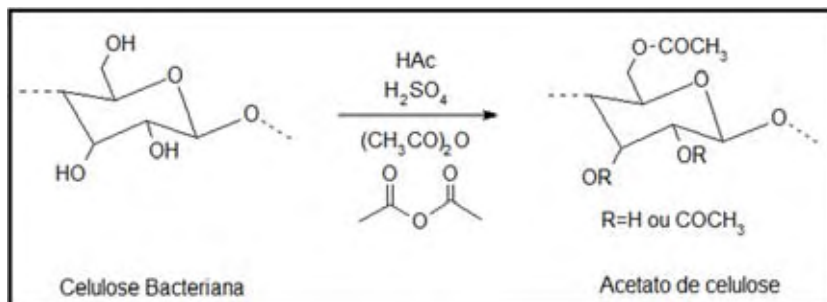


Figura 29. Resumo da reação de acetilação da CB.

Durante a reação a celulose é modificada e um produto solúvel, AC, é obtido no meio reacional. Depois de passado o tempo desejado, o acetato de celulose foi obtido pela precipitação com a adição de água na mistura, sendo separado por filtração e lavado até pH 5 com água destilada e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Para o AC, a síntese foi repetida usando-se uma fonte vegetal de celulose (CV), de madeira de eucalipto, apenas para o tempo de síntese de 24 horas, a fim apenas de se comparar a eficiência da síntese utilizada bem como as propriedades, como a solubilidade, do derivado obtido utilizando-se a CB como matéria-prima. Para o AC utilizando CB foram feitas sínteses que variaram de 0,5 até 24 h.

2.1.2. Preparação da celulose microcristalina

As fibras de celulose bacteriana foram hidrolisadas utilizando-se ácidos minerais diluídos. Foram usados os ácidos H_2SO_4 , HCl e HNO_3 na concentração de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em sistema de refluxo em tempos que variaram de 30 a 120 minutos. O procedimento adotado foi realizado de acordo com Paralikar et. al., 1998²⁰¹. A reação é resumida na figura 30.

Após a reação, a polpa hidrolisada foi centrifugada, suspendida em água destilada e colocada em diálise até que o pH da água utilizada na diálise esteja perto de 5,0 (pH da água destilada). Após, a mesma é centrifugada, embebida com etanol e seca em estufa a 37 °C até peso constante e caracterizada.

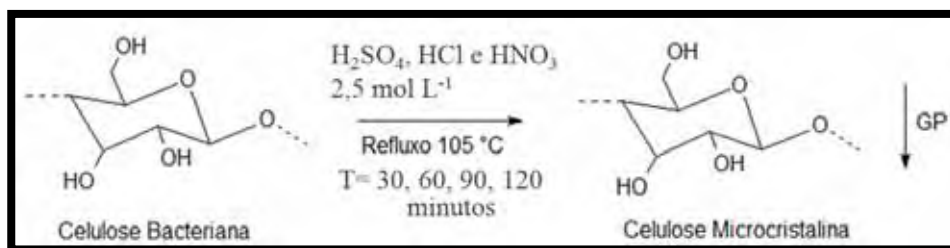


Figura 30. Resumo da reação de hidrólise da CB.

2.1.3. Carboximetilação da celulose bacteriana

A carboximetilcelulose (CMC) foi sintetizada por reação de carboximetilação heterogênea da celulose bacteriana como descrito por Klemmat et. al, 1998²⁰².

Para estudar a eficiência da reação de carboximetilação na matriz de CB, foi realizada uma hidrólise ácida na mesma, utilizando-se H_2SO_4 $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, a temperatura ambiente no tempo de 2 horas. Esta amostra foi lavada abundantemente utilizando água destilada até pH neutro, filtradas e secas em estufa à 37°C por 24 horas. A síntese foi realizada com as duas amostras, hidrolisada e não hidrolisada de CB. Este processo foi realizado para se diminuir o GP e facilitar o acesso aos grupos hidroxilas da CB.

Cada grama de CB seca e triturada foi vigorosamente agitada com 27,0 mL de isopropanol (etanol), em um reator de vidro com agitador magnético, enquanto 2,70 mL de uma solução de NaOH 30% é adicionada gota a gota durante 30 minutos à temperatura ambiente. Após agitação por mais uma hora, 1,20 g de ácido monocloroacético (monocloroacetato de sódio) foram adicionados dentro de um período de 30 minutos. A mistura foi agitada pelos tempo de 3,5 e 5,0 horas a 55°C . Filtrou-se a solução, e colocou-se o material filtrado em suspensão em 60,00 mL de metanol aquoso (80%, m/m), e neutralizado com ácido acético. Após a filtração, o produto é lavado 3 vezes com solução metanólica aquosa e 2 vezes com metanol absoluto quente. A CMC produzida foi secada sob vácuo a temperatura ambiente. A reação é resumida na figura 31.

Sínteses com etanol anidro substituindo o isopropanol e o monocloroacetato de sódio substituindo o ácido monocloroacético foram realizadas. Na figura 32 é apresentado o diagrama de produção de todas as amostras de CMC de CB, incluindo os reagentes alterados e o tempo de reação.

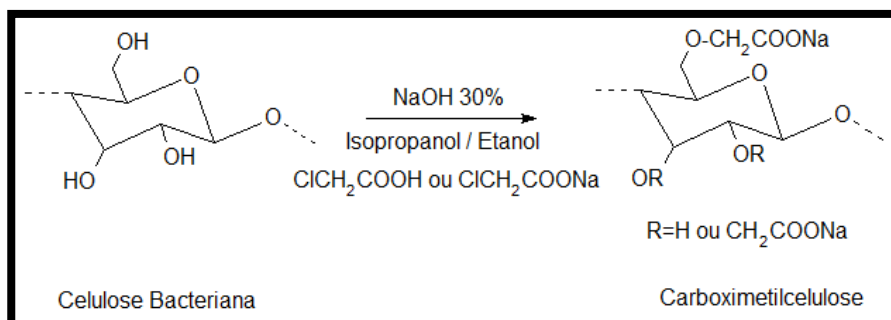


Figura 31. Resumo da reação de carboximetilação da CB.

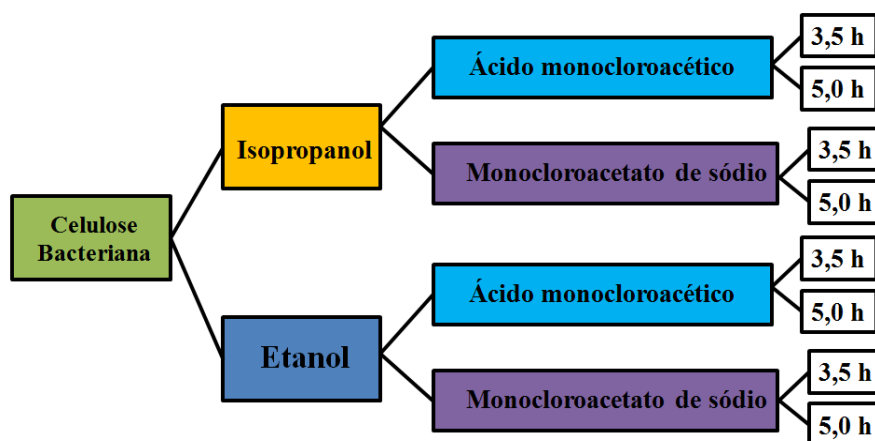


Figura 32. Diagrama de produção da CMC.

2.1.4. Metilação da celulose bacteriana

Como já mencionado, a MC é um metil éter que pode ser produzido por meio da reação entre celulose em meio alcalino e um agente metilante, como iodeto de metila, cloreto de metila ou dimetilsulfato (DMS)^{49,109-110}. Neste trabalho foi realizada a síntese do derivado utilizando dois agentes metilantes distintos, o dimetilsulfato (DMS) (a) e o iodometano (b). As reações são resumidas na figura 33.

(a) A metilação da CB utilizando DMS como agente metilante foi realizada como descrito por Vieira et. al., 2009¹¹⁰. Para cada 1 g de celulose pesada, adicionou-se 20 mL de uma solução de NaOH (50 % m/v) por 1 h a temperatura ambiente (mercerização ou "inchamento" das fibras). Após este período, a mistura foi filtrada para retirar o excesso da solução de NaOH. À mistura foram adicionados 9 mL de acetona utilizada como solvente e 3 mililitros de dimetilsulfato (DMS) como agente metilante (adicionados gota a gota). Em seguida a mistura foi colocada em banho de óleo a 50 °C, sendo agitada ocasionalmente. Após 1 h de reação, o sistema foi filtrado e novamente os reagentes foram adicionados (Acetona & DMS), mantendo as mesmas proporções. O mesmo procedimento foi realizado

para 3 (amostra MC3h) e 5 horas (amostra MC5h) de reação. Ao final da reação o material foi neutralizado com uma solução de ácido acético (10 % v/v), filtrada, lavada com acetona (90 mL) e seca em estufa a 50 °C por 6h.

(b) O procedimento utilizado para a metilação da CB com iodometano foi adaptado de Ye et. al., 2007⁷⁹, conforme descrito a seguir: A cada 1 g de celulose adicionou-se 24 mL de uma solução aquosa de NaOH 50 % (m/v) deixando-se em repouso por 1 hora (mercerização). Após esta etapa, a mistura foi filtrada e foram acrescentados 60 mL de isopropanol e o material foi agitado por 1 h a temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se 10 mL de iodometano e a mistura foi agitada por mais 1 hora, a temperatura ambiente. Passado este tempo, a mistura foi deixada sob refluxo à temperatura de 60 °C por 22 horas. Passado este tempo a mistura foi filtrada e os procedimentos de mercerização (1 hora) e de metilação (22 horas) foram repetidos mais uma vez para a mesma amostra afim de se obter um maior grau de substituição. Após este tempo a mistura foi neutralizada com ácido acético glacial P.A e filtrada. A MC resultante foi lavada com etanol e acetona por 3 vezes, respectivamente e seca em estufa a 50 °C por 6h.

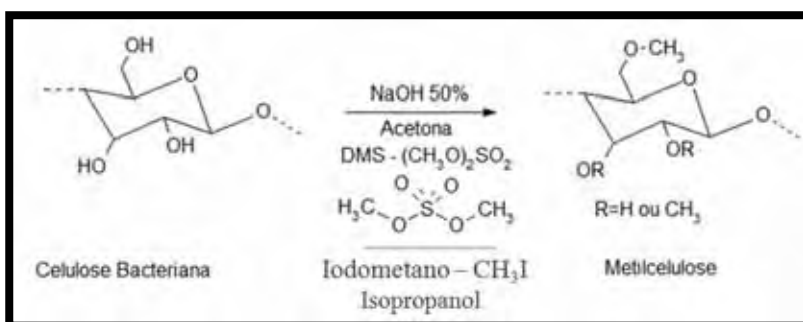


Figura 33. Resumo das reações de metilação da CB.

2.1.5. Técnicas empregadas na caracterização de novos materiais

A. Determinação dos graus de substituição (GS) e polimerização (GP)

A.1. GP da Celulose Bacteriana e Celulose Microcristalina

Para a amostra de celulose bacteriana (CB) e celulose microcristalina (MCC) foram determinados o grau de polimerização (GP). Foi utilizado o método viscosimétrico utilizando-se um viscosímetro de Ostwald (figura 34) de acordo com norma padrão Brasileira NBR7730⁸⁰.

Para isso o primeiro passo foi o preparo do solvente (Solução de Cuproetilenodiamina). Foi transferido para um erlenmeyer 12,5 mL de água destilada e 12,5

mL de cuproetilenodiamina. Esta solução será usada como controle, ou "branco". Após esta etapa foi preparado soluções de celulose, pesando-se 0,125 g da celulose bacteriana e transferiu-se para um erlenmeyer, adicionando 12,5 mL de água destilada e 12,5 mL de cuproetilenodiamina. Esta solução foi deixada por 5 min sob agitação, em agitador magnético. Passado este tempo foi borbulhado gás nitrogênio (N_2) por 1 min e em seguida o erlenmeyer foi bem tampado. Em seguida esta solução foi deixada sob agitação até dissolver completamente a celulose ($\pm 2h$). Este procedimento foi o mesmo realizado para dissolver a celulose microcristalina.

Como mencionado acima, o equipamento usado para as medidas de viscosidade foi um viscosímetro capilar de Ostwald (figura 34) que deve ser colocado em um banho termostatzado a $25,0 (\pm 0,1)^\circ C$.

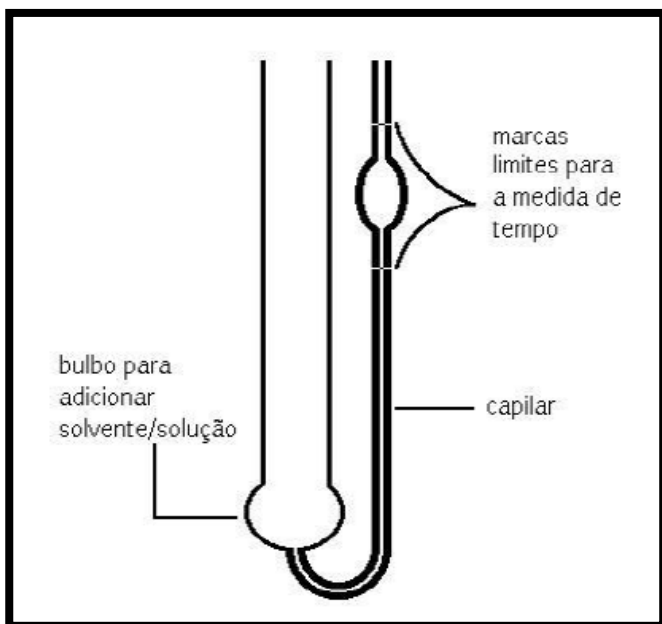


Figura 34. Esquema do viscosímetro de Ostwald.

Inicialmente o viscosímetro foi preenchido com a solução usada para dissolver a celulose (solução de cuproetilenodiamina - "branco" - previamente preparada). Transferiu-se 10,0 mL da solução de cuproetilenodiamina para o viscosímetro. Manteve-se o solvente pelo menos 5 minutos, antes de iniciar as medidas, para entrar em equilíbrio térmico. Este foi drenado usando um pipetador de borracha para elevar o solvente acima da marca superior de medição. Foi deixado o solvente escoar livremente e acionado o cronômetro assim que este passe pela primeira marca e foi finalizada a medida quando este alcançar a última marca. Repetir as medidas pelo menos 8 vezes. Foi repetido o mesmo procedimento com as soluções

de celulose bacteriana e celulose microcristalina em cuproetilenodiamina. Anotou-se os tempos e fez-se as médias dos tempos antes de se iniciar os cálculos.

Procedeu-se então com os seguintes cálculos, onde $t_{solução}$ é a média dos tempos de escoamento da solução celulose/cuproetilenodiamina e $t_{solvente}$ é o tempo de escoamento do "branco":

- Cálculo da viscosidade relativa:

$$\eta_{rel} = t_{solução}/t_{solvente}$$

- Cálculo da viscosidade específica:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

- Cálculo da viscosidade intrínseca (método do ponto único):

$$\eta_{int} = \sqrt{(2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))} / 0,005$$

- Cálculo de grau de polimerização (GP):

$$GP = 10^{\frac{\log(0,75 \cdot \eta_{int})}{0,905}}$$

- Determinação da Massa Molecular do polímero:

$$MM = GP \cdot \text{Massa do monômero}$$

Considerando-se que o monômero da celulose é a glicose de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, e a massa é 162 g.mol^{-1} .

A.2. GS do Acetato de Celulose

Para o cálculo do GS químico das amostras de AC foi utilizado uma reação de saponificação como descrito por Filho et. al., 2000²⁰³.

Adicionou-se 5,0 mL de hidróxido de sódio $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e 5,0 mL de etanol a 0,10 g de acetato e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 10,0 mL de ácido clorídrico $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando-se o indicador fenolftaleína. A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. A %GA é calculada a partir da equação a seguir:

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a + \mu_a)]M \cdot 100}{m_{ac}}$$

Onde:

%GA = porcentagem de grupos acetila

V_{b_i} = volume de hidróxido de sódio adicionado

V_{b_t} = Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação

μ_b = molaridade do hidróxido de sódio

V_a = volume de ácido clorídrico adicionado

μ_a = molaridade do ácido clorídrico

M = massa molar dos grupos acetila (43 g.mol^{-1})

m_{ac} = massa de acetato utilizada

Os valores de GS foram calculados a partir da relação de Puleo et. al., 1989²⁰⁴, onde um material triacetilado teria %GA de 43,5 e um GS de 2,88 e por uma regra de três simples chegou-se aos valores dos materiais acetilados.

A.3. GS da Carboximetilcelulose

O GS das amostras de CMC foram calculados de duas maneiras diferentes, rota química (titulação) e espectroscópica (RMN ^{13}C).

A.3.1. GS Químico da CMC

Para o cálculo do GS químico das amostras de CMC foi utilizado uma titulação complexiométrica utilizando cloreto de polidimetildialilamônio como descrito por Hong et. al., 1978²⁰⁵.

Foi pesado de 20 a 40 mg de CMC que foi dissolvida em 30 mL de água destilada, sob agitação contínua. Quando necessário o valor do pH foi ajustado para 7,0 pela adição de algumas gotas de HCl ou NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Com uma microbureta, foi adicionado numa vazão de 0,2 mL/min, sob agitação contínua, uma solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (com base na unidade monomérica) de cloreto de polidimetildialilamônio, até uma abrupta floculação e clarificação da solução turva²⁰⁵⁻²⁰⁶.

A medida é baseada na formação de um complexo polieletrólito insolúvel em água e sua abrupta sedimentação (floculação), após a adição de polieletrólito catiônico em concentração acima da razão estequiométrica.

Todas as titulações foram realizadas em triplicatas e os cálculos realizados em seguida. Primeiro foi calculado a concentração de grupos carboxi, utilizando a equação abaixo.

$$C = \frac{TM100}{wP}$$

Onde:

c = Concentração de grupos carboxi dada em mmol/g de CMC-Na

T = volume do titulante (cloreto de polydimetildialilamônio)

P = percentagem de pureza da CMC-Na (usou-se 1,0 que é igual a 100%)

M = Molaridade do titulante

W = massa da amostra

Com este valor de concentração o valor de GS é calculado utilizando a seguinte equação:

$$GS = \frac{162c}{1000 - 80c}$$

A.3.2. GS médio das amostras de CMC por CP/MAS RMN ^{13}C

Para o cálculo do GS via CP/MAS RMN ^{13}C das amostras de CMC foi utilizado o procedimento descrito por Heinze et. al., 2005²⁰⁷. Neste procedimento o GS é calculado dividindo-se a área relativa ao pico do carbono 8 (aproximadamente 180 ppm) pela área relativa ao pico do carbono 1 (aproximadamente 104 ppm) presentes no espectro de ressonância magnética nuclear (sólido) de ^{13}C das amostras de CMC, como mostrado na figura 35.

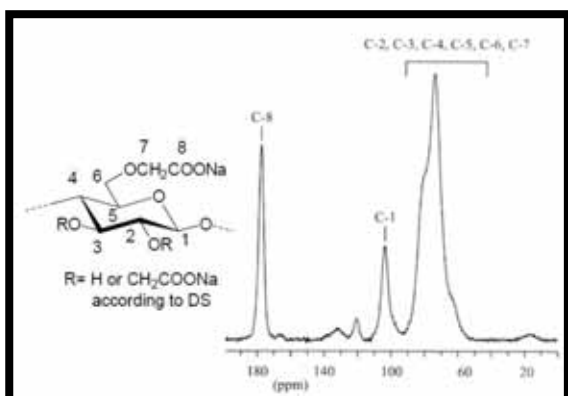


Figura 35. Estrutura da CMC com os carbonos numerados e o espectro CP/MAS RMN de ^{13}C para uma amostra de CMC com GS de 2,4 (adaptada de²⁰⁷).

A.4 Metilcelulose

Também foram utilizados dois métodos para o cálculo do GS das amostras de MC. Rota química e espectroscópica (RMN ^{13}C).

A.4.1. GS Químico da MC

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos (GS Químico) das amostras de MC, foi utilizado o procedimento modificado de Viebock e Schwappach, como descrito por Chen et. al., 1992²⁰⁸.

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos da amostra de metilcelulose foi utilizado o equipamento apresentado na figura 36.

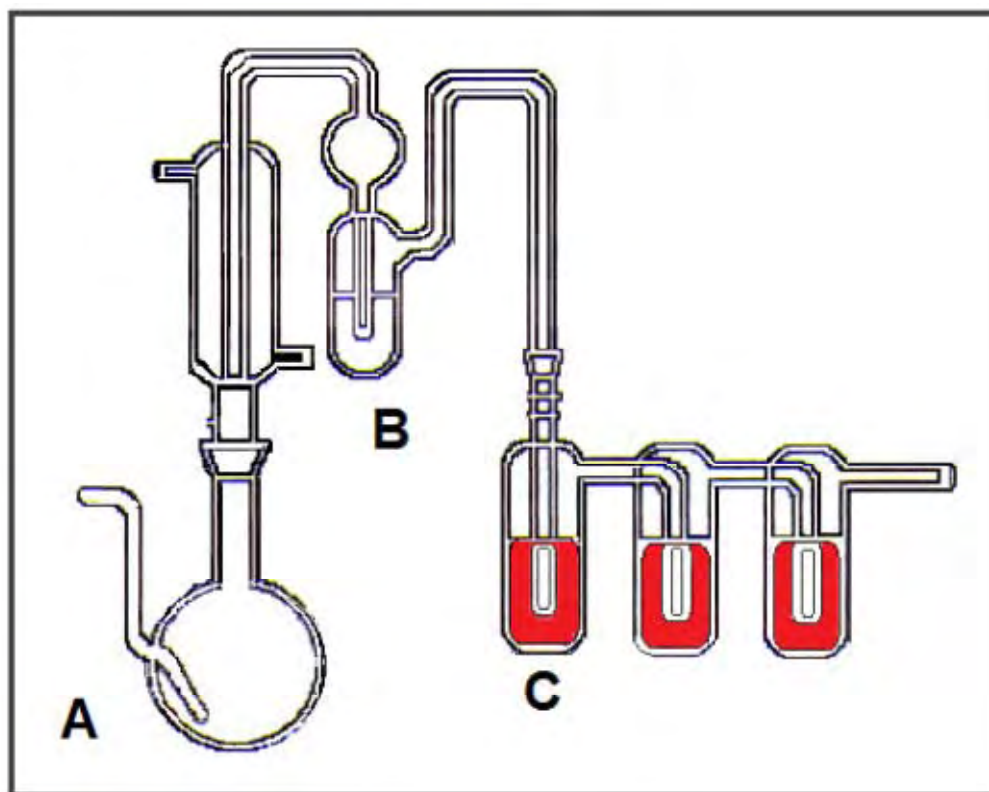
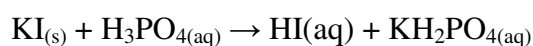


Figura 36. Sistema utilizado para determinação de grupos metoxílicos.

No frasco A foram colocados 0,10 g de fenol, 1,20 g de iodeto de potássio, 2,0 mL de ácido ortofosfórico e 50,0 mg da amostra de MC seca. O fenol é adicionado para solubilização da amostra, enquanto o iodeto de potássio e ácido ortofosfórico reagem para produzir ácido iodídrico segundo a equação a seguir:



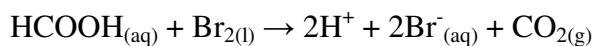
Em seguida, o tubo de lavagem (unidade B) foi preenchido com 3,0 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralização do excesso de ácido.

No 1º tubo de absorção (unidade C) foram colocados 1,5 mL de solução de acetato de sódio 20% em ácido acético 96%. Aproximadamente 10 gotas de bromo foram adicionadas à solução com ligeira agitação (manual) e, então, este tubo foi preenchido com a solução de acetato de sódio 20%. A solução resultante foi distribuída entre os três tubos de absorção (inclinando o sistema).

Conectaram-se as unidades A, B e C. Gás inerte (N₂) foi passado vagarosamente por meio do tubo de inserção do gás no frasco de reação. A mistura no frasco de reação foi então aquecida sob refluxo durante 1 hora a uma temperatura entre 145 e 150 °C;

Após 1 hora, a solução nos frascos de absorção da unidade C foi transferida a um erlenmeyer contendo 1,50 g de acetato de sódio. Os frascos de absorção foram completamente lavados por 3 vezes com 20,0 mL de água destilada, sendo tudo recolhido no erlenmeyer.

Aproximadamente 5 gotas de ácido fórmico foram adicionadas à solução de absorção e o erlenmeyer foi agitado até que a cor marrom de solução, devida ao bromo, desaparecesse. Nesse caso, o ácido fórmico reage com o bromo em excesso segundo a reação representada pela equação que se segue.



Em seguida, foram acrescentados 3,0 mL de uma solução de ácido sulfúrico (10%) e 1,50 g de iodeto de potássio e agitou-se o erlenmeyer. Após, o erlenmeyer foi coberto com papel alumínio e deixado no escuro por 5 minutos. Adicionou-se, então, 1,0 mL de uma solução de amido 1% (indicador), e a solução resultante foi titulada utilizando-se uma solução de tiossulfato de sódio 0,025 mol.L⁻¹ (0,05 Normal) até que a cor do iodo liberado quase desaparecesse (cor palha luminosa). O conjunto de reações que ocorrem no decorrer do experimento para determinação do teor de grupos metoxílicos está representado na figura 37.

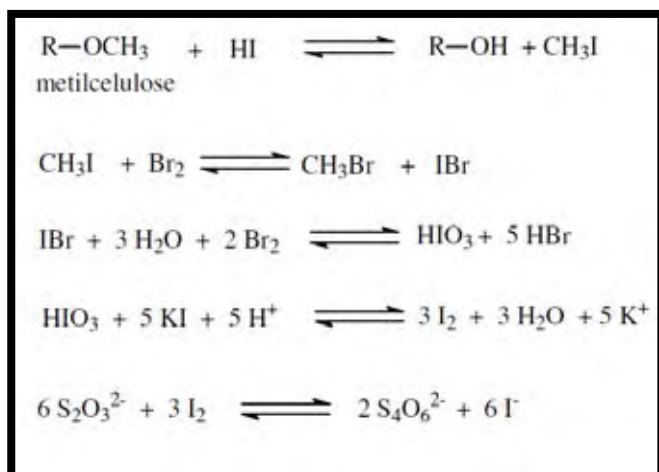


Figura 37. Conjunto de reações envolvidas na determinação do GS via rota química da MC.

O conteúdo de grupos metoxílicos na amostra é calculado pela seguinte equação.

$$\% \text{CH}_3\text{O} = \frac{(V_s - V_b) \cdot N \cdot 517,06 \cdot f}{M}$$

Onde:

- V_s = volume da solução de tiosulfato de sódio (0,05 N) padronizada requerido para a titulação (em mL);
- V_b = volume da solução de tiosulfato de sódio (0,05 N) padronizada requerido para a titulação do branco (em mL);
- N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio padronizada;
- M = massa da amostra, livre de umidade, em mg;
- f = fator de correção (Normalidade real dividida pela normalidade esperada da solução de tiosulfato de sódio);
- 5,1706 = a quantidade de grupos metoxílicos correspondentes a 1,0 mL de uma solução de tiosulfato de sódio 1N.

A metilcelulose com grau de substituição igual a 1,00 possui 17,61 % de grupos metoxílicos. Para um GS de 2,0 e 3,0 a porcentagem de grupos metoxílicos é 32,63 e 45,59 %, respectivamente. Desse modo, determinamos o GS através da porcentagem de grupos metoxílicos determinada pela titulação. O procedimento foi realizado em triplicada e calculado o desvio padrão entre os resultados obtidos.

A.4.2. GS das amostras de MC por CP/MAS RMN ^{13}C

Para o cálculo do GS via CP/MAS RMN ^{13}C das amostras de MC foi utilizado o procedimento descrito por Karrasch et. al., 2009²⁰⁹, mostrado a seguir. A denominação dos diferentes carbonos presentes na estrutura da MC é apresentado na figura 76, da página 128.

Figura 38 apresenta um espectro de RMN ^{13}C de uma amostra de MC com DS de 1,96. Três diferentes regiões espectrais devem ser distinguidas (A1, A2, A3). Todos os sinais do C-1 (carbono 1) aparecem exclusivamente na faixa espectral A1. A área do sinal deve ser considerado e não apenas a intensidade (altura do pico). A área A2 corresponde aos carbonos C-2, C-3, C-4 e C-5, e no entanto, se o C-6 é substituído, esta ressonância C-6 também entra dentro da faixa espectral A2. Finalmente, os sinais de todos os carbonos não substituídos C-6 e de todos os grupos metil (substituintes) formam a faixa espectral denominada de A3.

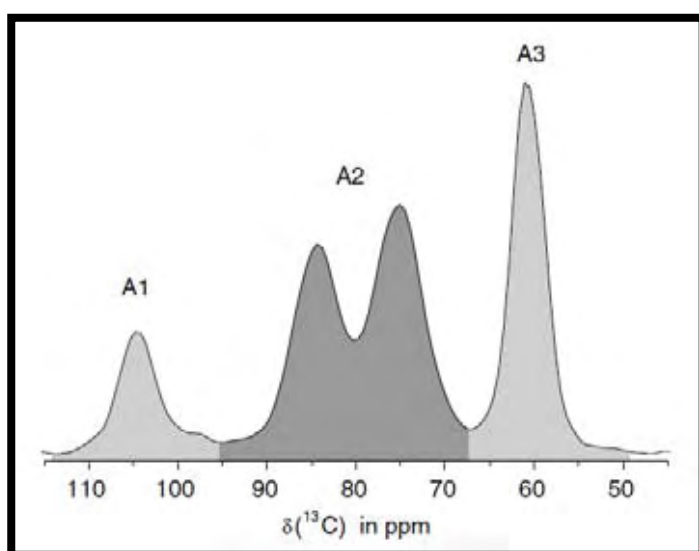


Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C de uma amostra de metilcelulose com GS de 1,96 mostrando 3 faixas de sinais. (A1) C1 (Carbono 1), (A2) C2, C3, C4, C5 e C6 substituído e (A3) C6 não substituído e grupos metil (retirada de Karrasch et al., 2009).

Sem qualquer substituição na posição C-6, área A2 é igual a quatro vezes a A1, porque esta contém os sinais de C-2, C-3, C-4 e C-5. Por isso, as áreas relativas A1: A2: A3 se comportam-se como 01:04:01 (proporção). No entanto, para as amostras de MC, a área A2 também contém a quantidade relativa de átomos de carbono C-6 substituído, o que é nada mais do que o grau de substituição na posição C-6 (GS C-6). Para que isso seja válido a área A1 foi (é sempre) normalizada para ter o valor de uma unidade (A1=1,0) na análise de dados, como mostrado abaixo.

$$A2 = 4A1 + GS_{C-6}.A1$$

$$A2' = 4 + GS_{C-6} (A1 \text{ normalizada para 1 unidade})$$

$$GS_{C-6} = A2' - 4$$

Da mesma forma, a área relativa A3 é dada pela soma da quantidade relativa de carbonos não substituído C-6 e da quantidade relativa de carbono CH₃. O primeiro somatório pode ser expresso por "A1 - GS_{C-6}" (como naturalmente existem tantos C6 quantos átomos de C1 em um anel de glucopiranoose). O segundo é simplesmente somando GS = GS_{C-6} + GS_{C-2/3}, como mostrado abaixo.

$$A3 = A1 - GS_{C-6}.A1 + GS.A1$$

$$A3' = 1 - GS_{C-6} + GS (A1 \text{ normalizada para 1 unidade})$$

Eliminando GS_{C-6}, substituindo GS_{C-6} por A2' - 4 (GS_{C-6} = A2' - 4) na equação anterior e a reescrevendo-a o GS é dado por:

$$GS = A3' + A2' - 5$$

Lembrando que a área A1 tem que ser normalizada antes a determinação da A2' e A3'.

B. Difração de raios-X

Os testes padrões de difração de raios-X foram obtidos usando-se um difratômetro Shimadzu XDR 6000 com filtro de Ni e radiação CuK α de 4° até 70°. Estes difratogramas tiveram o objetivo de identificar mudanças estruturais nas fases cristalinas e amorfas após o processamento da celulose bacteriana nos derivados estudados.

A separação dos picos cristalinos e o halo amorfo foi realizada por desconvolução utilizando a função Pseudo-Voigt 2 (OriginPro 8.0) cuja a equação é descrita abaixo:

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2w_L}{\pi 4(x - x_c)^2 + w_L^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w_G}} (-4 \ln 2 / w_G^2)(x - x_c)^2 \right]$$

Onde W_L e W_G são as larguras a meia altura para os componentes Gaussianos e Lorentz da equação, A é a área e m_u é fator de forma. O índice de cristalinidade (ICr) pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$ICr(\%) = \frac{A_C}{A_C + A_A}$$

Onde A_C e A_A são as áreas dos picos cristalinos e halo amorfo respectivamente.

A análise estrutural dos filmes de ITO depositados (fabricação de OLEDs) foram realizadas num difratômetro Bruker D8 Discovery com um detector tipo Sol-X (Baltic Scientific Instrument), com filtro de níquel e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$), pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. As medidas foram realizadas utilizando a técnica de incidência rasante, com ângulo de incidência fixa em 1° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de leitura de 15 s por passo.

C. Comportamento térmico

O perfil do comportamento térmico da CB e dos derivados obtidos foram traçados utilizando-se as técnicas de TG/DTA (análise termogravimétrica) e DSC (calorimetria exploratória diferencial).

As curvas TG foram obtidas a temperatura ambiente através de um equipamento SDT da TA Instruments. Usou-se atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 50 mL min^{-1} , em uma rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ de 10°C até 600°C em cadinho de alumina.

As curvas DSC foram obtidas a temperatura de 25°C até 400°C em um equipamento DSC modelo Q600 da TA Instruments usando-se um cadinho selado de alumínio em atmosfera de nitrogênio (70 mL min^{-1}) e rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. Os instrumentos foram calibrados (temperatura e entalpia) usando padrão de Índio.

D. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de MEV das amostras de celulose bacteriana e da celulose microcristalina foram realizadas utilizando um aparelho marca JEOL modelo JSM-7500F. As amostras foram revestidas com uma camada de carbono de 15 nm de espessura.

E. Microscopia ótica

Imagens de Microscopia ótica das amostras de CB, CMC e AC com ITO depositado sobre elas (CB/ITO, CMC/ITO e AC/ITO) foram realizadas em um microscópio ótico da marca Leica (Modelo DM2500M). Essas imagens têm por objetivo analisar a deposição do ITO quanto a uniformidade, procurando microtrincas e possíveis bolhas em sua superfície.

F. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrômetro FTIR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 64 varreduras, com resolução de 1cm^{-1} , na faixa de absorção de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. As pastilhas foram preparadas misturando-se as amostras e KBr (Para todas as análises de FTIR foram usados 0,2 g de KBr e 0,002 g de amostra do derivado em uma proporção de 1:100 m/m de amostra/KBr). Os espectros FTIR foram usados para a caracterização dos grupos funcionais dos derivados obtidos.

G. Espectroscopia CP/MAS RMN ^{13}C

Espectros de alta resolução CP/MAS RMN ^{13}C foram conduzidos a temperatura ambiente em um espectrômetro VARIAN INOVA 300 operando a 300 MHz em um campo magnético estático de 7,04 T. As mostras foram compactadas em um rotor de zircônia de 7 mm de diâmetro. O tempo de contato usado para todas as amostras foi de 3,0 ms.

H. Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Visível

Os espectros de UV-vis foram obtidos no espectrômetro de UV-Visível do modelo Varian Cary 500 no Instituto de Química de Araraquara. As medidas de absorção reflectância foram obtidas no intervalo de 100 a 800 nm com resolução de 1 nm.

I. Espectroscopia de fluorescência

Medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando o fluorímetro modelo HORIBA JOBIN YVON FL 1000 localizado no Instituto de Química da UNESP Araraquara/SP.

J. Medida de espessura dos filmes

As medidas de espessura dos filmes de CB, AC e CMC foram realizadas através de um micrômetro digital da Mitutoyo. Por se tratar de um filme polimérico, imperfeições ao longo do substrato são plausíveis sendo, portanto, necessária a medida em diferentes pontos do substrato. A espessura do filme é dada como a média das medidas.

Os filmes de ITO foram depositados sobre silício e sua espessura foi medida através de um perfilômetro da Veeco modelo Dektak 6M calibrado, pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. Para a realização das medidas, foi utilizada uma ponta de diamante com diâmetro médio de 0,7 μm . A distância percorrida pela agulha foi ajustada em 600 μm com o auxílio de um programa de computador, e a força da agulha na amostra foi de 10 N. O perfil da amostra é mostrado na tela do computador e a diferença de altura entre o substrato e o filme é determinada pelo programa.

K. Medida de efeito Hall

Para efetuar a caracterização elétrica dos filmes com ITO depositado, utilizou-se um equipamento ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000, que utiliza o método Van der Pauw para calcular os valores de resistividade, mobilidade e densidade dos portadores. O porta-amostra possui indicações de onde colocar os contatos para realizar a medida, conforme mostrado na figura 39B.

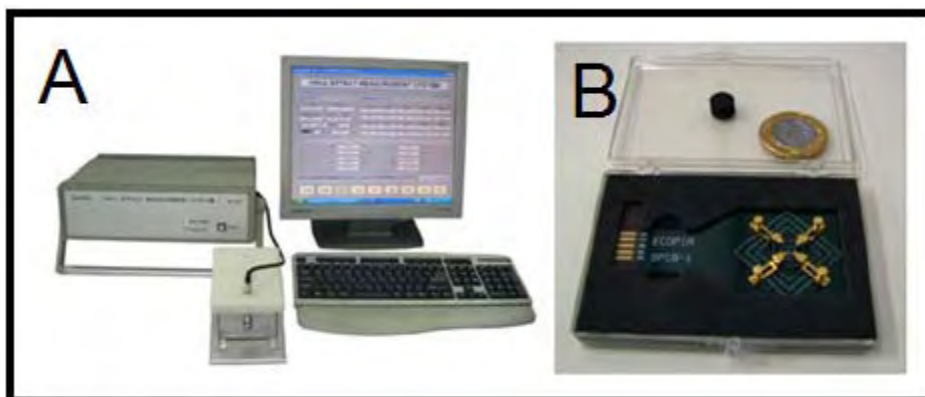


Figura 39. Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000 [adaptada de²²⁶].

2.2. Fabricação de OLEDs usando filmes de AC, CMC e CB como substrato

Para a preparação dos OLEDs flexíveis foram escolhidos os filmes de AC e CMC sintetizados neste trabalho bem como membranas de CB para comparação. O filme de AC foi escolhido pois o derivado apresenta solubilidade a um solvente "comum" (solução 80/20% de diclorometano/etanol) formando um filme resistente, opticamente transparente e hidrofílico, propriedade esta que pode lhe conferir uma boa propriedade de barreira a gases atmosféricos e a umidade. Foram também montados OLEDs utilizando o vidro como substrato para comparar a eficiência na deposição do ITO (medidas de resistividade) nos substratos poliméricos.

2.2.1. Preparação dos substratos de vidro, CB, AC e CMC

Na preparação de substratos a serem utilizados em OLEDs primeiramente é fundamental que os mesmos estejam livres de poeira, gordura, ou qualquer tipo de sujeira. Cada tipo de substrato possui um procedimento de limpeza adequado e específico. Além disso, luvas nitrílicas sem pó são necessárias durante o manuseio dos substratos para evitar a contaminação por impurezas das mãos. A descrição destes procedimentos será feita para os tipos de substratos utilizados neste trabalho.

O substratos poliméricos foram preparados da seguinte forma: Para os filmes de AC, após a síntese, como descrito na seção 2.1.1 (página 66), os filmes foram preparados solubilizando-se 0,8 gramas do material em 10 mL do solvente diclorometano/etanol (80/20 % respectivamente), deixando sob agitação por 24 horas. Após este tempo as amostras foram vertidas em uma placa de vidro (Placa de Petri) e colocadas em um dissecador por 24 horas a

temperatura ambiente para a evaporação do solvente. Para os filmes de CMC, após a síntese, como descrito na seção 2.1.3 (página 68), os filmes foram preparados solubilizando-se 0,2 gramas do material em 10 mL de água (destilada), deixando sob agitação por 24 horas. Após este tempo as amostras foram vertidas em uma placa de poliestireno (3 cm de diâmetro) e colocadas em uma estufa à 37 °C por 24 horas. Os filmes de CB foram obtidos secando-se o hidrogel de CB.

Os substratos de vidro foram cortados no tamanho de 1,25×1,25 cm² e limpos segundo o procedimento que utiliza a solução RCA, detalhada a seguir. Inicialmente colocaram-se os substratos em banho de acetona sob agitação ultrassônica por 15 minutos. Em seguida foram transferidos para uma solução RCA, que consiste em 4 partes de água destilada, 3 partes de hidróxido de amônio (NH₄OH) e 1 parte de água oxigenada (H₂O₂), a 70°C por 15 minutos. Passado este tempo, troca-se a solução por água fervente e, em seguida, por álcool para armazenagem. Este mesmo método foi utilizado para limpar substratos de silício (0,5×1,0 cm²), que foram utilizados para o cálculo da espessura dos filmes finos de ITO depositados sobre os substratos. Estes substratos são deixados em imersão até o momento de sua utilização. Para secá-los usou-se fluxo de nitrogênio gasoso (N₂) 5.0 analítico (99,999% de pureza) da White Martins. A secagem foi realizada no momento do emprego dos substratos para evitar a contaminação pelas partículas dispersas no ambiente.

Os substratos CB, AC e CMC por se tratarem de substratos poliméricos não podem ser limpos pela imersão na solução de RCA. Desta forma, após a produção e corte dos filmes (tamanho médio de 1,25 x 1,25 cm²) o manuseio foi sempre feito com luvas nitrílicas sem pó. A remoção de impurezas nestes substratos foi feita mergulhando-os em um béquer contendo álcool isopropílico sob agitação ultrassônica por 15 minutos. Assim como nos vidros a secagem foi feita sob fluxo de N₂. Diferentemente dos substratos de vidro, os substratos poliméricos não devem ser armazenados em álcool, para evitar que as interações químicas entre substrato e álcool causem seu encurvamento. O processo descrito acima somente é feito no momento de sua utilização.

Como descrito na Introdução, os substratos fabricados a partir de polímeros devem possuir estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmico, pois ciclos de aquecimento e refrigeração podem fazer com que os substratos encolham. Este problema pode ser minimizado submetendo-os a um processo de recozimento prolongado a fim de estabilizar suas dimensões. Neste contexto, os polímeros foram submetidos a um pré tratamento térmico, submetendo-os à ciclos (três) de aquecimento (100 °C em estufa) e resfriamento (até a temperatura ambiente).

2.2.2. Deposição de filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO)

Os filmes finos de ITO deste trabalho foram depositados num sistema de deposição localizado no Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Este sistema é apresentado na figura 40.

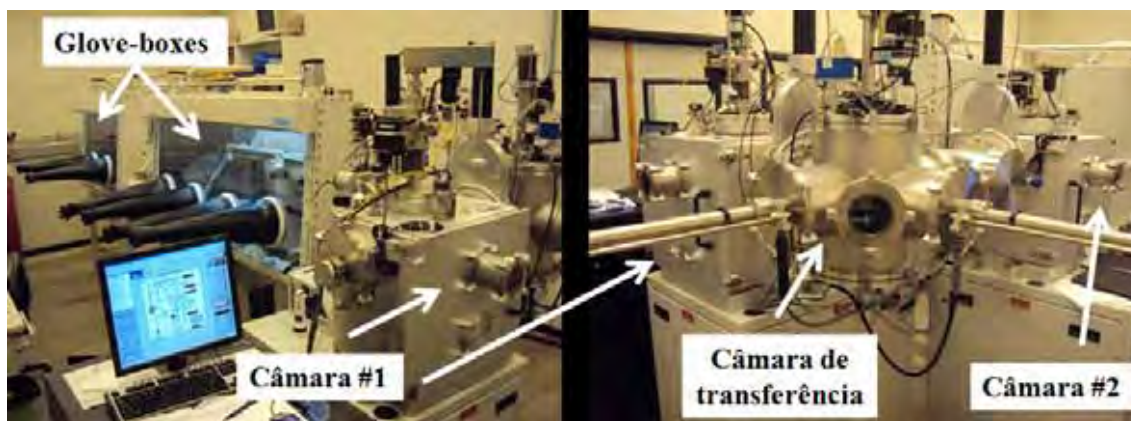


Figura 40. Sistema de deposição e caracterização de dispositivos do LADOR.

Este sistema é composto por três câmaras de vácuo sendo duas de deposição e uma de transferência e é fabricado pela Angstrom Engineering (Canadá). A câmara de deposição #1 é usada para a deposição dos contatos metálicos, por evaporação térmica e por pulverização catódica assistida por radiofrequência (*rf magnetron sputtering*). A câmara de deposição #2 é utilizada para deposição dos compostos orgânicos via evaporação térmica resistiva. As duas câmaras estão conectadas por meio da câmara de transferência de forma que é possível transferir as amostras de uma câmara à outra sem contato com o ar. O vácuo primário das três câmaras é obtido por bombas mecânicas seladas a óleo (BOC Edwards RV12 Rotary Valve) que faz com que as câmaras atinjam a pressão de 2,6 Pa ($2,0 \cdot 10^{-2}$ torr). O alto vácuo das câmaras de deposição é mantido por meio de bombas criogênicas (Cryo-Torr 8F da CTI Cryogenics – Helix Technology Corporation) que atingem pressões inferiores a $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr) e o vácuo da câmara de transferência é mantido a pressões inferiores a $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} torr) por meio de uma bomba turbomolecular (TSH071E da Pfeiffer). Os medidores de pressão das três câmaras são do modelo Granville-Philips da Helix Technology Corporation que possui um medidor tipo diafragma (capaz de medir pressões a partir da ambiente até 2,6 Pa) e um medidor de tipo ionização (capaz de medir pressões desde 2,6 Pa até $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa). Acoplado à câmara de deposição #2 está uma câmara seca com atmosfera inerte de

nitrogênio gasoso (99,9999% puro da White Martins) fabricada pela empresa MBraun, onde são realizadas as medidas de caracterização elétrica dos dispositivos.

Os filmes finos de ITO foram depositados por pulverização catódica assistida por radiofrequência usando um alvo cerâmico de 7,62 cm (3 polegadas) de diâmetro contendo óxido de índio (In_2O_3) e óxido de estanho (SnO_2) na proporção de 9:1 em massa, fabricado pela Kurt J. Lesker Company. A potência de radiofrequência (rf) de 13,56 MHz foi fornecida por um gerador ligado ao alvo por um caçador de impedância, ambos da Advanced Energy. A pressão base em todas as deposições estava sempre abaixo de $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr).

Antes de realizar a deposição dos filmes finos de ITO, faz-se necessário retirar os resquícios de gases atmosféricos do sistema substituindo as moléculas residuais de dentro da câmara por moléculas de um gás inerte. Desta forma, a câmara foi preenchida de gás argônio (Ar, 99,999% puro da White Martins) com um fluxo de aproximadamente 18,9 scm (medidor da MKS Type 247 4 Channel Readout) atingindo uma pressão de $4,6 \cdot 10^{-1}$ Pa ($3,5 \cdot 10^{-3}$ torr) e deixada nesta configuração por 2 minutos. O medidor de pressão utilizado neste caso é um medidor capacitivo, calibrado e absoluto (MKS Baratron) e foi controlado através de um MKS Type 250 Controller. Neste estágio, a bomba criogênica fica semiaberta (num estágio intermediário) e ao final dos 2 minutos fez-se vácuo novamente. Este processo deve ser realizado por no mínimo três vezes, a fim de evitar as moléculas residuais durante a deposição.

Para a ionização inicial do gás de argônio é preciso que a câmara esteja com um valor de pressão alto. No caso de nosso sistema, o maior valor possível, mantendo a atmosfera inerte de Ar, é de $4,6 \cdot 10^{-1}$ Pa ($3,5 \cdot 10^{-3}$ torr). Ao polarizar os eletrodos, o plasma é formado (figura 41).

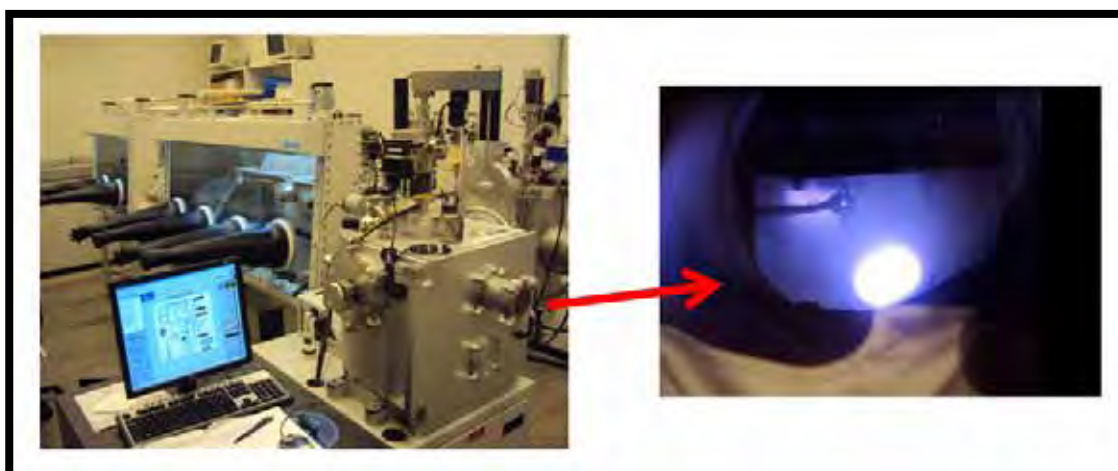


Figura 41. Formação do plasma com a ionização do gás de argônio.

A potência de polarização deve ser ajustada de zero até o valor desejado numa taxa máxima de 20 W/min, para não danificar o alvo (taxas maiores podem causar trincas decorrentes de variações súbitas de temperatura). Durante esse ajuste de potência a pulverização do alvo já ocorre, porém o material não é depositado nos substratos, que estão posicionados acima do alvo, por causa de um obturador colocado entre o alvo e os substratos, conforme indicado na figura 42.

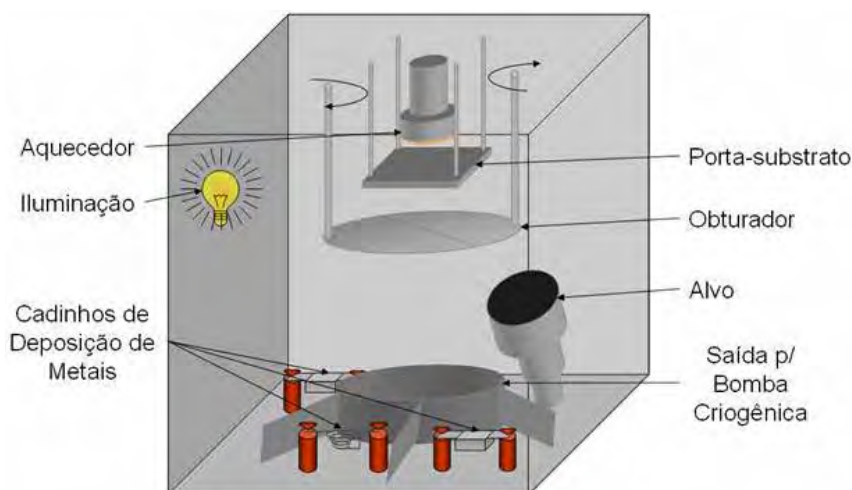


Figura 42. Esquema da câmara de deposição de metais [retirada de²²⁶].

Atingido o equilíbrio, a pressão é alterada para a pressão de trabalho desejada, espera-se no mínimo 10 min (para que a pulverização retire eventuais resíduos do alvo), abre-se o obturador e inicia-se a deposição. Após o término da deposição o obturador é fechado e inicia-se o processo de desligamento do sistema. Deve-se retornar à potência zero com a mesma taxa em que o sistema foi carregado.

2.2.3. Montagem dos OLEDs

Os dispositivos também foram fabricados no sistema localizado no LADOR/Dimat/Inmetro. Todos os OLEDs foram fabricados segundo o esquema da figura 43. Após a otimização da deposição de ITO, como detalhado na seção anterior, se inicia o processo de deposição das camadas orgânicas na câmara de deposição 2. Os filmes orgânicos são depositados via evaporação térmica, automaticamente, na sequencia desejada a pressão de $1,2 \cdot 10^{-5}$ Pa ($9 \cdot 10^{-8}$ torr) com taxas de 1 Å/s cada um: ftalocianina de cobre (CuPC)/ N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'diamina (NPB)/ tris(8-hidroxiquinolina)

alumínio (Alq_3). Em seguida, os substratos voltam para a câmara #1 onde é depositado o contato de alumínio via evaporação térmica resistiva, à pressão de $1,1 \cdot 10^{-4}$ Pa ($8 \cdot 10^{-7}$ torr) e à taxa de $3 \text{ \AA/s}$. O controle das deposições é feito automaticamente através de um programa de computador, desenvolvido pela Angstrom Engineering, em que as taxas são mantidas com tolerância de desvios de apenas 5%. As espessuras das camadas orgânicas foram definidas de acordo com estudos prévios realizados pelo LADOR utilizando outros substratos.

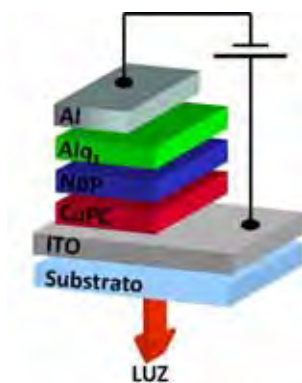


Figura 43. Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs [retirada de¹⁴⁴].

A seguir os dispositivos são levados à câmara seca, sem entrar em contato com ar atmosférico, para sua caracterização. A característica de corrente-voltagem ($I \times V$) foi medida usando uma fonte de tensão programável, Keithley 2400, ao mesmo tempo em que a potência da luz emitida era captada por um medidor de potência da Newport modelo 1830 C. A medida da potência luminosa foi realizada no comprimento de onda de máxima emissão dos dispositivos baseados em Alq_3 como camada emissiva (510 nm). Tanto a fonte de tensão quanto o medidor de potência são calibrados e rastreados a padrões internacionais. Os dados provenientes da fonte de tensão e do medidor de potência são coletados por um programa em LabView desenvolvido no INMETRO com o qual calcula-se a luminância e a eficiência dos dispositivo.

2.3. Preparação de filmes luminescentes de acetato de celulose

2.3.1. Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Foram dissolvidos 6,67g de 2-tenoiltrifluoroacetato em 75 mL de etanol (95%) e a essa solução foi adicionada uma solução contendo 5 mL de amônia aquosa (25%) e 25 mL de etanol. Em seguida, foi adicionado 0,01 mol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvido em 120

mL de água destilada. O meio foi deixado sob agitação por 2 horas até a formação de uma fase oleosa, sendo em seguida estocado em geladeira por 24 horas. Após 24h em geladeira ocorreu a formação de um sólido amarelo. O sólido formado foi filtrado e lavado com água gelada. Posteriormente o sólido foi redissolvido em acetona, filtrado em membrana um micrômetro, seco à pressão reduzida e por fim foi lavado com éter de petróleo e seco a vácuo¹⁷⁵. A estrutura do complexo pode ser observada na figura 44.

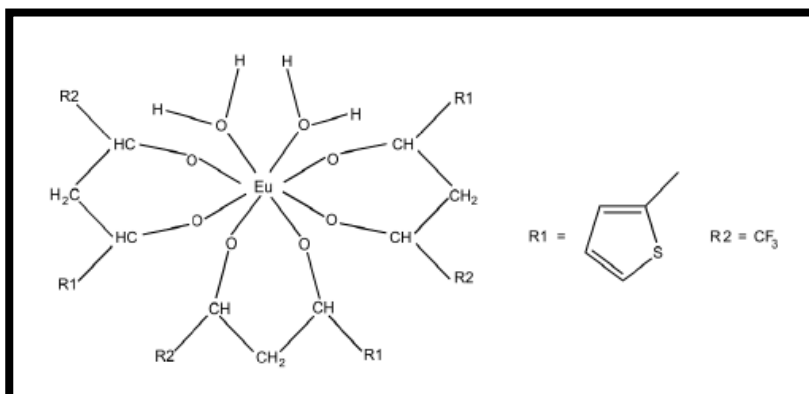


Figura 44. Estrutura do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [adaptada de¹⁶⁸].

2.3.2. Incorporação do complexo aos filmes de AC

A síntese do acetato de celulose foi realizada como descrito na seção 2.1.1, sendo que para a preparação dos filmes luminescentes foi escolhida amostra acetilada por 24 horas. Como o complexo em questão apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos, a incorporação do complexo se deu através da mistura física. Após a síntese do AC, foram preparados soluções fimogênicas de acetato de celulose 8 %, pesando-se 0,8 g de AC e solubilizando em 10 mL do solvente (diclorometano/etanol) (como as da figura 45 A). A essa solução foram adicionados a massa necessária do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ para se obter as seguintes concentrações (m/m): 0 (branco/control), 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0 %. Esta mistura foi deixada por 24 horas sob agitação magnética em recipiente fechado para não ocorrer a evaporação do solvente.

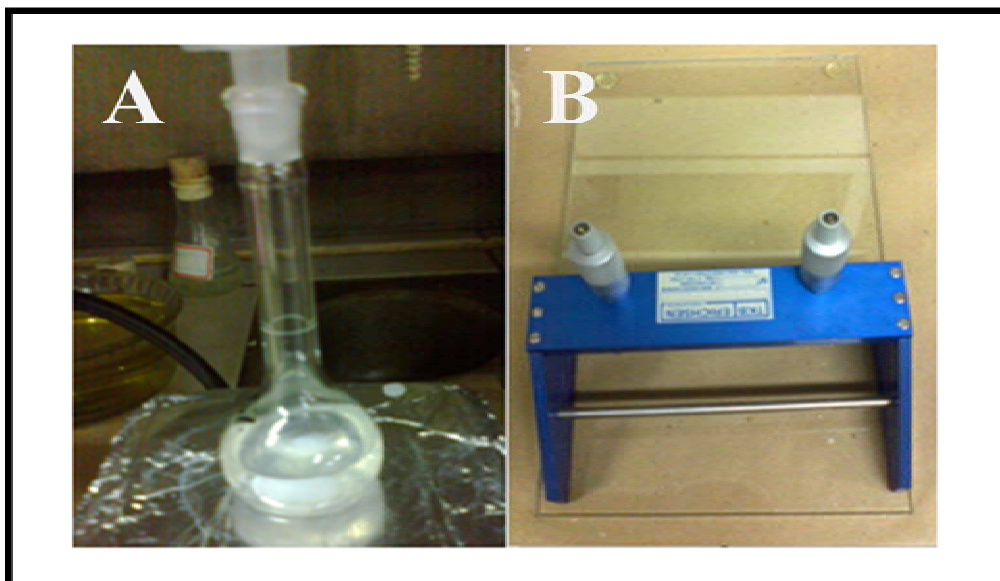


Figura 45. Esquema da preparação dos filmes luminescentes de AC/Eu(tta)₃(H₂O)₂.

Em seguida, a solução foi dispersa em placa de vidro utilizando-se um espalhador manual de filmes (TKB Erichsen) em um sistema como mostrado na figura 45 B, esperando-os secar a temperatura ambiente. Obtidos os filmes, os mesmos foram caracterizados quanto a luminescência (Espectroscopia de fluorescência), estabilidade térmica (TGA) e estrutural (FTIR e DRX). Técnicas detalhadas na sessão 2.1.5.

2.4. Preparação de filmes Fotocrômicos de CMC/POMs.

Os polioxometalatos escolhidos para serem usados para na preparação de filmes fotocrômicos transparentes de carboximetilcelulose de fonte bacteriana foram o ácido fosfotúngstico (PWA - H₃PW₁₂O₄₀) e o ácido fosfomolibdico (PMo - H₃PMo₁₂O₄₀), ambos da Sigma-Aldrich.

A síntese da carboximetilcelulose foi realizada como descrito na seção 2.1.3, sendo que para a preparação dos filmes fotocrômicos foi escolhida amostra denominada CMC1 I04, que significa que a síntese da CMC foi realizada com a CB sem uma hidrólise prévia, em meio a álcool isopropílico, utilizando ácido monoclóricoacético como agente carboximetilante e tempo de reação de 5 horas. Como os polioxometalatos em questão apresentam ótima solubilidade em água, a incorporação do complexo se deu através da mistura física. Após a síntese da CMC bacteriana, foram preparados soluções fimo-gênicas 1 % de CMC em água, pesando-se 0,1 g de CMC e solubilizando em 10 mL do solvente (água). A essa solução foram adicionados 0 (branco), 0,005, 0,01, e 0,02 g dos polioxometalatos para se obter as seguintes

concentrações em porcentagem m/m: 0, 4,8, 9,1, 16,7 e 23,1 %. Estas misturas foram deixadas por 24 horas sob agitação magnética em recipiente fechado para não ocorrer a evaporação do solvente. Após este tempo as soluções foram vertidas em um recipiente esférico de poliestireno de 30 mm de diâmetro por 5 mm de altura e colocadas em estufa a 37°C por 24 horas para secar.

Obtido os filmes os mesmos foram caracterizados quanto a fotocrômismo (UV-Vis), estabilidade térmica (TGA) e estrutural (FTIR e DRX). Técnicas detalhadas na sessão 2.1.5.

3. Resultados e Discussões

3.1. Síntese e caracterização da celulose bacteriana e dos derivados estudados

3.1.1. Acetato de celulose

A Figura 46 apresenta um mecanismo proposto na literatura²¹⁰ para a reação de acetilação da celulose com metodologia semelhante (reação homogênea) a utilizada neste trabalho para a CB.

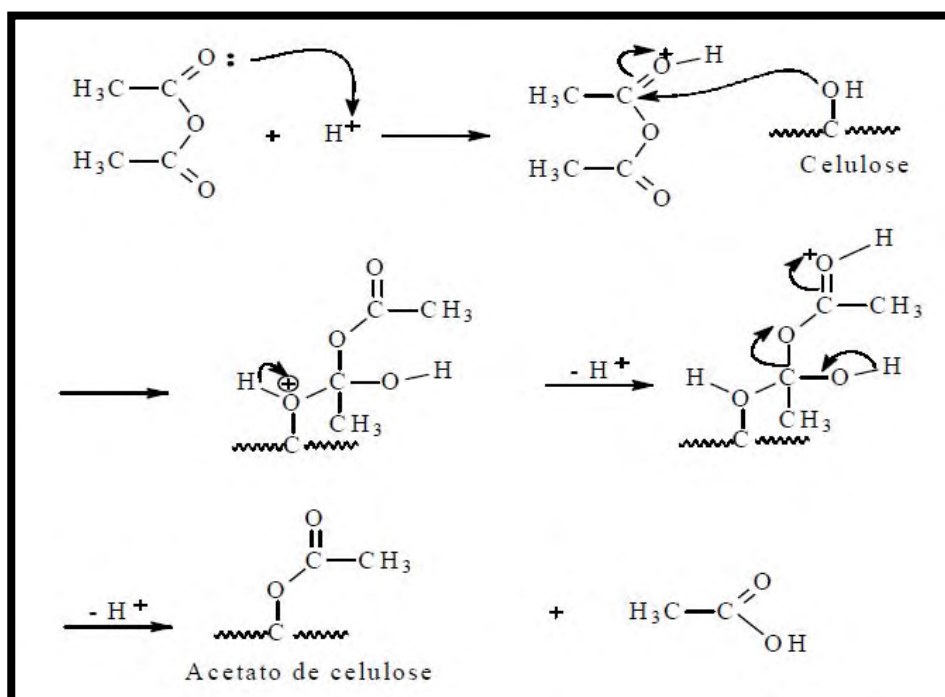


Figura 46. Mecanismo da reação de acetilação da celulose (adaptada de²¹⁰).

As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose são as responsáveis pela pouca acessibilidade de reagentes e solventes às hidroxilas da celulose. Deste modo se faz necessário a ativação da celulose com adição de ácido acético e catalisador, no início da reação para que promovam um inchamento das fibras. Durante a adição do anidrido acético, após a ativação das fibras, o reagente vai sendo consumido e desintegrando as fibras no meio reacional, ocorrendo assim a reação de acetilação.

O acetato de celulose produzido fica solubilizado no meio (reação homogênea) vindo a ser precipitado com água ao final da reação. A reação ocorre com excesso de anidrido e sem a presença de água para que não ocorra reação inversa de hidrólise do acetato produzido, uma vez que a esterificação está em equilíbrio com a reação inversa de hidrólise²¹¹. O rendimento da reação foi de cerca de 85%.

A figura 47 mostra os espectros FTIR da celulose bacteriana e de acetato de celulose produzidas a partir dela. A modificação do espectro do AC pode ser observada em toda faixa do tempo de acetilação, que vai de 0,5 até 24 h.

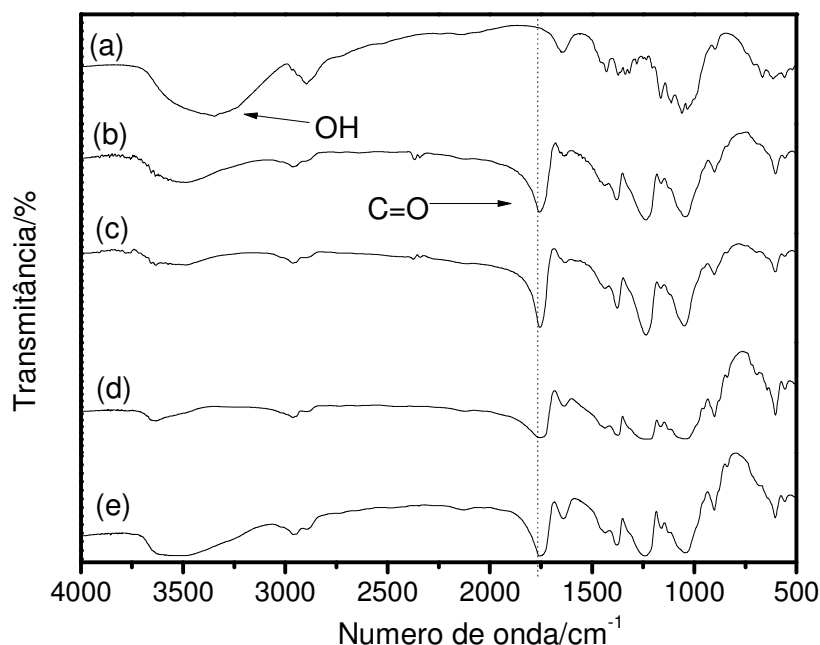


Figura 47. Espectro FTIR da celulose bacteriana (a), acetato de celulose 1,0 h (b) e acetato de celulose 24 h (c), acetato de fonte vegetal (d) e acetato comercial 40% (e).

Tabela 2. Principais atribuições dos espectros FTIR da celulose bacteriana e Acetato de celulose.

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuições
Celulose bacteriana	Acetato de celulose	
3350	3650	Estiramento OH
	3450	
2904	2960	Estiramento CH (CH ₂ e CH ₃)
	2904	
	1750	Estiramento C=O de éster
1650	1630	Deformação H-O-H da água adsorvida
1430	1440	Deformação CH (CH ₂)
1332	1380	Deformação CH (CH ₃)
	1230	Estiramento C-O do grupo acetil
1168	1166	Estiramento não simétrico C-O-C
1050	1040	Estiramento simétrico C-O de álcool primário
894	900	Ligações β glicosídicas entre as unidades do açúcar
	600	
		-O-C-CH ₃ do grupo acetila

A formação de AC pode ser monitorada pelas bandas de absorção em aproximadamente 1750 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de éster, em aproximadamente 1237 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ do grupo acetil e pela banda em 896 cm^{-1} , atribuída as ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar. A tabela 2 mostra as principais atribuições das bandas observadas nos espectros da celulose bacteriana e do acetato de celulose.

Outro importante aspecto observado no espectro do acetato de celulose é a diminuição da intensidade de absorção da banda localizada por volta de 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento dos grupos hidroxilas quando comparada a CB. Esta diminuição ocorre porque os grupos hidroxilas são substituídos por grupos acetil na reação de acetilação da celulose. Para efeito de comparação, é mostrado um espectro FTIR do acetato de celulose de fonte vegetal de celulose (Figura 47d) e também um espectro de uma amostra comercial de AC (Figura 47e). Ambos apresentaram perfil idêntico ao AC de fonte bacteriana.

A representação do mecanismo da reação de saponificação, no cálculo do GS, para o acetato de celulose é descrita na figura 48. A reação de saponificação, éster com base forte, é uma substituição nucleofílica caracterizada por duas etapas: na etapa 1 o nucleófilo adiciona-se à carbonila formando um intermediário tetraédrico; na etapa 2 ocorre a transformação do intermediário pela eliminação do grupo de saída²¹¹.

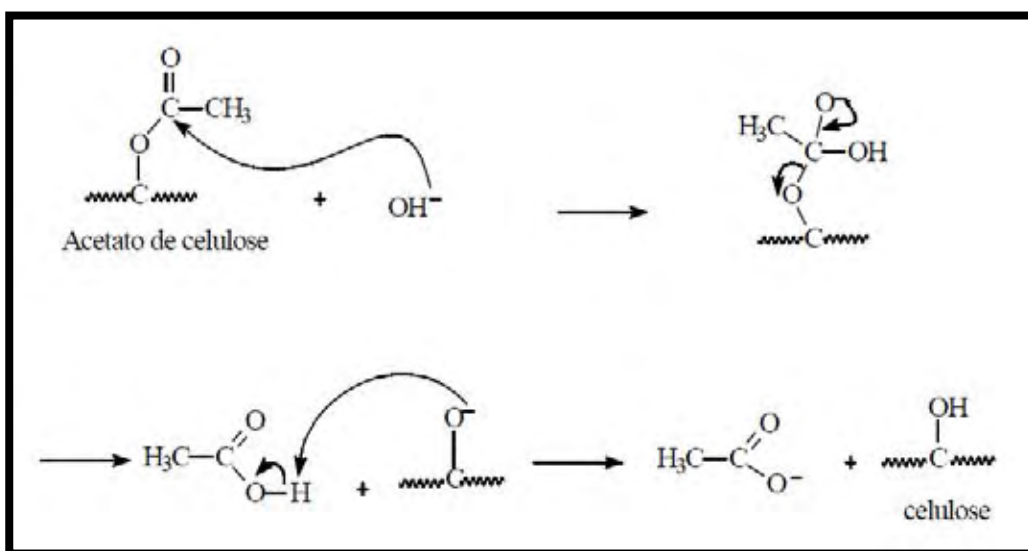


Figura 48. Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose (retirado de²¹⁰).

A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica.

De 0,5 a 24 h de reação, o valor do GS variou de 2,25 até 2,77 (Figura 49). Existe uma relação entre o valor do GS e as propriedades do polímero. Duas importantes relações são biodegradabilidade e solubilidade do AC, baixos valores de GS apresentam produtos com maior potencial para biodegradação²¹⁰.

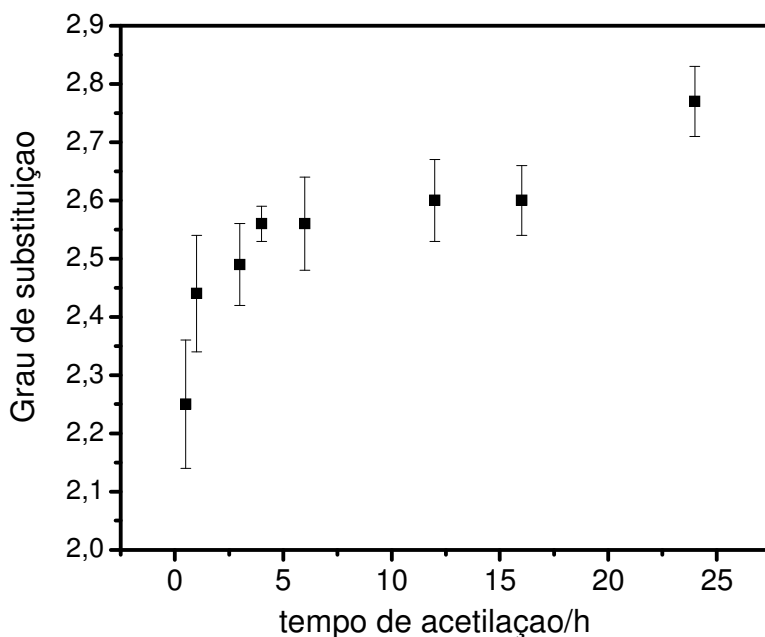


Figura 49. GS químico do AC em função do tempo de acetilação.

Em relação à solubilidade, baixos valores de GS (diacetato de celulose) fazem com que o AC seja solúvel em acetona, enquanto que, GS maiores (triacetato de celulose) fazem com que ele seja solúvel de diclorometano. O controle dos valores de GS é interessante, pois propriedades como a taxa de biodegradabilidade e a solubilidade da celulose acetilada podem ser modificadas.

Através da figura 49, podemos observar que o valor do GS aumenta consideravelmente nas primeiras horas de reação (0,5 até 4,0 h). Mostra também, que nas condições usadas neste experimento, na fase inicial do processo (0,5 h) foi produzido o diacetato de celulose ($GS=2,25\pm0,11$). Após 4 h de reação o GS permanece constante até 16 h. Quando isso acontece, a acessibilidade dos grupos hidroxilas na molécula de celulose modificada (AC) cai drasticamente, fazendo com que a reação ocorra bem mais lentamente. Isso faz com que altos valores de GS ($\sim 2,8$ - triacetato de celulose) sejam alcançados apenas após 24 h de reação.

Para efeito de comparação, foi realizada a síntese do AC 24 horas utilizando uma de fonte vegetal de celulose, obtendo-se um valor de GS (químico) de $2,87\pm0,12$, muito próximo

do valor de $2,77 \pm 0,06$ que foi obtido para o AC de fonte bacteriana. O AC comercial (Fluka $\rightarrow$ 40% de grupos acetil $\rightarrow$ GS=2,40) foi testado quanto ao GS pelo método químico obtendo-se um valor de $2,50 \pm 0,11$. Esse resultado mostra que o método empregado para o cálculo do GS das amostras de AC sintetizadas foi adequado.

As mudanças estruturais na CB quando convertida em AC, podem ser observadas nos difratogramas DRX apresentados na figura 50.

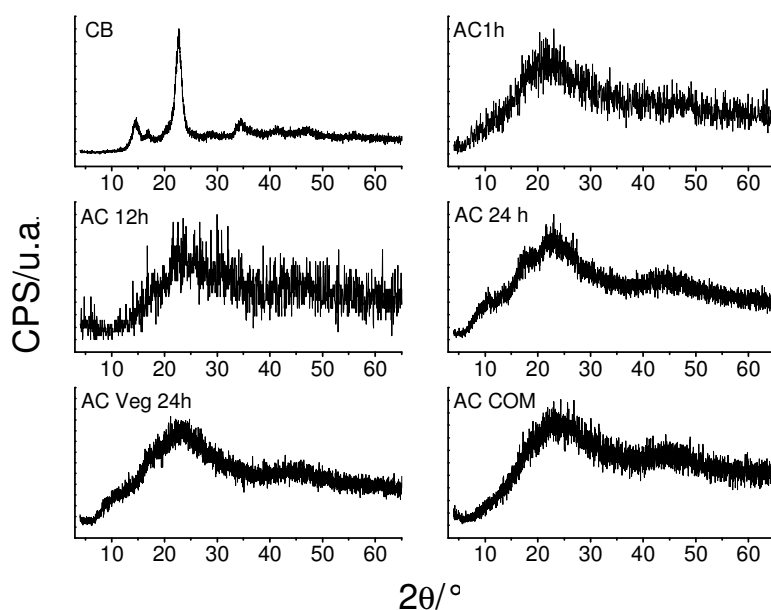


Figura 50. Curvas DRX para a celulose bacteriana (a), AC CB 1h (b), AC CB 12h (c), AC CB 24h (d), AC VEG 24h (e) e AC COM 40% (f).

Estes resultados permitem avaliar mudanças na cristalinidade após a síntese. A estrutura molecular da celulose lhe confere propriedades como: hidrofilicidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química, que é devida a reatividade dos grupos OH. É também base para uma extensa rede de ligações de hidrogênio, conferindo à celulose muitas estruturas e morfologias parcialmente cristalinas. Os grupos hidroxila da celulose que estão dispostos nas posições C2 e C3 (carbono 2 e 3) (ver Figura 1) são secundários e equatoriais assim como o carbono primário C6. O grupo lateral $-\text{CH}_2\text{OH}$ está arranjado em uma posição trans-gauche (tg) relativa às ligações O5 – C5 (O5 = oxigênio do anel pirano) e os carbonos C4 e C5. Como resultado da estrutura supramolecular da celulose, o estado sólido é representado por áreas de elevada ordem (cristalina) e relativamente baixa ordem (amorfa).

Na Figura 50, observa-se que a CB apresenta dois picos de difração com um ângulo de 15° e $22,5^\circ$ que são atribuídos à distância interplanar característica das fases I α e I β da

estrutura cristalina elementar da celulose tipo I ($100_{I\alpha}$, $110_{I\beta}$ e $010_{I\beta}$ são referentes ao ângulo de 15° e $110_{I\alpha}$ e $200_{I\beta}$ ao de $22,5^\circ$)²¹².

As outras figuras apresentam o derivado acetato de celulose de fonte bacteriana em comparação a um acetato de celulose sintetizado a partir de uma fonte vegetal de celulose (mesmo procedimento no tempo de 24 h) e um acetato de celulose comercial com GS de 2,65 aproximadamente (40 % de grau de acetilação).

Picos largos e mal resolvidos podem ser identificados nos difratogramas obtidos para os derivados. A celulose acetilada (1,0 a 24 h) apresenta máximo em torno de $22,5^\circ$, característicos de todos polímeros e que corresponde ao chamado halo de Van der Waals. Nas amostras AC 24 h e AC VEG 24 h pode-se observar um pico mal resolvido em torno de $8-10^\circ$, que é citado na literatura por Rodrigues Filho et. al., 2000²⁰³ como sendo a principal característica de derivados celulósicos acetilados semicristalinos. A posição destes picos indica a geração de uma desordem quando a celulose foi acetilada. Esta desordem é causada pela introdução dos grupos substituintes (grupos acetil) ao longo do eixo da cadeia de celulose e está associada com o aumento das distâncias interfibrilar e também ao colapso da estrutura microfibrilar da CB.

Esta desordem resulta em baixo grau de cristalinidade para o AC que pode ser observado em comparação ao DRX padrão da celulose. Essa redução da cristalinidade em relação à celulose original ocorre devido à substituição dos grupos hidroxila por grupos acetil que têm maior volume, e também devido à hidrólise da celulose.

Outra informação importante é que as amostras submetidas por um tempo mais longo de acetilação (maior GS) têm uma maior cristalinidade do que as acetiladas por um tempo mais curto, sugerindo que acetatos de celulose mais uniformes (grupos acetil distribuídos uniformemente ao longo da cadeia) foram obtidos devido a uma melhor compactação da sua cadeia.

As propriedades térmicas dos derivados de celulose são sensíveis às mudanças de GS e também a uniformidade na distribuição dos grupos substituintes. A figura 51 apresenta as curvas DSC obtidas para a CB e para as amostras de AC24h e AC COM.

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) é baseada na determinação da entalpia (ΔH) promovida por mudanças físicas e químicas que ocorrem quando uma substância é submetida ao aquecimento. No DSC, a variação do fluxo de calor em função tempo é detectada medindo-se a variação da entalpia entre o material de estudo e uma amostra inerte como referência ou padrão. Os eventos térmicos ocorridos são registrados em forma de curvas que representam basicamente as transições de primeira e segunda ordem.

As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica e dão origem à formação de picos. Podemos citar como exemplos de transições de primeira ordem a fusão, perda de massa da amostra, cristalização, cura, degradação oxidativa, adsorção dentre outros.

As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. As transições de segunda ordem não geram picos e sim um deslocamento da linha de base em forma de “S”. Um exemplo dessas transições é a transição vítrea²²³.

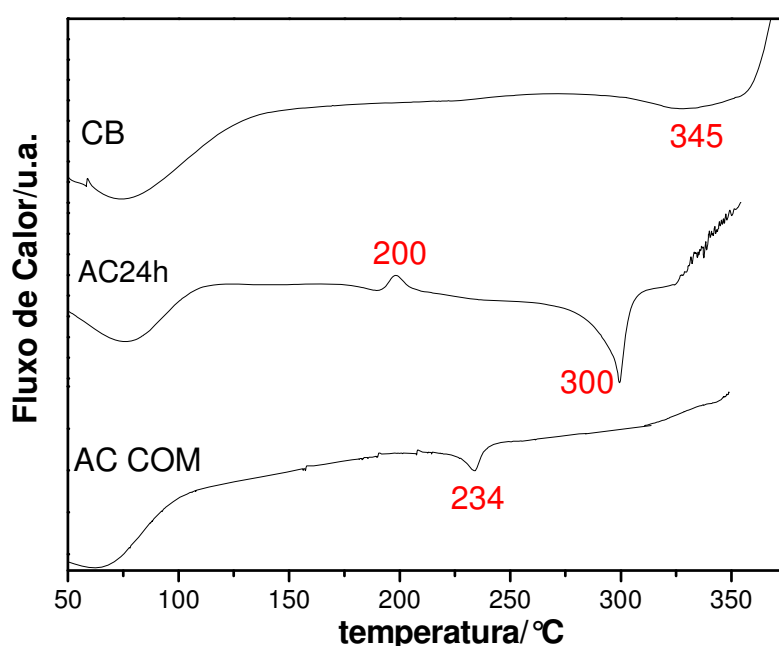


Figura 51. Curvas DSC para a CB, AC 24 e AC COM.

Todas as curvas têm em comum a presença de um evento endotérmico entre 25 (temperatura ambiente) e 100 °C. Este evento é atribuído a dessorção de moléculas de água presentes na estrutura polissacarídica. A celulose bacteriana apresenta um pico endotérmico largo em torno de 350 °C que pode ser atribuído a decomposição térmica da celulose.

As amostras de acetato de celulose mostraram picos endotérmicos na faixa de 230 a 300 °C, que são devidos a degradação do AC. Na amostra acetilada por 24 h podemos ver a presença de um evento exotérmico por volta de 200 °C que é devido à cristalização do AC (representativo para todos os tempos de acetilação). Isso sugere a presença de uma parte do material que pode ser cristalizada em condições apropriadas. O pico endotérmico em torno de 300 °C presente nas amostras de AC é devido à decomposição da amostra acetilada. No entanto, a amostra de acetato de celulose comercial (AC COM) apresentou uma temperatura

de degradação em torno de 235 °C. Esta diminuição pode estar relacionada com o GS das amostras, visto que o AC comercial é um diacetato de celulose enquanto que as amostras de AC de fonte bacteriana são triacetatos de celulose.

Alguns aspectos vistos nas curvas DSC podem ser elucidados analisando as curvas TG/DTG apresentadas na Figura 52.

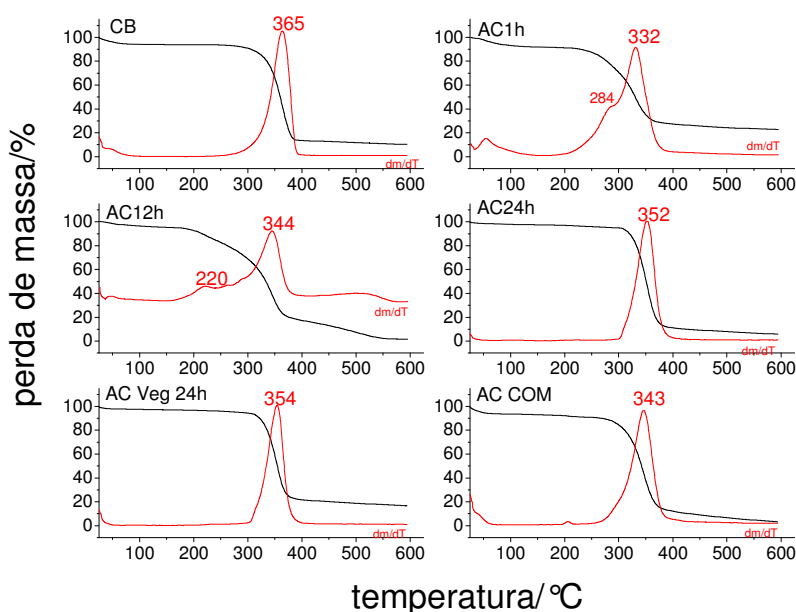


Figura 52. Curvas TG/DTG para a CB, AC1h, AC12h, AC24h, ACVeg24h e AC COM.

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica onde é medida a perda de massa da amostra em função do tempo ou em função da temperatura. A análise fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis, tais como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas²²³.

A perda de massa inicialmente observada (para todas as amostras) é atribuída a dessorção de água, como foi observado em eventos endotérmicos (25-100 °C) nas curvas DSC. As curvas TG mostram também que amostras submetidas há um tempo maior de acetilação (24 h) apresentam um teor de água menor, devido ao material ser mais substituído (maior GS), que caracteriza um material mais hidrofóbico. A CB mostra um segundo evento que é atribuído a processos de decomposição, tais como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de resíduos de carbono, que segundo a DTG aparece entre 260 e 393 °C.

As amostras de AC mostraram comportamentos diferentes dependendo do tempo de acetilação (GS). O A amostra AC1h mostrou um processo de decomposição que acontece em

3 estágios. A primeira fase é devido à dessorção da água. A segunda e terceira fases são devido à decomposição do polímero. O aspecto dessa curva indica uma estrutura heterogênea da amostra AC1h que pode estar semelhante à estrutura da CB. A coexistência de microfibras de celulose não modificada e materiais acetilados são possíveis. Nesta condição o material apresenta baixa estabilidade térmica e o processo de decomposição é mais complexo devido à presença de material acetilado com diferentes GS e ainda celulose não modificada. No entanto, as amostras de AC que possuem maior GS, e consequentemente maior tempo de acetilação apresentaram o evento de degradação em uma única etapa na faixa de temperatura de 340-350 °C.

Os espectros de CP/MAS RMN ^{13}C para a CB e as amostras de AC estudadas são apresentados na Figura 53. Na Tabela 3 as principais linhas de ressonância para a CB e o AC estão representadas.

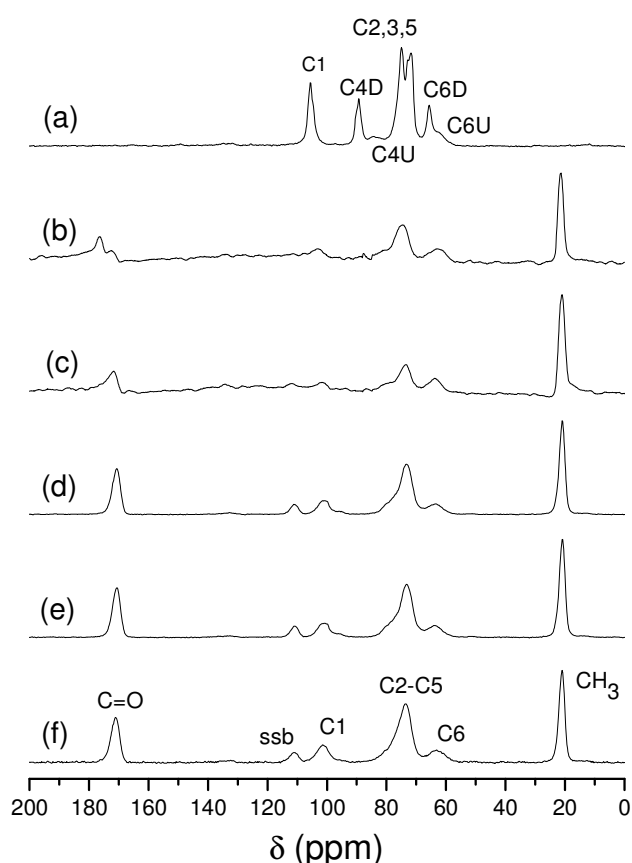


Figura 53. Espectro de RMN CP/MAS ^{13}C de estado sólido para as amostras de CB (a), AC1h (b), AC12h (c), AC24h (d), ACVeg24h (e) e ACCOM (f).

Os deslocamentos químicos para a celulose bacteriana (Figura 53a) são atribuídas ao C1 (105 ppm), C4D (89 ppm) e C6D (66 ppm) de campo baixo, exceto para o conjunto de ressonâncias (entre 68-80 ppm) que pertencem aos carbonos C2,3 e 5. Além disso, existe as

contribuições de campo alto das linhas do carbono C4 (C4U em 84 ppm) e do C6 (C6U em 62 ppm).

Os espectros das amostras acetiladas apresentam um conjunto de picos que confirma a modificação na estrutura da celulose bacteriana. As linhas de ressonância para o AC são atribuídas ao CO (171 ppm), C1 (101 ppm), C6 (62 ppm), CH₃ (21 ppm) e o conjunto de ressonâncias entre 68-83 ppm que pertence aos carbonos C2, C3, C4 e C5 segundo Yamamoto et. al., 2006²¹³.

Tabela 3. Linhas de ressonância para a CB e o AC.

δ/ppm		Atribuições
Celulose bacteriana	Acetato de celulose	
	171	Carbono da carbonila (C=O)
105		Carbono 1 (C1)
	101	Carbono 1 (C1)
89		Carbono 4, campo baixo (C4D)
84		Carbono 4, campo alto (C4U)
	84-70	Carbonos 2, 3, 4 e 5 (C2-C5)
80-68		Carbonos 2, 3 e 5 (C2,3,5)
66		Carbono 6, campo baixo (C6D)
	63	Carbono 6
62		Carbono 6, campo alto (C6U)
	21	Carbono ligado a metila (CH ₃)

Os componentes cristalinos e desordenados foram detectados como sendo as linhas de ressonância de campo baixo e campo alto dos carbonos C4 e C6 respectivamente. Como pode ser observado a intensidade das linhas de ressonância do C4 (89 ppm) e C6 (66 ppm) juntamente com linha de ressonância do C1 (105 ppm) diminuem com o tempo de reação. Essa modificação nas linhas de ressonância do espectro de RMN, particularmente as linhas relatadas para o C4 e C6, é uma indicação da modificação química e também de uma mudança nos componentes cristalinos e amorfos das amostras de AC. As mudanças nestes componentes são observadas devido a modificações microfibrilares gerando um produto acetilado menos cristalino do que a celulose não modificada.

Essas modificações mostradas e discutidas acima estão associadas a três fatores: mudança do grau de substituição (GS) durante a síntese, a baixa homogeneidade na distribuição dos grupos de substituição e a modificação na estrutura cristalina do polímero.

O acetato de celulose bacteriano ($GS=2,77\pm0,06$) e o acetato de celulose vegetal ($GS=2,87\pm0,12$) acetilados por 24 h, juntamente com o acetato de celulose comercial ($GS=2,50\pm0,11$), apresentaram o mesmo espectro de RMN, evidenciando o sucesso do método empregado para a acetilação da celulose.

3.1.2 Celulose Microcristalina

Nesta etapa do estudo, estávamos interessados em estudar a viabilidade de se produzir MCC utilizando uma fonte de celulose (CB) que foi pouco explorada, ou até então inexplorada, para a produção deste derivado de celulose. Os resultados mostraram que o material obtido tem características da celulose microcristalina. O sistema mostrou um aspecto branco-marfim e uma suspensão viscosa foi produzida.

A hidrólise da celulose bacteriana (CB) para a preparação da celulose microcristalina (MCC) foi realizada utilizando soluções de ácidos minerais diluídos. Os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e nítrico (HNO_3) na concentração $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram os escolhidos. Experimentos de viscosimetria mostraram que essas amostras de celulose chegaram a um menor grau de polimerização (GP) após refluxo com ácido durante 120 minutos. É conhecido que a diminuição no GP é devido à degradação das cadeias glicosídicas da celulose. A figura 54 mostra o GP das amostras de MCC preparadas. Os resultados são comparados com uma celulose microcristalina comercial da Avicell (fibra vegetal), que obteve um GP de 225 ± 20 unidades de anidroglicose (AGU).

O comprimento da cadeia de celulose, expresso em números de constituintes de anidroglicose (AGU), GP, varia com a fonte e o tipo de tratamento da matéria-prima. No caso da celulose de polpa de madeira os valores estão geralmente entre 715-1255 AGU. No caso do algodão e outras plantas fibrosas os valores de GP estão na faixa de 8000-15000 AGU. Para a CB estudada neste trabalho, o GP obtido a partir de experimentos de viscosidade foi de aproximadamente 2800 AGU, o que equivale a uma massa molecular média de $453.600 \text{ g mol}^{-1}$. Como pode ser observado na figura 54, as amostras de CB (trituras) foram pulverizadas em um moinho de bolas de alta energia (bolas de zircônia) afim de se homogeneizar e aumentar a superfície de contato das amostras. Após este tratamento a CB apresentou uma queda no GP, de 2800 para aproximadamente 1900 AGU.

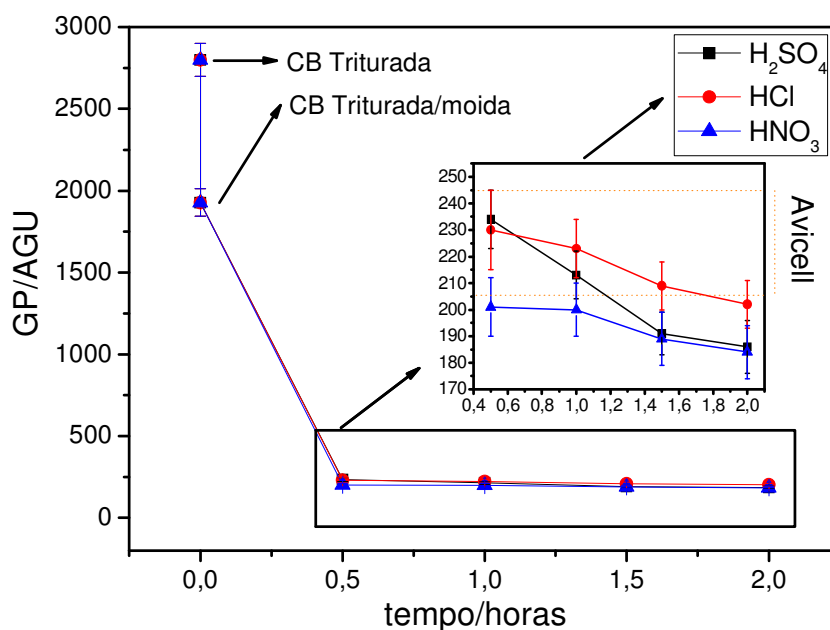


Figura 54. Grau de polimerização das amostras de MCC obtidos por experimentos de viscosidade.

Segundo Nelson et. al., 1964²¹⁴ as MCC obtidas comercialmente apresentam valores de GP entre 150 e 300. Para as amostras de MCC produzidas neste estudo, foram obtidos valores de GP entre 166 e 234 (H_2SO_4), 170 e 230 (HCl) e 137 e 201 AGU (HNO_3). Estes resultados estão dentro da faixa relatada na literatura e mostram que o ácido nítrico foi o mais eficiente dos ácidos minerais testados, chegando em 30 minutos de hidrólise a um valor de aproximadamente 200 AGU. Os difratogramas de raios-X obtidos para CB e amostras de MCC são mostrados na Figura 55.

Todas as amostras de MCC apresentaram perfil semelhante de difração na figura 55, que apresenta as amostras obtidas pela utilização dos três ácidos no tempo de hidrólise de 2,0 horas. Como pode ser observado, todas as amostras têm padrão de difração típica da celulose I, com uma possível contribuição da celulose II. O difratograma obtidos para a celulose bacteriana mostra três picos de difração ($2\theta = 15^\circ$, 17° e $22,5^\circ$), que são atribuídos a distância interplanar característica das fases Ia e Ib da estrutura cristalina elementar da celulose, como já discutido anteriormente. Como mostrado na figura 56, é esperado que o ataque ácido ocorra preferencialmente nas regiões amorfas da celulose.

Alterações do perfil de difração da MCC indicam mudanças na estrutura cristalina com uma possível contribuição da forma polimórfica da celulose II. A hidrólise modifica os padrões de raios-X com a mudança na intensidade relativa dos picos e pelo aparecimento de um ombro em 2θ igual a $21,5^\circ$ (celulose II). Além disso, todas as amostras apresentaram valores de índice de cristalinidade (ICr) similares e que são apresentados na Tabela 4. Como

já mencionado a separação dos picos cristalinos e o halo amorfo foi realizada por desconvolução utilizando a função Pseudo-Voigt 2 utilizando o software OriginPro versão 8.0.

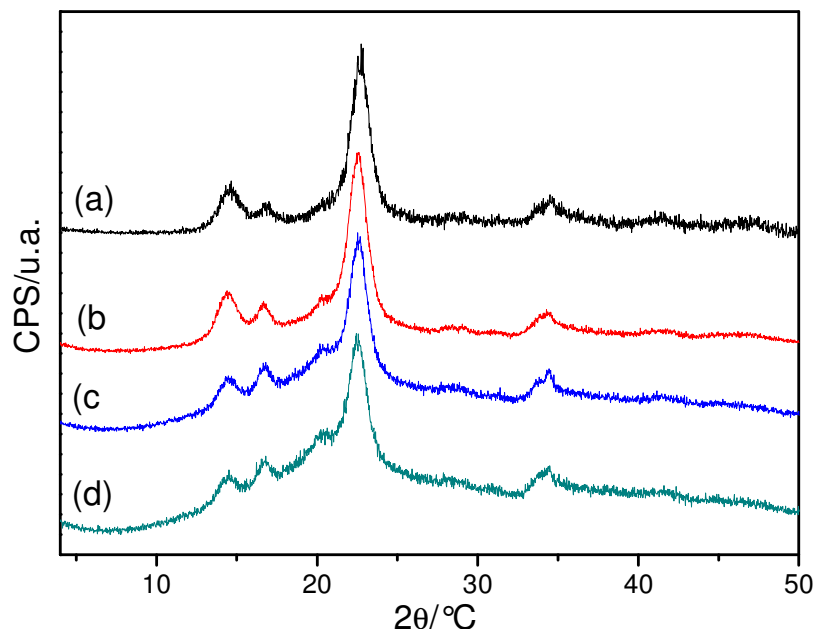


Figura 55. Padrões de difração de Raios-X para (a) CB, (b) MCC H_2SO_4 2,0 horas, (c) MCC HCl 2,0 horas e (d) MCC HNO_3 2,0 horas.

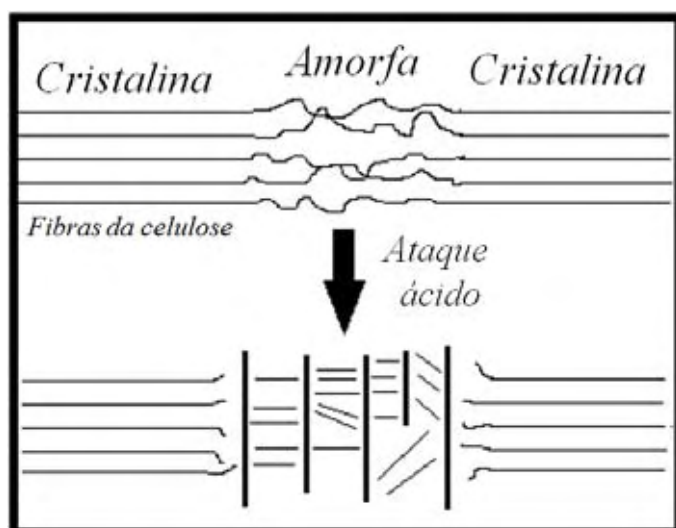


Figura 56. Representação do ataque ácido às fibras de celulose.

Na figura 57 é apresentada como exemplo a desconvolução para o difratograma DRX da celulose bacteriana utilizada neste trabalho.

Uma possível explicação para essa alteração na estrutura cristalina pode estar relacionada com a pureza e grau de polimerização da CB, além disso, as fibras estão

arranjadas formando um espaço oco e uma estrutura de rede como uma membrana, o que permite que a CB absorva grandes quantidades de água quando exposta a soluções ácidas ou básicas. Nas plantas, a celulose é organizada em uma estrutura hierárquica ligada a outros componentes tais como hemiceluloses, lignina e pectina. Após a deslignificação e branqueamento, a polpa de celulose vegetal absorve menos água do que a celulose bacteriana. Estas diferenças estruturais influenciam significativamente na acessibilidade e reatividade da celulose, bem como nas propriedades finais da MCC produzida. Este fato pode ser observado nos padrões de difração de raios-X e do grau de cristalinidade das amostras de CB e de MCC bacteriana. Como o ataque ácido ocorre preferencialmente na região amorfa da celulose era esperado um aumento mais significativo no índice de cristalinidade das amostras, e isso não foi observado. Isso pode ser explicado devido ao grande inchamento nas fibras da celulose que, possivelmente, leva ao rompimento das regiões cristalinas e o aumento da parte amorfa, pelo rearranjo em celulose do tipo II, em comparação com a CB

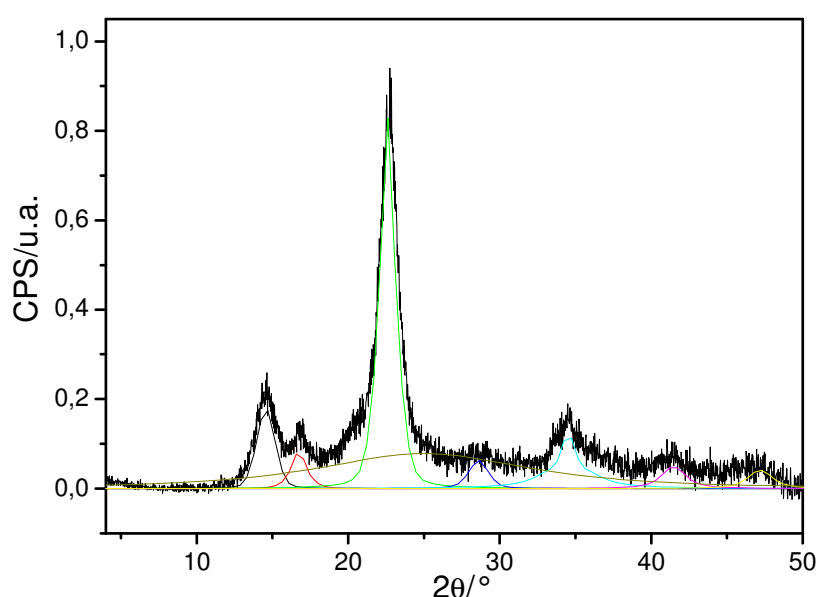


Figura 57. Separação dos picos cristalinos e o halo amorfo realizada por desconvolução utilizando a função Pseudo-Voigt 2 realizada no software OriginPro versão 8.0 para a CB.

A figura 58 mostra as micrografias MEV das diferentes amostras de MCC. Observa-se que a CB (Fig. 58A) apresenta uma estrutura tridimensional formada por fibras nanométricas. As figuras 58 B, C, D, E e F apresentam as imagens de MEV das amostras MCC Avicell, MCC H₂SO₄, MCC HCl e MCC HNO₃, respectivamente. Verifica-se que as hidrólises ácidas, realizada com os diferentes ácidos utilizados, levaram a partículas de celulose, similares em aparência e tamanho às observadas para a MCC Avicell que é produzida a partir de fibras vegetais²¹⁵. As imagens também mostram que as partículas formadas são menores que 30 µm

e também, que as amostras de MCC obtidas da CB mostraram mais uniformidade (em relação ao tamanho e forma das partículas) em comparação com a amostra de MCC Avicell.

Tabela 4. Índice de cristalinidade para todas as amostras de MCC.

Amostras	ICr/%
CB	76
MCC H ₂ SO ₄ 0,5 horas	64
MCC H ₂ SO ₄ 1,0 horas	67
MCC H ₂ SO ₄ 1,5 horas	71
MCC H ₂ SO ₄ 2,0 horas	75
MCC HCl 0,5 horas	59
MCC HCl 1,0 horas	59
MCC HCl 1,5 horas	74
MCC HCl 2,0 horas	68
MCC HNO ₃ 0,5 horas	59
MCC HNO ₃ 1,0 horas	61
MCC HNO ₃ 1,5 horas	64
MCC HNO ₃ 2,0 horas	60

Observando as imagens ampliadas da MCC HCl, figura 58 G e H, pode-se observar que a amostra de MCC preparada utilizando a CB como matéria prima apresentou uma "memória" da rede 3D da celulose bacteriana. Isto também foi observado para as amostras de MCC H₂SO₄ e HNO₃ (imagens não apresentadas aqui). Adicionalmente, observando a imagem ampliada da MCC Avicell na figura 58 C, pode-se verificar que a MCC Avicell apresenta partículas similares às estruturas das fibras vegetais.

Portanto, podemos afirmar que as características da MCC produzidas dependem muito da fonte utilizada. Este resultado é muito interessante, pois com a preservação parcial das fibras da CB na MCC, é obtido um derivado com as propriedades já requeridas para uma celulose microcristalina (formação de partículas com baixo GP, forma suspensões estáveis) e ainda pode ter outras propriedades melhoradas, referentes a CB, tais como as propriedades mecânicas e de liberação controlada de fármacos. Essas propriedades sinérgicas da CB e MCC são importantes, uma vez que a MCC é usada na indústria farmacêutica e em diversos trabalhos acadêmicos como excipiente para compressão direta (comprimidos), e podem apresentar aplicações melhoradas

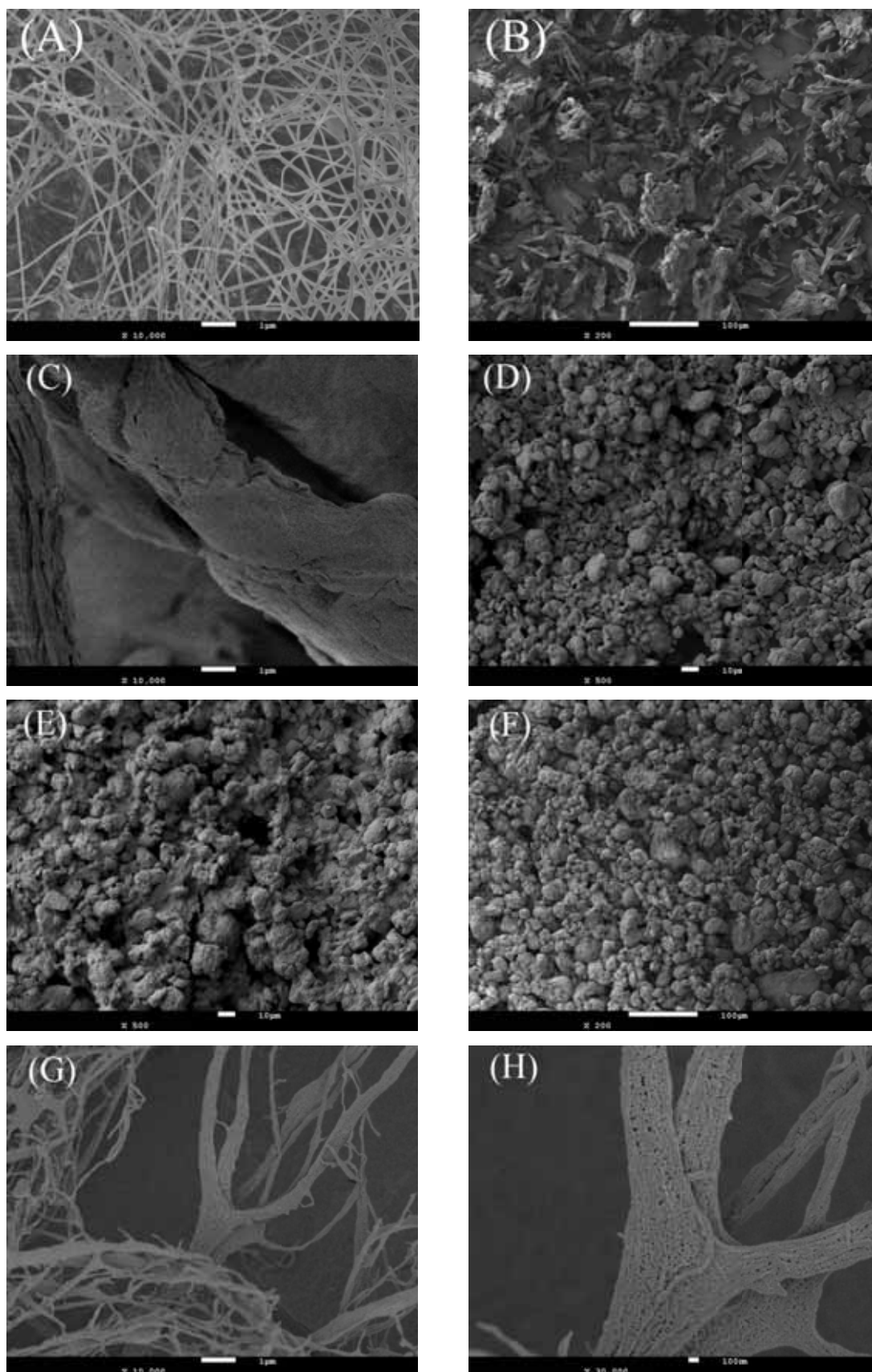


Figura 58. Imagens SEM da CB X10.000 (A), MCC Avicell X200 (B), MCC Avicell X10.000 (C), MCC H₂SO₄ X500(D), MCC HCl X500 (E), MCC HNO₃ X200 (F) e MCC HCl 10.000 e X30.000 (G & H).

A estabilidade térmica das amostras de MCC foi estudada utilizando TGA (análise termogravimétrica). As Figuras 59, 60 e 61 mostram as curvas TG para as amostras de MCC sintetizadas com H_2SO_4 , HCl e HNO_3 respectivamente.

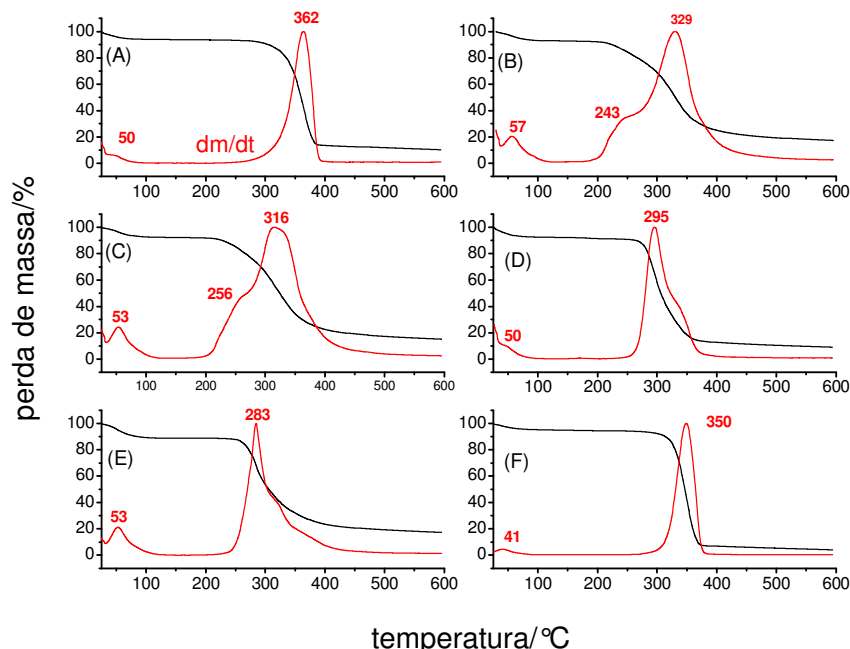


Figura 59. Curvas TG/DTG para a CB (A) e MCC obtidas com H_2SO_4 nos tempo de hidrólise de 30 (B), 60 (C), 90 (D), 120 minutos (E) e MCC Avicell (F).

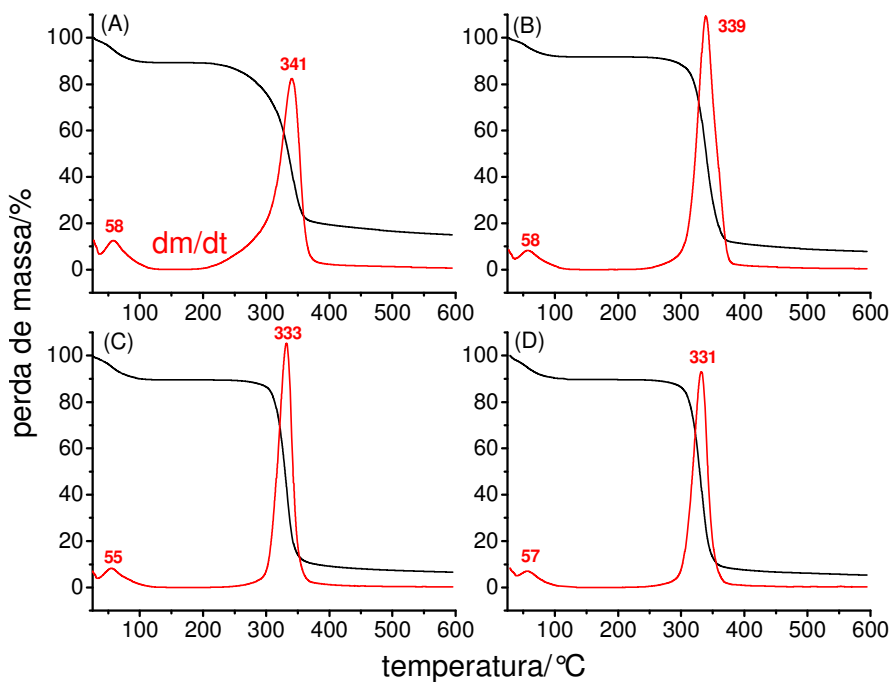


Figura 60. Curvas TG/DTG para as amostras de MCC obtidas com HCl nos tempo de hidrólise de 30 (A), 60 (B), 90 (C) e 120 minutos (D).

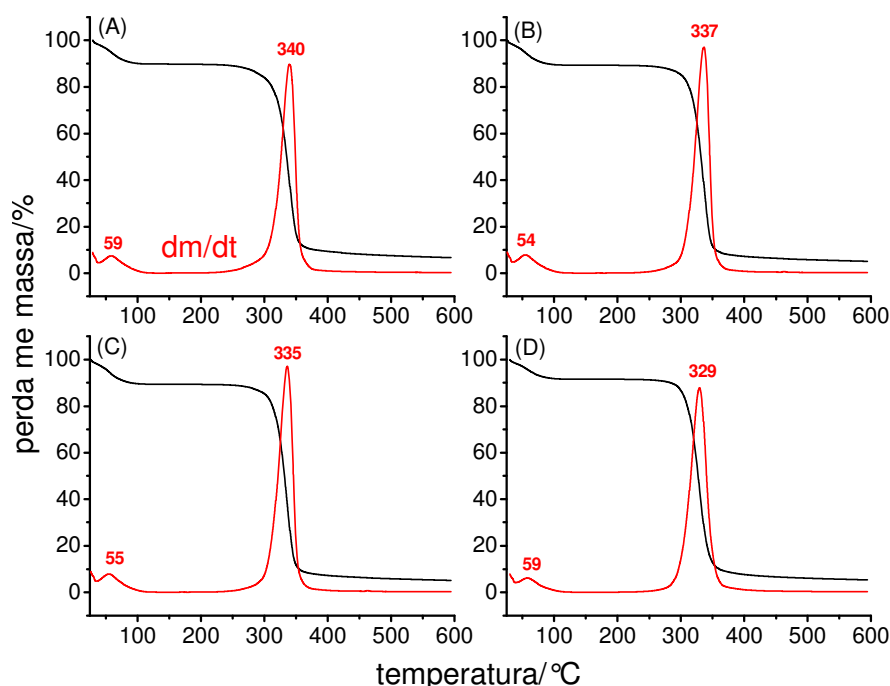


Figura 61. Curvas TG/DTG para as amostras de MCC obtidas com HNO_3 nos tempo de hidrólise de 30 (A), 60 (B), 90 (C) e 120 minutos (D).

A tabela 5 apresenta de forma organizada os dados obtidos a partir dessas curvas.

Tabela 5. Dados da TG obtidos para as amostras de CB e MCC.

Amostras	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura máxima do estágio de degradação (°C)
CB	278	362
MCC Avicel®	255	360
MCC H_2SO_4 30 min	187	329
MCC H_2SO_4 60 min	198	316
MCC H_2SO_4 90 min	237	295
MCC H_2SO_4 120 min	228	283
MCC HCl 30 min	257	341
MCC HCl 60 min	253	339
MCC HCl 90 min	254	333
MCC HCl 120 min	257	331
MCC HNO_3 30 min	259	340
MCC HNO_3 60 min	255	337
MCC HNO_3 90 min	259	335
MCC HNO_3 120 min	257	329

As curvas TG para todas as amostras mostraram duas etapas de perda de massa na faixa de temperatura de 25 - 600 °C. O primeiro estágio ocorre para todas as amostras em uma faixa de temperatura de 25 - 100 °C. Este processo é atribuído à eliminação de água. Para a CB (Fig. 59 A) entre 278 e 392 °C observa-se perda de massa devido a processos de

degradação da celulose, como despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas, seguidas pela formação de resíduos de carbono. O mesmo evento é observado para as amostras de MCC preparadas a partir da CB. Para as amostras de MCC preparadas utilizando H_2SO_4 observamos uma redução na temperatura de decomposição comparadas a MCC preparadas utilizando HCl e HNO_3 , MCC comercial e CB. Esta diferença pode ser atribuída a vários aspectos, tais como a diferença entre as fontes de celulose utilizadas, considerando o uso de celulose bacteriana e fibras vegetais (Avicel = fibras vegetais) e as diferenças no processo de fabricação, uma vez que as etapas do processo de fabricação da MCC comercial não são todas conhecidas.

Roman et. al., 2004²¹⁶ mostrou que para amostras hidrolisadas com ácido sulfúrico, o aumento da concentração dos íons sulfato leva a diminuição da temperatura de degradação da celulose preparada, o que pode ser observado para as amostras de MCC preparadas em H_2SO_4 neste trabalho. Com o aumento do tempo de hidrólise é evidente o aumento de concentração de íons sulfato pois a temperatura máxima de degradação foi de 329 °C (30 min) a 283 °C (120 min). A presença desses íons pode influenciar a estabilidade térmica de maneiras diferentes, de acordo com a porosidade da estrutura e da capacidade de absorver água e promover o inchamento da celulose. As amostras preparadas a partir dos ácidos HCl e HNO_3 apresentaram uma diminuição na temperatura de degradação bem menos acentuada do que a amostra preparada em H_2SO_4 , sendo as curvas TG/DTG muito semelhantes a da CB. Esta pequena diminuição na temperatura de degradação pode estar relacionada com o inchamento da celulose e a consequente mudança na cristalinidade da mesma, o que acarreta uma mudança na estabilidade térmica das amostras.

Observando-se as curvas TG/DTG das amostras de MCC em H_2SO_4 podemos observar que o termograma TGA é diferente dos apresentados para a CB, MCC HCl e MCC HNO_3 , que são similares. Estes aspectos são um indicativo da presença de uma estrutura heterogênea, na MCC H_2SO_4 o que poderia levar a produção de frações do material com cristalinidades e grau de polimerização diferente. Neste caso, a estabilidade térmica da MCC também depende da heterogeneidade da amostra produzida. Este fato não é incomum desde que a hidrólise ácida aconteça na fase heterogênea. A existência de heterogeneidade pode gerar frações do material com maior ou menor resistência a hidrólise, que neste caso, a fração do material menos resistente à hidrólise é responsável pela diminuição da estabilidade térmica. O tempo de hidrólise é um dos parâmetros essenciais na redução da heterogeneidade das amostras produzidas.

3.1.3. Carboximetilcelulose

A figura 62 mostra de forma esquemática a preparação da CMC a partir da CB, em meio alcalino. A alcalinização da celulose tem como objetivo potencializar o caráter nucleófilo das hidroxilas (OH), para o ataque ao carbono eletrofílico do agente esterificante, o ácido monocloroacético ou seu sal de sódio monocloroacetato de sódio. Durante o processo de mercerização, a morfologia da fibra é alterada, assim como a conformação das cadeias. A interação com hidróxido de sódio faz com que as cadeias do polissacarídeo sofram um rearranjo e, como consequência, a porção de material amorfo aumenta em relação à porção cristalina. Esse aumento da porção amorfa torna as hidroxilas da celulose mais acessíveis aos reagentes da síntese.

As sínteses aplicadas na preparação de CMC a partir da celulose bacteriana foram apresentadas no diagrama da figura 32. A tabela 6 apresenta um resumo destas amostras preparadas bem como os resultados de GS e cristalinidade. As amostras de CB hidrolisadas apresentaram uma diminuição do GP, passando de 2800 para aproximadamente 1100 AGU.

Para se entender esta tabela, o termo CMC1 refere-se a CMC produzida usando-se ácido monocloroacético como agente carboximetilante, e, CMC2 usando-se monocloroacetato de sódio, sendo ainda que, “I” se refere ao uso de isopropanol como solvente e “E” o uso de etanol. Foi testado o etanol no lugar do isopropanol, por ser um produto muito mais abundante e acessível economicamente, e também foi testado o monocloroacetato de sódio ao invés do ácido monocloroacético. Estas modificações visaram estudar a solubilidade em água da CMC e uma eventual diminuição no custo de produção do derivado.

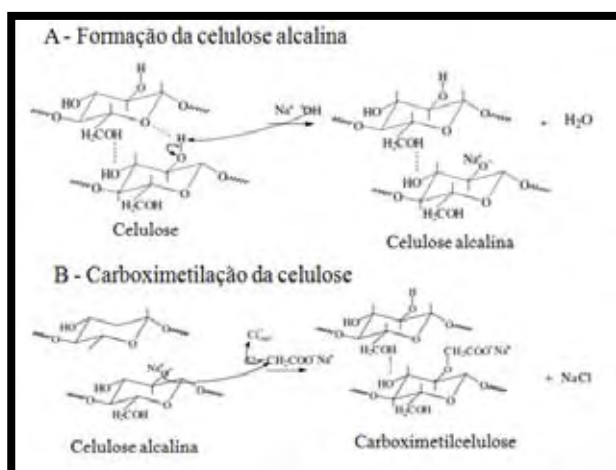


Figura 62. Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose.

A reação de derivatização da CB produzindo a carboximetilcelulose (CMC) proporciona o aparecimento da banda de carbonila (C=O) do grupo carboximetil no espectro FTIR, sendo um forte indício da formação do produto desejado.

Na síntese da CMC ocorre a introdução do grupo $-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ na estrutura da celulose. Esse grupo possui uma ligação carbonila que absorve intensamente em torno de 1600 cm^{-1} que é devido à deformação axial assimétrica da ligação C=do íon carboxilato COO^- . Basicamente, essa banda diferencia o espectro da celulose com o da CMC. A banda larga na região de 3450 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação OH, na região entre 1100 a 1170 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo C-O e na região de 2900 cm^{-1} à banda relativa ao estiramento assimétrico da ligação C-H (Figura 63). Em 1420 cm^{-1} também é dividido ao íon carboxilato.

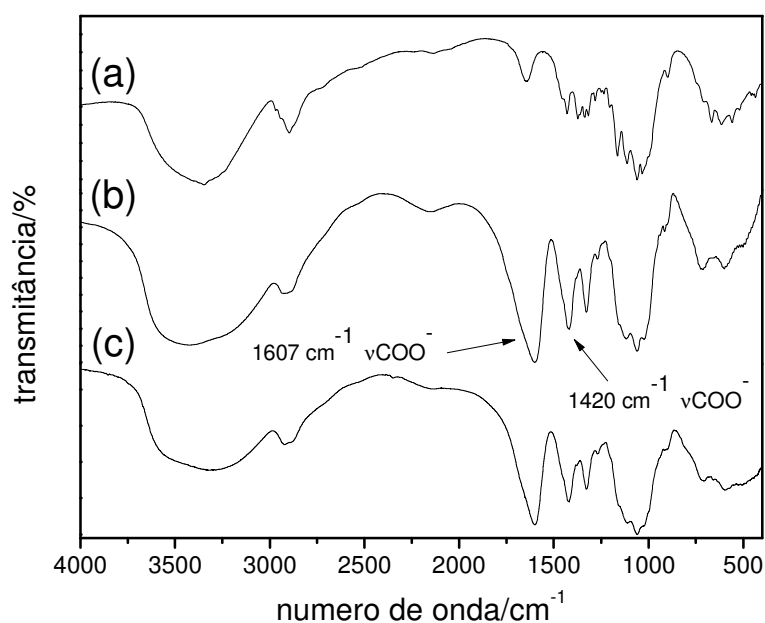


Figura 63. Espectros FTIR da celulose bacteriana (a), CMC1 I04 (b) e CMC comercial (c).

A figura mostra os espectros obtidos para celulose bacteriana, CMC comercial (ACROS ORGANICS) e da CMC produzida a partir da CB usando como solvente o isopropanol e como agente carboximetilante o ácido monocloroacético durante 5,0 h de reação (CMC1 I04).

Todas as amostras de CMC sintetizadas apresentaram um espectro de FTIR semelhante aos apresentados na Figura 63, independente do grau de substituição.

As CMC produzidas a partir celulose bacteriana apresentaram diferentes valores de GS, determinados por titulação complexiométrica (TC), entre 0,1 a 0,72, sendo que os valores

reportados para a CMC comercial (de fonte vegetal) estão entre 0,5 e 1,4²¹⁸. Os valores obtidos por essa metodologia foram comparados com os valores determinados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C). Os resultados se encontram na Tabela 6, como já detalhado na seção 2.1.5 (A.3).

Na titulação complexiométrica, a medida é baseada na formação de um complexo polieletrólito insolúvel em água e sua abrupta sedimentação (floculação), após a adição de polieletrólito catiônico em concentração acima da razão estequiométrica²⁰⁵⁻²⁰⁶. No cálculo utilizando o espectro de RMN ¹³C utiliza-se a razão da área do carbono 8 (C8) / área do carbono 1 (C1) (Figura 64) de acordo com Heinze et al. 2005²⁰⁷.

Analizando estes dados, é possível notar que os valores de GS obtidos para as amostras de CMC sintetizadas usando álcool isopropílico como solvente estão na faixa de 0,5 a 0,7, enquanto que para as amostras que usaram o etanol como solvente esta faixa ficou entre 0,1 a 0,35. Outro fato que pode ser observado é que as amostras de celulose bacteriana que não foram hidrolisadas foram uma melhor fonte para a síntese de CMC. Este fato pode ser explicado levando-se em conta que o ataque ácido ocorre preferencialmente na parte amorfa da celulose, fazendo com que a cristalinidade aumente na celulose hidrolisada, fato que pode estar diminuindo a acessibilidade dos grupos OH da celulose.

Para avaliar os métodos empregados para o cálculo do GS foi realizado o mesmo procedimento para uma amostra de CMC comercial com GS conhecido (0,7). Com estes resultados podemos dizer que tanto a TC quanto o RMN ¹³C se mostraram métodos eficientes para o cálculo do GS da carboximetilcelulose sintetizada a partir da CB.

As amostras de celulose e seus respectivos derivados (CMC) foram caracterizados através da análise de RMN ¹³C (Figura 64). A figura 35 apresenta a estrutura da unidade da celulose/CMC com a denominação dos diferentes tipos de carbono.

A reação de carboximetilação da celulose não altera significativamente o espectro de RMN ¹³C. Estes dados podem ser mais bem visualizados analisando-se os valores dos deslocamentos químicos para a CB e CMC que são mostrados na tabela 7.

Os deslocamentos químicos relativos aos carbonos C2-C6 da CMC²¹⁹ e da CB são bastante parecidos. A principal diferença é devida ao aparecimento do pico relativo ao carbono do grupo carbonila (C8) em 175-180 ppm, que confirma a formação da carboximetil celulose. Analisando o espectro da amostra de CMC preparada utilizando o etanol como solvente podemos observar que o mesmo se assemelha ainda mais com o da CB a não ser pelo aparecimento do pico da carbonila em 175-180 ppm mostrando mais uma vez que o GS

obtido para esta reação foi bem menor comparado às amostras preparadas em meio contendo álcool isopropílico.

Tabela 6. Dados referentes ao GS (por titulação complexiométrica com cloreto de dimetildialilamônio e também por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13) e índice de cristalinidade (ICr) das amostras de CMC preparadas.

Amostra	CB Hidrolisada	Tempo de reação (h)	GS Químico	GS RMN ¹³ C	Índice de Cristalinidade (ICr/%)
CMC1 I01	SIM	3,5	0,58 ± 0,02	0,53	Perfil Amorfo
CMC1 I02	SIM	5,0	0,58 ± 0,02	0,51	Perfil Amorfo
CMC1 I03	NÃO	3,5	0,69 ± 0,01	0,66	Perfil Amorfo
CMC1 I04	NÃO	5,0	0,72 ± 0,04	0,73	Perfil Amorfo
CMC1 E01	SIM	3,5	0,10 ± 0,01	0,14	72
CMC1 E02	SIM	5,0	0,11 ± 0,01	0,14	67
CMC1 E03	NÃO	3,5	0,12 ± 0,01	0,18	69
CMC1 E04	NÃO	5,0	0,20 ± 0,01	0,19	81
CMC2 I01	SIM	3,5	0,48 ± 0,01	0,51	Perfil Amorfo
CMC2 I02	SIM	5,0	0,58 ± 0,02	0,59	Perfil Amorfo
CMC2 I03	NÃO	3,5	0,58 ± 0,01	0,57	Perfil Amorfo
CMC2 I04	NÃO	5,0	0,65 ± 0,01	0,58	Perfil Amorfo
CMC2 E01	SIM	3,5	0,29 ± 0,02	0,24	53
CMC2 E02	SIM	5,0	0,34 ± 0,01	0,28	51
CMC2 E03	NÃO	3,5	0,31 ± 0,03	0,30	47
CMC2 E04	NÃO	5,0	0,29 ± 0,01	0,33	45
CMC COM	-	-	0,68 ± 0,04	0,69	Amorfo
CB	SIM	-	-	-	78
CB	NÃO	-	-	-	76

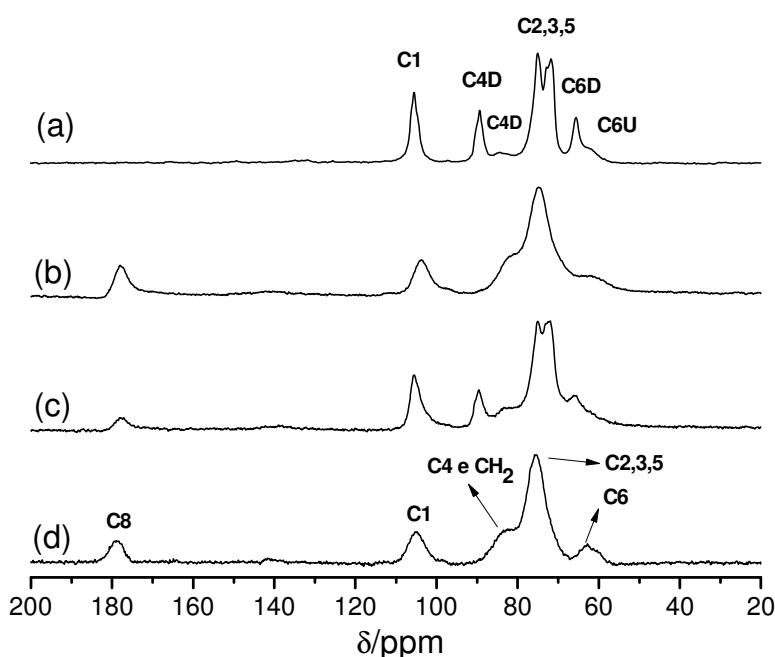


Figura 64. Espectro CP/MAS RMN ¹³C para as amostras de CB (a), CMC1 I04 (b), CMC1 E04 (c) e CMC comercial.

Tabela 7. Deslocamentos químicos para a CB e CMC.

Carbono	δ/ppm	
	Celulose	CMC
C1	105	103-105
C2	70-80	70-80
C3	70-80	70-80
C4	84-89	81-83
C5	70-80	70-80
C6	63-66	63-65
C7	-	81-83
C8	-	178

As mudanças estruturais na celulose nas diversas condições de síntese empregadas podem ser observadas através da avaliação das curvas DRX. Algumas das amostras são apresentadas na Figura 65. Para uma melhor visualização foram escolhidas amostras representativas para a avaliação dos difratogramas obtidos.

Estes resultados de DRX nos permitem analisar as mudanças na cristalinidade após a síntese da CMC. A estrutura molecular da celulose, com suas extensas redes de ligações de hidrogênio, conferem à celulose muitas estruturas e morfologias parcialmente cristalinas, como discutidas anteriormente.

Analisando estes resultados, observa-se que a CMC sintetizada usando-se o álcool isopropanol como solvente (maiores GS) apresentaram um caráter amorfo de difração, apresentando um pico largo com um sinal máximo em $22,5^\circ$ dentro da região estudada. Como já discutido anteriormente, este máximo está presente em todos os polímeros e corresponde ao halo de Van der Waals.

Observa-se também que a CMC sintetizada em meio contendo etanol apresenta um perfil de difração semelhante ao observado para a CB, apresentado dois picos de difração em 15° e $22,5^\circ$.

Analisando-se o índice de cristalinidade das amostras de celulose bacteriana utilizadas (tabela 6) na síntese da CMC (CB hidrolisada e não hidrolisada) nos mostra que o ataque ácido à celulose durante a hidrólise com ácido sulfúrico ataca preferencialmente a parte amorfa da celulose, fazendo com a mesma tenha um ligeiro aumento em sua cristalinidade. Isso nos permite entender o motivo de se obter um maior valor de GS utilizando-se a celulose

sem ser hidrolisada, uma vez que, os grupos OH da parte amorfa são mais acessíveis a uma determinada reação do que os da parte cristalina.

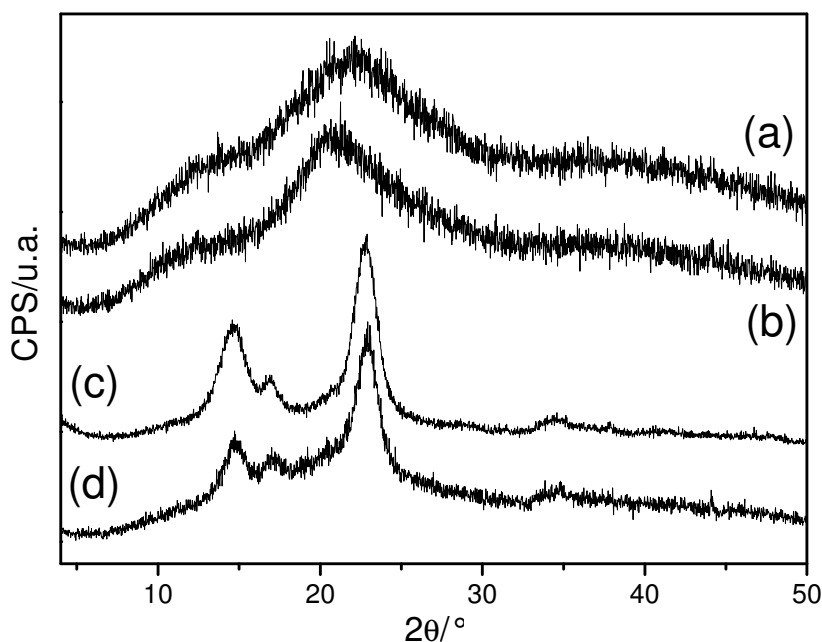


Figura 65. Padrões de difração de raios X para as amostras de CMC sintetizadas a partir da celulose bacteriana. CMC1 I04 (a), CMC2 I04 (b), CMC1 E04 (c) e CMC2 E04 (d).

Na figura 66 são apresentas as curvas de TG de todas as amostras de CMC sintetizadas.

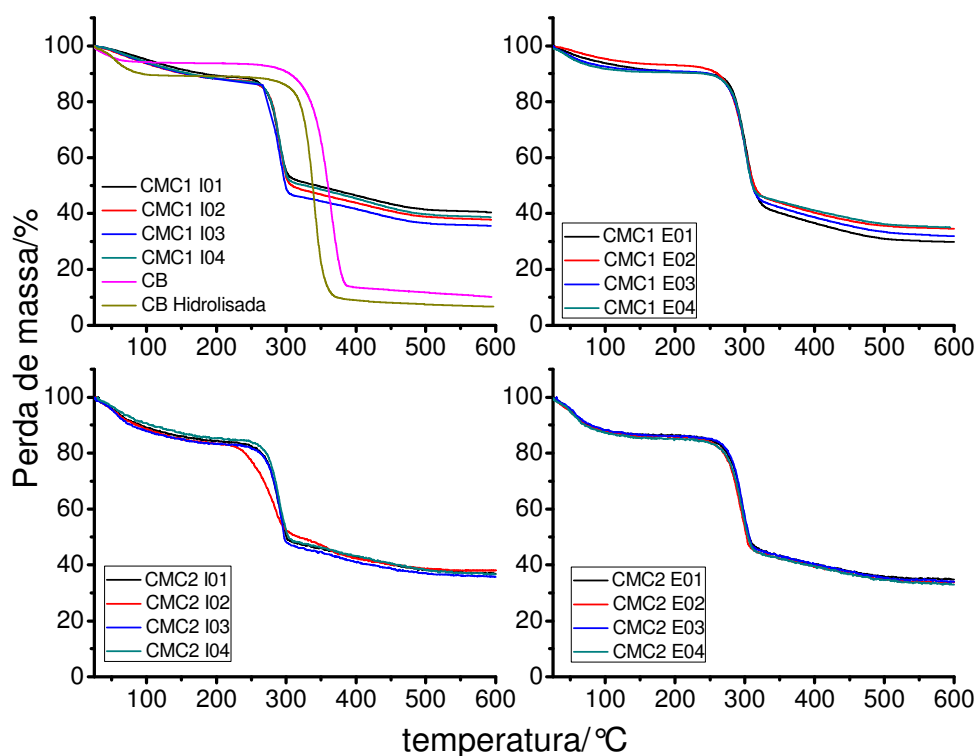


Figura 66. Curvas TGA para as amostras de CMC sintetizadas.

Todas as amostras analisadas apresentaram uma perda de massa na faixa de 10 a 15 %, até a temperatura de 150 °C, devido à perda de água que se encontra no polímero. Em temperatura entre 220 – 330 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 60 % devido a processos de degradação da CMC, como despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas, seguidas pela formação de resíduos de carbono. A celulose bacteriana hidrolisada apresentou o mesmo perfil da decomposição da CB não hidrolisada, a qual já foi discutida nas seções anteriores. O fato das amostras de CMC não se degradarem completamente (apresentam resíduos na faixa de 30-40%) confirma a formação de derivados carboximetilados da celulose, uma vez que resíduos como o de sódio (Na_2O) não são degradados a essa temperatura. Observa-se também que a temperatura de início de decomposição é maior para a celulose (280 °C) do que para as amostras de CMC (220 °C), indicando que a modificação química altera a estabilidade térmica do material.

As amostras de CMC preparadas foram testadas quanto a sua solubilidade em água. Foram preparadas soluções 1 % (m/v) pesando-se 0,1 g de CMC e solubilizando-as em 10 mL de água destilada. Foi observado que as amostras que possuem GS superiores a 0,5 apresentaram 100 % de solubilidade em água a frio. As amostras com GS entre 0,3 e 0,5 apresentaram uma boa solubilidade (80-85 %) mais era possível visualizar partículas de celulose que não reagiram na solução. As amostras com GS menor do que 0,3 apresentaram uma solubilidade relativamente pequena quando comparadas às outras amostras, ficando em torno de 40 - 50 % nas condições estudadas.

A preparação de filmes de polímeros que utilizam um solvente tão comum como a água, como filmes de CMC, são materiais muito promissores para a utilização em diversas aplicações como sensores fotocrômicos, fotoluminescentes e ainda utilizados como substratos para dispositivos flexíveis como os OLEDs, sendo eles transparentes, leves, flexíveis e robustos.

Neste contexto, foram preparados filmes de todas as amostras de CMC sintetizadas, a partir de soluções aquosas de CMC com concentração de 2 % (m/v). Essa solução (10 mL) foi colocada em placas circulares de poliestireno de 30 mm de diâmetro e secas em estufa a 37 °C por 24 horas. A seguir são apresentadas as fotos dos filmes de CMC com maior transparência (Figura 67).

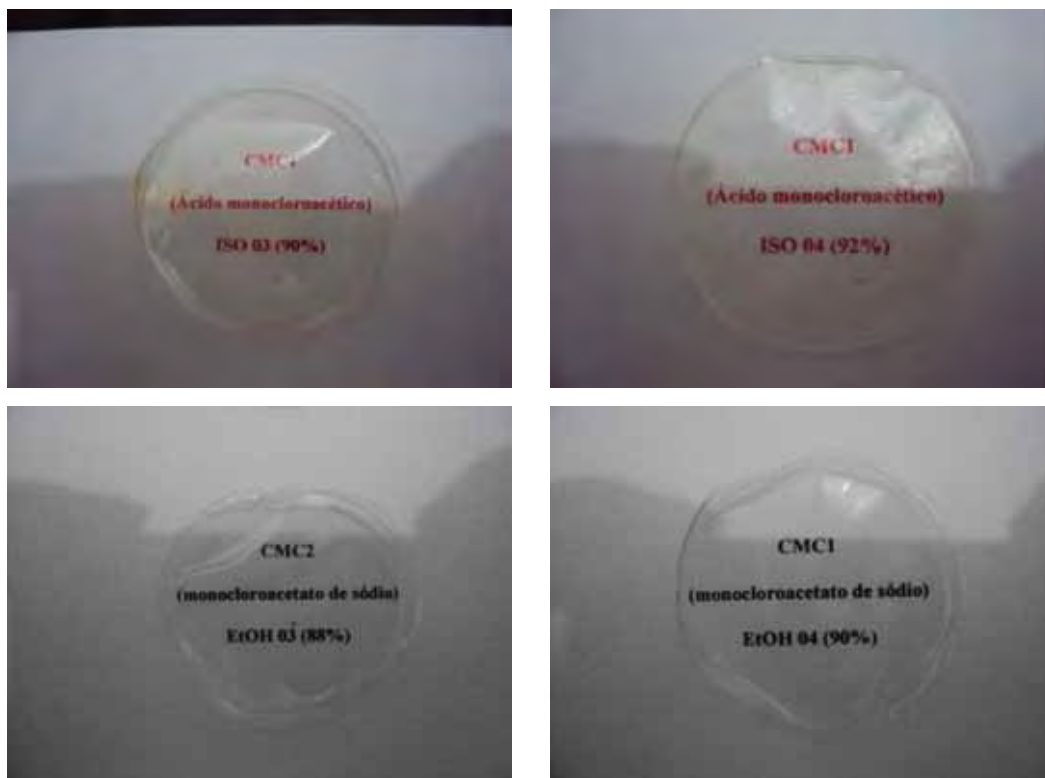


Figura 67. Filmes de CMC que apresentaram maior transparência e uniformidade.

Estes filmes foram submetidos à análise de transparência no visível em aparelho de UV-VIS Varian Cary 500, onde foi obtida a porcentagem de transmitância (T%) (Figura 68). Estes resultados mostraram que os filmes 2 % das amostras de CMC obtiveram valores T% entre 50 – 92 %, sendo que a amostra com maior valor de T%, aproximadamente 92 %, foi a CMC1 I04 (somente a partir de aproximadamente 600 nm).

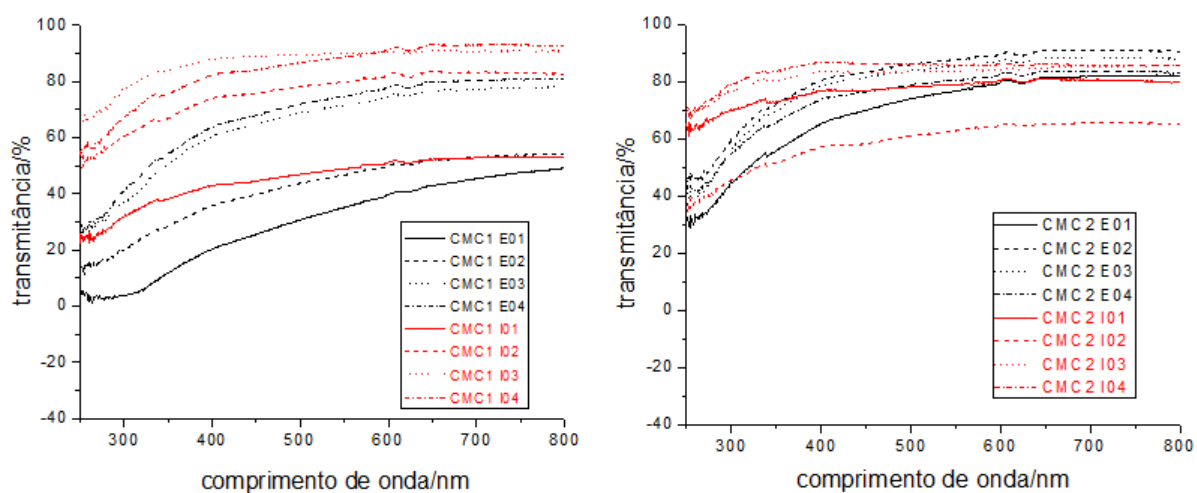


Figura 68. Espectro UV-VIS (transmitância) dos filmes de todas as amostras de CMC sintetizadas a partir da celulose bacteriana.

3.1.4. Metilcelulose

A síntese da metilcelulose ocorre via reação de Williamson ou síntese de éteres de Williamson. Essa reação foi desenvolvida por Alexander Williamson em 1850. Tipicamente, ela envolve a reação de um íon alcóxido com um haleto de alquila primário via uma reação S_N2 ²²⁰⁻²²¹.

Como a reação de eterificação da celulose acontece via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), a velocidade da reação é influenciada tanto pelo nucleófilo (celulose) quanto pelo agente metilante (substrato).

O nucleófilo pode ser uma espécie carregada ou uma espécie neutra, desde que possua um par de elétrons livre. Como discutido anteriormente, a celulose possui uma estrutura com um grande número de grupos hidroxilas que são análogos aos alcoóis simples que sofrem reação de substituição. Porém devido ao arranjo molecular desses grupos, a celulose não apresenta reatividade suficiente para reações de eterificação na ausência de catalisadores ácidos ou básicos.

O hidróxido de sódio pode ser utilizado nas reações de eterificação como catalisador. O hidróxido de sódio atua como uma base de Lewis removendo um próton ácido da celulose, originando um grupo alcóxido e possibilitando que a reação aconteça com melhor eficiência via mecanismos de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). No entanto, nas reações catalisadas em meio alcalino há reações secundárias de hidrólise, resultante da competição entre o grupo hidroxila da água e do ânion proveniente da celulose, pelo grupo eletrofílico. Assim sendo, a introdução de grupos com uma nucleofilicidade superior aos alcoóis surge como método potencial na modificação química da celulose²²⁰⁻²²¹.

Nesse sentido, a primeira etapa do processo de metilação para as duas rotas de síntese utilizada nesse trabalho é a mercerização, que corresponde à formação do álcali-celulose. No processo de mercerização utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio a 50 % m/v. Este processo foi explicado no item 3.1.3 e a figura 62 A (página 111) demonstra a reação ocorrida no processo.

Como detalhado na seção 2.1.4. a metilação foi realizada utilizando-se dois procedimentos distintos. No primeiro foi utilizado como agente metilante o reagente dimetilsulfato (DMS) utilizando dois tempos de reação (3 e 5 horas), lembrando-se que a cada uma hora de reação era realizada uma filtragem no sistema adicionando-se os reagentes novamente, processo este realizado para aumentar a eficiência da reação. No segundo foi utilizado como agente metilante o reagente iodeto de metila (iodometano). Neste sistema o

tempo de reação foi de 44 horas, lembrando que após 22 horas o sistema foi filtrado e foi realizado o mesmo procedimento mais uma vez, deixando o sistema em reação por novas 22 horas. Procedimento este realizado para se obter um material com um GS mais elevado.

Após o processo de mercerização (tratamento com hidróxido de sódio), a síntese da metilcelulose foi realizada utilizando-se os dois agentes metilantes. Nesse caso, o iodometano e o dimetilsulfato são os substratos. Como o estado de transição de uma reação S_N2 envolve a formação parcial de uma ligação química entre o nucleófilo e o átomo de carbono do agente metilante, podemos inferir que um substrato volumoso, impedido estericamente, dificulta a aproximação do nucleófilo, tornando mais difícil a ligação química²²⁰⁻²²¹. Nesse sentido, é de se esperar que o iodometano seja um melhor substrato do que o dimetilsulfato quando levamos em consideração apenas o impedimento estérico, pois o dimetilsulfato possui maior impedimento estérico por ser uma molécula mais volumosa.

Outro aspecto importante a ser considerando nas reações S_N2 é a natureza do grupo de saída. Os grupos de saída nas reações S_N2 saem com uma carga negativa e, por isso, os melhores grupos de saída são aqueles que estabilizam melhor essa carga. Uma vez que a estabilidade de um ânion é inversamente proporcional à sua basicidade, os melhores grupos de saída são as bases mais fracas, ou seja, bases provenientes de ácidos fortes.

Podemos entender melhor porque os ânions estáveis são bons grupos de saída analisando o estado de transição. No estado de transição de uma reação S_N2 , a carga é distribuída sobre o nucleófilo e o grupo de saída. Assim, quando o grupo de saída é capaz de estabilizar melhor a carga negativa, menor a energia do estado de transição e, conseqüentemente, a reação é mais rápida²²⁰⁻²²¹. A figura 69 representa o estado de transição ocorrido nas reações S_N2 .

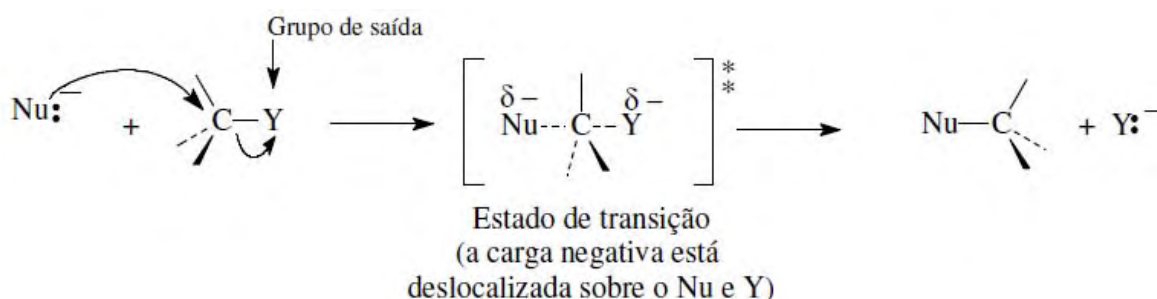


Figura 69. Esquema representando o ataque do nucleófilo ao substrato [retirado de²²²].

Em ambos os casos, na síntese com iodometano e dimetilsulfato, os grupos de saída são estáveis. Na síntese utilizando o dimetilsulfato, o grupo de saída é o íon sulfonato (-

O_3SCH_3) que se estabiliza por ressonância. A estabilidade do íon iodeto pode ser explicada porque ele é uma base fraca, ou seja, proveniente de um ácido forte (ácido iodídrico), e o ânion volumoso acomoda bem a carga negativa.

O solvente utilizado na síntese é outra variável que também afeta a velocidade das reações que ocorrem por mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2$. Geralmente, solventes apróticos, que não possuem grupos ($-\text{OH}$) ou ($\text{N}-\text{H}$), são os mais indicados. Os solventes próticos, como metanol e etanol, diminuem a velocidade da reação $\text{S}_{\text{N}}2$ porque solvatam o nucleófilo. As moléculas do solvente formam ligações do tipo íon-dipolo com o nucleófilo, diminuindo, dessa forma, sua reatividade²²⁰⁻²²¹.

Portanto, os solventes próticos diminuem a velocidade das reações $\text{S}_{\text{N}}2$, pois diminuem a energia do estado fundamental do nucleófilo. Já os solventes apróticos polares aumentam as velocidades das reações, pois aumentam a energia do estado fundamental do nucleófilo. O efeito do solvente pode explicar a velocidade das reações com dimetilsulfato e iodometano. A reação com dimetilsulfato é finalizada em 3 e 5 horas, enquanto a reação com iodometano necessita de 44 horas para ser finalizada, já que a primeira utiliza acetona (solvente aprótico) como solvente e a segunda utiliza isopropanol (solvente prótico)²²⁰⁻²²¹. A figura 70 demonstra o mecanismo proposto para a reação de metilação com dimetilsulfato (DMS).

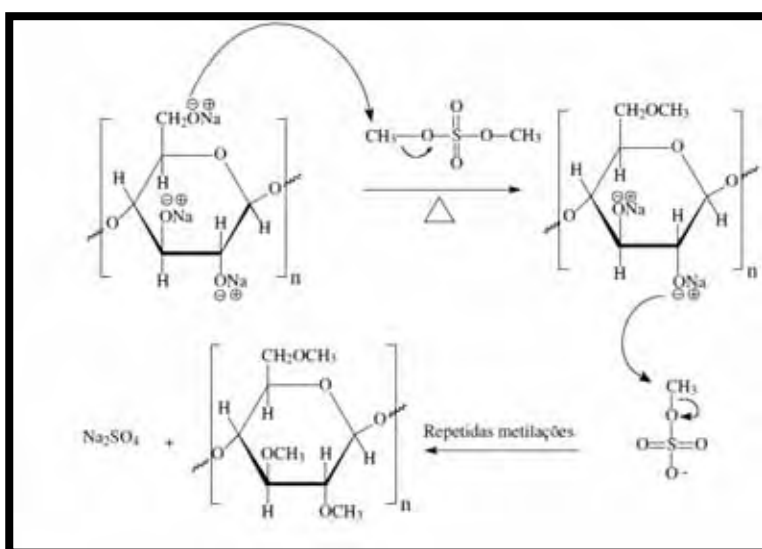


Figura 70. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação da celulose com dimetilsulfato (DMS) [adaptada de²²²].

Podemos notar pela figura, o ataque do nucleófilo (álcali-celulose) ao substrato e, como consequência a formação, do éter (metilcelulose) e o grupo de saída (o íon sulfonato).

A figura 71 é demonstrado o mecanismo para a metilação com iodometano.

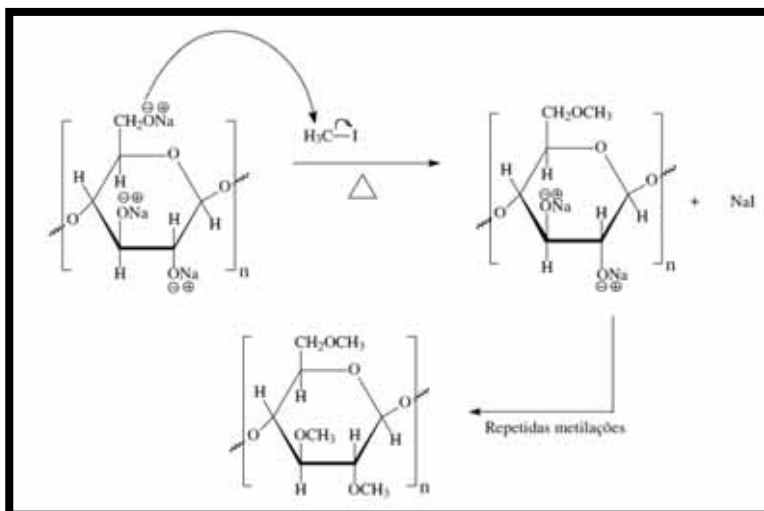


Figura 71. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação com iodometano [adaptada de²²²].

Da mesma forma que no caso anterior, o nucleófilo (álcali-celulose) ataca o substrato (o iodometano), com a formação da metilcelulose e a liberação do iodo.

A eficiência dos processos de metilação utilizando DMS e iodometano pode ser verificada comparando-se os resultados de GS e os espectros de infravermelho da celulose bacteriana (CB) e para as amostras de metilcelulose produzidas com dimetilsulfato (MC3h e MC5h) e com iodometano (MCI).

Em trabalhos recentes, têm sido produzido MC utilizando DMS usando-se celulose de bagaço de cana-de-açúcar nos tempos de 3 h de reação¹¹⁰ e em 5 h de reação¹¹¹ nas mesmas condições realizadas neste trabalho, apresentando um grau de substituição de $1,40 \pm 0,07$ e $1,89 \pm 0,04$, respectivamente. Em 2011, em sua tese de doutorado Sebastião Francelino da Cruz²²², estudando a celulose proveniente do caroço de manga, obteve GS de 0,45 para amostras de MC produzidas utilizando iodometano após 44 h de reação.

Neste trabalho, MC produzida em DMS usando-se 3 h de reação (MC3h) apresentou um GS de $2,26 \pm 0,13$, e a amostra preparada usando-se 5 h de reação (MC5h) apresentou um GS de $2,33 \pm 0,05$, valores mais elevados do que os obtidos usando-se a celulose de bagaço de cana-de-açúcar. Estes resultados mostram não serem necessários tempos elevados (5 h de reação) para se alcançar valores de GS elevados. Um aspecto que pode explicar este aumento do GS é o elevado grau de pureza da CB, livre de lignina e hemiceluloses em comparação com a celulose de bagaço de cana. A amostra de MC produzida utilizando iodometano apresentaram um GS de $0,56 \pm 0,03$ para a amostra preparada utilizando 44 h de reação.

A funcionalidade dos processos de metilação usando DMS a 3 e 5 h pode ser observada comparando os espectros FTIR da CB e das amostras de MC (Figura 72).

Os espectros foram normalizados em 1110 cm^{-1} , banda essa atribuída ao estiramento C-O-C pertencente ao anel de anidroglicose. A principal diferença entre as amostras de MC e CB é a redução na intensidade e modificação do perfil da banda em 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento dos grupos OH da celulose, que são parcialmente substituídos por grupos metila durante a reação de metilação, e também o aumento da intensidade da banda em torno de 2900 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento C-H¹¹⁰.

Os espectros de MC usualmente apresentam bandas em 1460, 1380, 1320 e 950 cm^{-1} atribuída ao estiramento CH de grupos CH_2 e CH_3 , mais facilmente identificados no espectro de MC5h da Figura 72 C. A presença de uma banda intensa em torno de 1100 cm^{-1} indica a presença de ligações C-O-C característica de éteres de celulose.

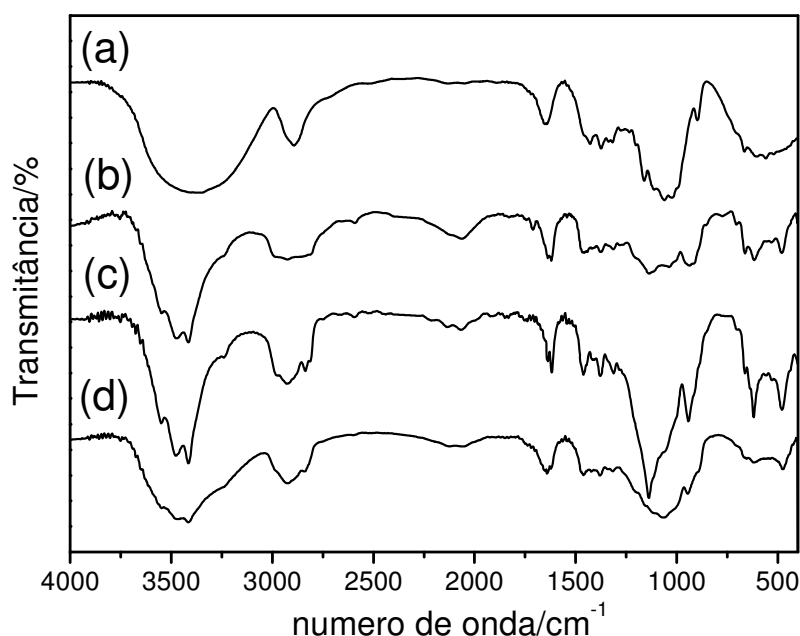


Figura 72. Espectro FTIR da CB (a), MC3h (b), MC5h (c) e MCI (d).

No entanto, comparando-se os espectros da celulose bacteriana (CB) e os espectros das três amostras de metilcelulose (MC3h, MC5h e MCI), verifica-se uma relação maior entre as intensidades das bandas C-H e O-H para as amostras preparadas utilizando DMS. Essas evidências podem ser confirmadas quantitativamente determinando-se a razão entre as bandas C-H (em torno de 2920 cm^{-1}) e O-H (em torno de 3500 cm^{-1}). Para isso, os espectros foram normalizados em relação à banda em 1110 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento da ligação C-O-C de um anel anidroglicosídico. Para a CB a razão (C-H)/(O-H) foi 0,28, enquanto que para as amostras de metilcelulose MC3h e MC5h foram de 0,87 e 0,95, respectivamente, o que

confirma que o grau de substituição de grupos metila nas amostras em DMS foi maior que na amostra MCI onde esta razão foi de 0,38.

Portanto, apesar de se utilizar um tempo maior na síntese com iodometano, a metilação é mais efetiva com DMS.

Como já discutido, os polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos ou minerais. Partindo desse princípio, a técnica de raios-X se torna uma ferramenta de grande importância na caracterização de polímeros. A técnica permite realizar estudos estruturais em polímeros, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina²²³. Com objetivo de se identificar as mudanças na estrutura cristalina, as amostras de CB, de metilcelulose foram analisadas por difração de raios-X. A figura 73 apresenta os difratogramas de raios-X para a CB, MC3h, MC5h e MCI.

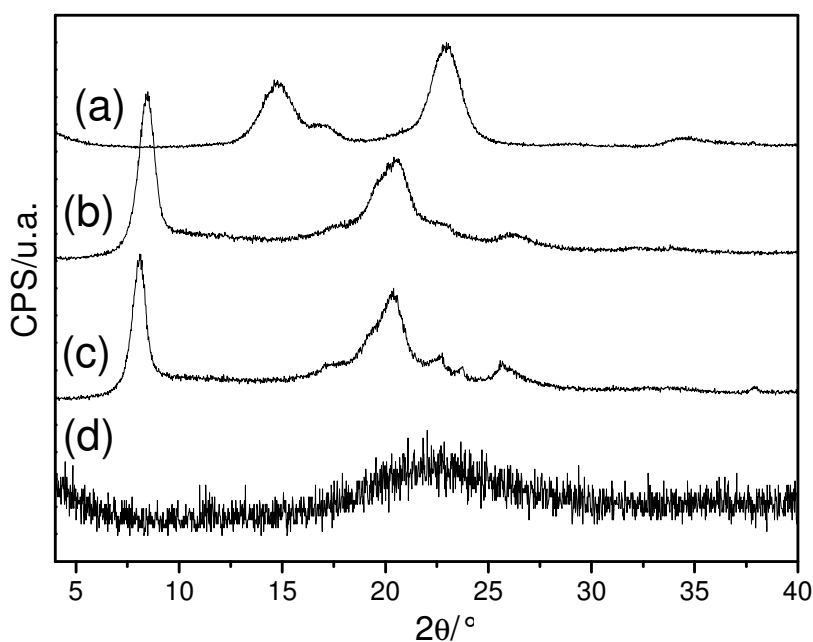


Figura 73. Padrões de difração de Raios-X para a CB (a), MC3h (b), MC5h (c) e MCI (D).

Observa-se que o pico característico em 8° que não está presente no difratograma obtido para CB e aparece para as amostras MC3h e MC5h. De acordo com Rodrigues Filho (2007)¹¹¹, o surgimento desse máximo é atribuído à modificação da celulose. A posição deste indica um aumento na distância interplanar em relação à celulose original devido à geração de desordem quando a celulose é modificada. A projeção dos grupos substituintes (grupos metila) ao longo do eixo está associada com um aumento na distância interfibrilar. Esse máximo em 8° não é evidente na MCI, demonstrando uma grande modificação na estrutura da CB (perfil amorfo).

O máximo em torno de 20° , que está presente na amostra MCI é chamado de Halo de Van der Waals. Esse máximo aparece em todos os polímeros e corresponde ao empacotamento das cadeias poliméricas devido às forças de Van der Waals²²⁴.

Os perfis de difração obtidos para as duas amostras de MC em DMS são muito semelhantes, indicando cristalinidades similares. A partir dos difratogramas de raios-X a porcentagem do índice de cristalinidade foi quantificada, apresentando valores de 71 e 68 % (valores calculados pela desconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo) para as amostras MC3h e MC5h respectivamente, enquanto que a CB apresentou um valor de 76 %. Este decréscimo na cristalinidade das amostras de MC em comparação com a CB é devido à mercerização realizada no processo de síntese, que leva a formação de celulose tipo II. A mercerização promove uma expansão das fibras celulósicas, aumentando a proporção de materiais menos ordenada e consequentemente reduzindo a porção cristalina. Já a amostra MCI apresentou um perfil amorfo, sendo possível identificar apenas o máximo em torno de 20° .

A cristalinidade influencia nas propriedades de solubilidade dos materiais produzidos. A MC produzida em DMS, por apresentar maior cristalinidade, em relação a MCI, apresenta uma menor solubilidade em água à temperatura ambiente, quando comparada a MCI, precisando passar por um ciclo de aquecimento e resfriamento para formar uma suspensão.

O comportamento térmico das amostras de celulose e metilcelulose foram estudados utilizando-se as técnicas de DSC e TGA.

A figura 74 apresenta os termogramas de DSC para as amostras de CB e metilcelulose produzidas com DMS e iodometano.

Pode-se observar que a endoterma de saída de água ocorre em temperaturas diferentes para as duas amostras (DMS e Iodometano). Para as amostras produzidas em DMS as temperaturas de perda de água são 73 e 62°C e as entalpias são $13,34$ e $11,07\text{ J/g}$ para MC3h e MC5h respectivamente, indicando que a interação entre as moléculas de água e esse polímero possui menor intensidade quando comparada à MCI, cuja temperatura de saída de água foi de $104,5^\circ\text{C}$ e a entalpia de $148,9\text{ J/g}$. Essa diferença de entalpia e temperatura de saída de água corrobora os valores de GS apresentados anteriormente e, também com os índices de cristalinidade, porque as regiões cristalinas são menos acessíveis a solventes do que as regiões amorfas e, provavelmente, a água está mais fracamente ligada às hidroxilas nessas regiões^{111,225}, que são em menor quantidade nas amostras MC3h e MC5h pois possuem maior GS.

Eventos endotérmicos são observados também em 262,31 e 253,74 °C para as amostras MC3h e MC5h respectivamente, que pode ser atribuída à fusão de regiões cristalinas da metilcelulose^{111,225}. É de se notar também que os valores de entalpia de fusão (35,5 para a MC3h e 28,15 J/g para a MC5h) são os maiores já registrados quando produzido de fontes alternativas²⁰⁵⁻²⁰⁷. Já o termograma para a amostra MCI não apresenta endoterma de fusão, sendo que este pico em aproximadamente 270 °C está relacionado a degradação do material. Esses resultados estão de acordo com o padrão mais cristalino para a MC utilizando DMS, apresentado nos difratogramas de raios-X.

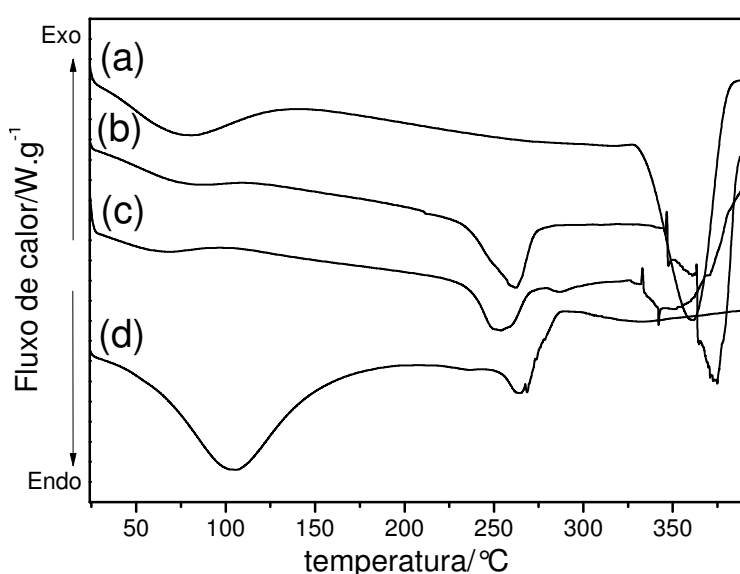


Figura 74. Curvas DSC para a celulose bacteriana (a), MC3h (b), MC5h (c) e MCI (d).

A estabilidade térmica e o padrão de decomposição dos polímeros foram estudados por meio da análise Termogravimétrica (TGA). A figura 75 apresenta os termogramas obtidos para as amostras de metilcelulose.

O termograma para a CB apresentou o padrão esperado, em dois estágios, que são comumente atribuídos à perda de água e à degradação da celulose.

Os termogramas apresentam um primeiro estágio de perda de massa correspondente à perda de água que se encontra ligada aos “sítios ligantes” da molécula de metilcelulose (grupos hidroxilas) e da CB. A perda de massa nesse estágio é de 6 % para a CB, 1,5 % para a MC3h, 1,0 % para a MC5h e de 10 % para a MCI, indicando menor quantidade de água absorvida para as amostras preparadas utilizando DMS. Essa diferença pode ser explicada em função da substituição de grupos OH por grupos -OCH₃ durante a reação de metilação que reduz o número de hidroxilas disponíveis para interagir com as moléculas de água.

De acordo com a literatura, a metilcelulose apresenta um único estágio de decomposição e a faixa de temperatura em que este fenômeno ocorre é de 324,7 a 415,0°C²⁰⁵⁻²⁰⁷. A presença da endoterma em torno de 260 °C no termograma de DSC das amostras MC5h e MC3h respectivamente, e o fato da decomposição da metilcelulose ocorrer entre 324,7 a 415,0°C confirma que a endoterma no DSC é principalmente de fusão. No entanto, esse fenômeno é acompanhado de degradação, como mostra os resultados da Figura 75. Já a amostra MCI não apresenta endoterma de fusão no DSC e sim sua degradação por volta de 280 °C, confirmando o padrão mais amorfo para essa amostra como demonstrado anteriormente pelos difratogramas de raios-X. Os dados sugerem que as MC produzidas a partir de DMS são mais estáveis termicamente do que a MCI, como observado nas curvas de TGA.

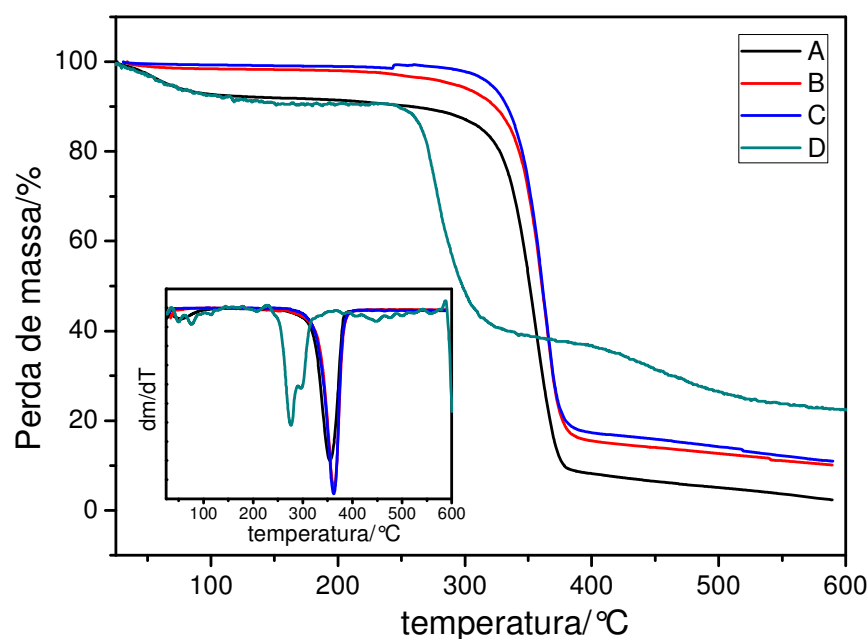


Figura 75. Termogramas TGA/DTG para as amostras de CB (A), MC3h (B), MC5h (C) e MCI (D).

As amostras de CB hidrolisada e metilceluloses foram caracterizadas através da análise de RMN de ^{13}C . A figura 76 apresenta a estrutura da unidade da celulose/MC com a denominação dos diferentes tipos de carbono.

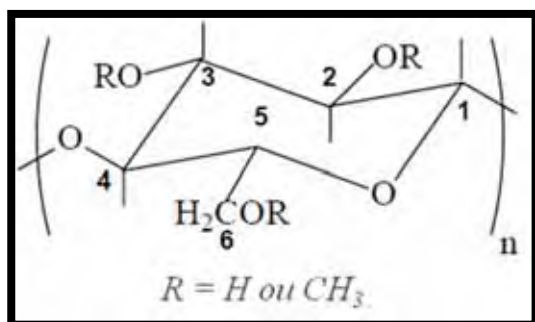


Figura 76. Denominação dos diferentes carbonos presentes na estrutura da CB e da MC.

A figura 77 mostra os espectros de RMN ^{13}C para as amostras de CB e MC. As linhas de ressonância para a celulose bacteriana já foram atribuídas no item 3.1.1. Em contraste com a CB, as amostras de metilcelulose têm quatro linhas de ressonância divididas em três faixas espectrais (105, 75-85 e 60 ppm), que podem ser distinguidas no espectro de RMN ^{13}C . Os sinais de carbono 1 (C1) para as amostras de MC aparecem na linha de ressonância homólogo a CB em 105 ppm. Os sinais dos carbonos 2, 3, 4, e 5 aparecem na região de pico duplo na faixa de 75 a 85 ppm. Em relação ao carbono 6 (C6), no entanto, se ele é substituído por um grupo metila, sua linha de ressonância se enquadra nesta faixa espectral (75 – 85 ppm), e, finalmente, os sinais dos carbonos 6 não substituídos e de todos os grupos metilas (CH_3) compõem a linha de ressonância em aproximadamente 60 ppm.

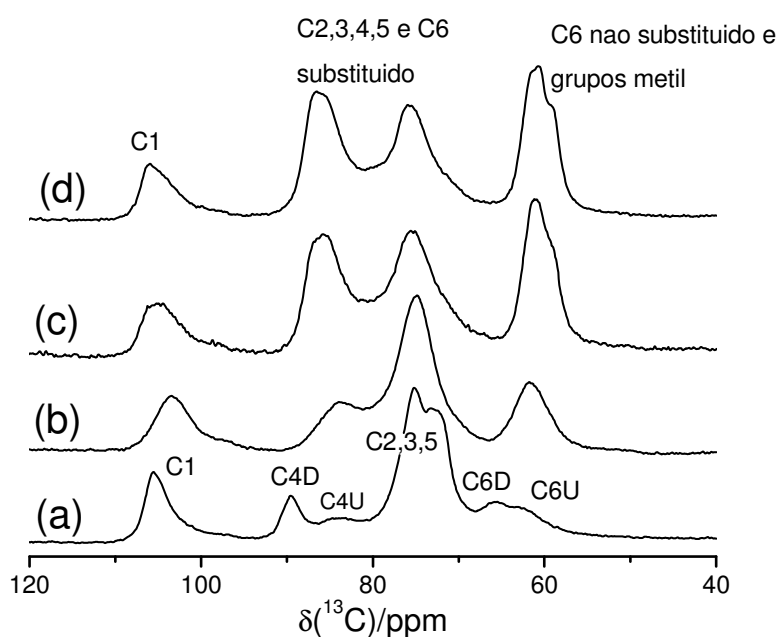


Figura 77. Espectro CP/MAS RMN ^{13}C para as amostras de celulose bacteriana (a), MCI (b), MC3h(c) e MC5h (d).

Como pode ser observado, a amostra MCI apresenta o mesmo perfil das amostras de MC produzidas em DMS, porém as regiões onde estão os carbonos substituídos e também a dos grupos metilas apresentam uma mudança na conformidade dos picos, que provavelmente se deve ao menor grau de substituição dessa amostra.

3.2. Caracterização do FOLED baseados em AC, CMC e CB

3.2.1. Otimização e caracterização dos filmes finos de ITO

Os filmes finos de ITO foram depositados sobre diferentes substratos: vidro, CB, AC e CMC. Eles foram analisados segundo suas propriedades elétricas e ópticas. Medidas de efeito Hall (número de portadores, mobilidade e resistividade) foram usadas para caracterizar os filmes eletricamente. A caracterização óptica foi feita através de espectros de transmissão e reflexão na região do ultravioleta visível. Durante o desenvolvimento de sua dissertação de Mestrado, Calil, V.²²⁶ otimizou as propriedades elétricas e ópticas do filme de ITO depositado sobre a membrana de CB. As combinações dos parâmetros de deposição que levaram aos melhores resultados incluem a deposição realizada a 80 W de potência de rf e a $26,7 \times 10^{-2}$ Pa (2,0 mtorr) de pressão de trabalho.

Com base nestes resultados, a otimização da deposição dos filmes finos de ITO foram realizadas baseando-se no valor de resistividade, variando-se a potência de rf e posteriormente a pressão de trabalho. Os resultados obtidos estão agrupados na tabela 8.

Como podemos observar a combinação que resultou na menor resistividade foi a realizada a 60 W de potência de rf e 2,0 mtorr de pressão de trabalho. Vale ressaltar ainda que os resultados obtidos aqui para os substratos AC e CMC (como os obtidos por Calil, V.²²⁶ para a CB) nos revelam que os valores de resistividade (ρ) encontrados, com os melhores parâmetros de deposição (60W e 2,0 mtorr), são similares àqueles observados para os substratos de vidro à temperatura ambiente. Outra informação importante é que estes filmes flexíveis não passaram por nenhum tratamento térmico, como o recozimento, que poderia melhorar a deposição de ITO sobre sua superfície.

A figura 78 apresenta imagens de microscopia ótica realizadas como descrito no seção 2.1.5 (E). Essas imagens têm por objetivo analisar a deposição do ITO quanto a uniformidade, procurando microtrincas e possíveis bolhas em sua superfície.

Tabela 8. Parâmetros de deposição da otimização dos filmes finos de ITO obtidos para os substratos vidro, CB, AC e CMC.

Experimento (Substrato)	P (W)	p (mtorr)	t (nm)	n (10²⁰cm⁻³)	μ (cm²/V.s)	ρ (10⁻⁴Ω.cm)
1a - Vidro	15	2,0	266	- 5,78	19,33	5,59
1b - CB	15	2,0	266	<i>ND</i>	<i>ND</i>	<i>ND</i>
1c - AC	15	2,0	266	- 8,78	7,94	8,95
1d - CMC	15	2,0	266	<i>NC</i>	<i>NC</i>	<i>NC</i>
2a - Vidro	30	2,0	115	- 4,62	16,51	8,89
2b - CB	30	2,0	115	<i>ND</i>	<i>ND</i>	<i>ND</i>
2c - AC	30	2,0	115	- 3,30	19,60	9,64
2d - CMC	30	2,0	115	<i>NC</i>	<i>NC</i>	<i>NC</i>
3a - Vidro	60	1,5	312	- 5,14	13,6	8,90
3b - CB	60	1,5	312	- 5,30	8,3	14,00
3c - AC	60	1,5	312	- 0,56	11,6	96,8
3d - CMC	60	1,5	312	<i>NC</i>	<i>NC</i>	<i>NC</i>
4a - Vidro	60	2,0	331	- 5,73	19,5	5,59
4b - CB	60	2,0	331	- 6,12	17,9	5,79
4c - AC	60	2,0	331	- 7,15	19,9	4,40
4d - CMC	60	2,0	331	- 4,86	28,5	4,5
5a - Vidro	60	2,5	334	- 3,64	16,4	10,4
5b - CB	60	2,5	334	- 4,59	11,07	12,9
5c - AC	60	2,5	334	- 5,12	17,02	7,15
5d - CMC	60	2,5	334	- 4,55	23,65	5,8
6a - Vidro	80	2,0	359	- 4,59	20,88	6,51
6b - CB	80	2,0	359	- 6,65	9,04	10,4
6c - AC	80	2,0	359	- 13,15	5,79	8,19
6d - CMC	80	2,0	359	- 4,42	29,2	4,83

* *ND* - Dados não disponíveis, *NC* - Não conduziu corrente elétrica. *t* = Espessura do filme de ITO depositada, *n* = Número de portadores, *μ* = Mobilidade, *ρ* = resistividade

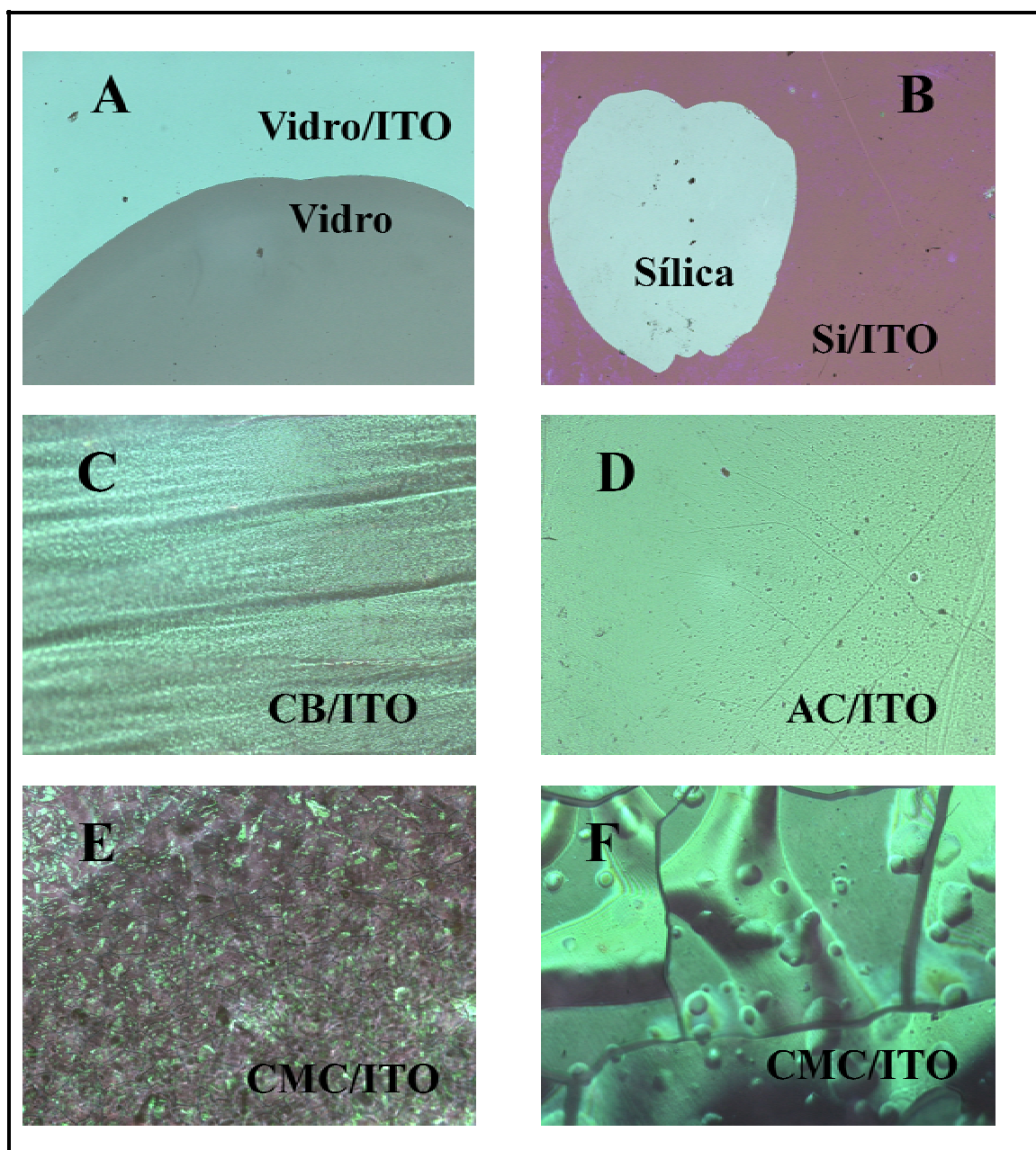


Figura 78. Microscopias óticas realizadas para os Vidro, sílica, CB, AC e CMC após a deposição dos filmes finos de ITO.

As figuras A (Vidro/ITO) e B (Sílica/ITO) mostram a ampliação (10x) das deposições que serviram para o cálculo da espessura dos filmes finos depositados, realizada em um perfilômetro como já discutido na seção 2.1.5 (G).

Na deposição realizada sobre a CB, podemos observar que esta se deu de maneira uniforme e não foi observado o aparecimento de trincas (figura 78 C - ampliação de 20x). Na deposição de ITO sobre o AC de celulose primeiramente não foi observado nenhuma trinca, apenas quando ampliado em valores superiores a 50x foi possível observar algumas microtrincas localizadas (figura 78 D - ampliação de 50x), as quais não impediram que o

substrato apresentasse excelentes valores de resistividade. Já na deposição de ITO sobre o substrato de CMC trincas e bolhas são observadas em toda área do filme depositado (figura 78 E - ampliação de 10x). Com uma ampliação maior (figura 78 F - ampliação 50x) é possível observar melhor as trincas encontradas bem como as bolhas. Como já vem sendo reportado na literatura²²⁷ as diferenças entre os substratos rígidos e flexíveis geralmente induzem a formação de defeitos e que consequentemente afetam as propriedades elétricas dos filmes condutores. No entanto, apesar das trincas e bolhas, bons valores de resistividade foram obtidos para a amostra CMC/ITO.

Com estes resultados de deposição dos filmes finos de ITO, foi escolhido o filme de acetato de celulose (AC) para a montagem e dos dispositivos FOLEDS. Com o objetivo de avaliar a influência do substrato na preparação dos FOLEDS, três OLEDs foram preparados. O primeiro consiste no OLED referência baseados em vidro/ITO. O substrato de vidro foi adquirido junto a empresa Asahi Glass Co. O segundo FOLEDS envolve a CB, onde o filme de ITO foi depositado diretamente sobre a membrana de CB; e o terceiro descreve o preparo de um dispositivo OLED aonde o filme de ITO foi depositado diretamente sobre o filme de AC. Esses filmes de AC têm aproximadamente 90 μm de espessura, enquanto que os filmes de CB têm entre 12 - 20 μm .

A figura 79 mostra os espectros de transmissão óptica do filme fino de ITO depositado sobre o vidro e filmes de AC e CB. Os valores médios observados para a transmissão de luz a 550 nm são de 40% para a CB, 80% para o vidro e 85% para os filmes de AC. Como anteriormente discutido a transparência na região visível do espectro eletromagnético é uma característica importante para a fabricação dos FOLEDS.

Os valores de transmitância observados para os filmes de AC, maiores que os observados para o vidro, devem ser tomados com cuidado uma vez que as espessuras não são as mesmas. Entretanto a vantagem da AC em relação a CB se refere ao fato que não há necessidade de tratamento térmico posterior a deposição do filme.

Mais uma maneira de confirmar a deposição de ITO nos substratos é a difração de raios-X, apresentada na figura 80. Esta figura apresenta o difratograma para o substrato CB/ITO, que confirma a presença do filme de ITO depositado. Os picos com reflexão em (222) e (400) indicam o filme policristalino de ITO com estrutura cúbica tipo bixbyita²²⁸. Os dois picos intensos localizados em 15 e 22,5 graus são atribuídos a CB, como já discutido anteriormente.

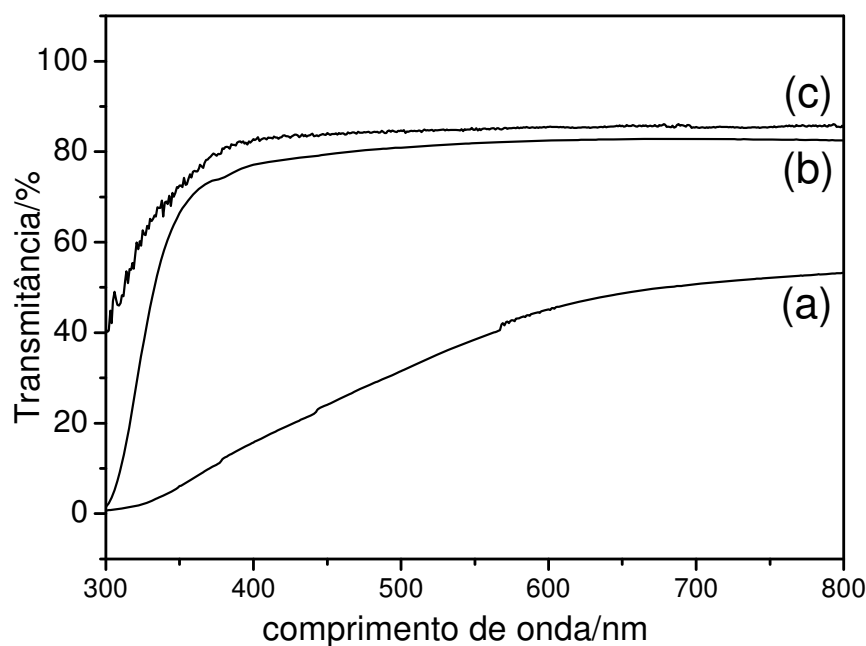


Figura 79. Transmissão óptica em função do comprimento de onda para o substrato CB/ITO (a), vidro/ITO (b) e AC/ITO (c).

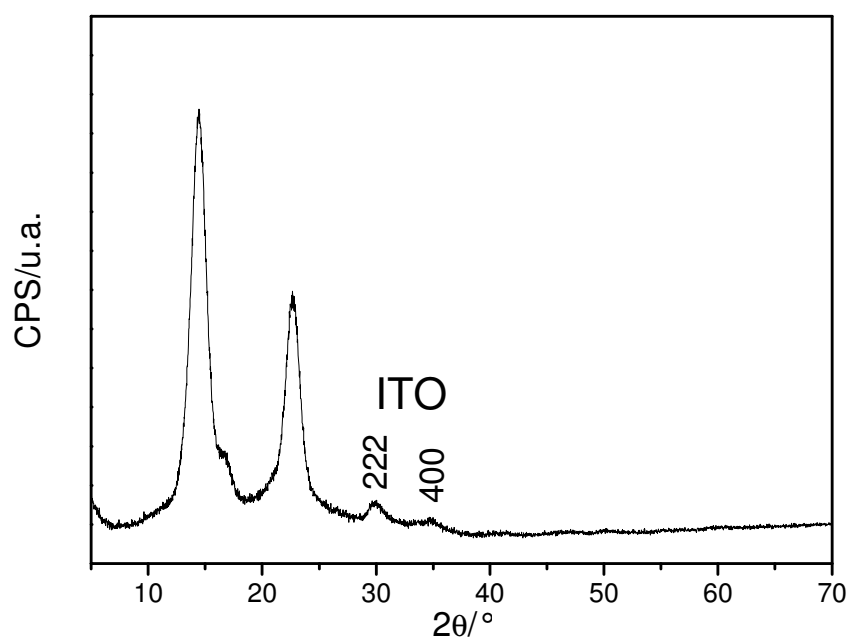


Figura 80. Difração de Raios-X para o substrato CB/ITO.

Os difratogramas obtidos para o vidro e para os filmes de AC não foram aqui apresentados pois apresentaram picos muito pouco evidentes devido a relação sinal/ruído estar muito baixa, possivelmente devido ao caráter amorfo de ambos.

3.2.2. Arquitetura do FOLED

A figura 81 mostra a arquitetura do OLED obtido através da evaporação térmica resistiva utilizando o filme de AC, a membrana de CB e o vidro como substratos. A espessura de cada camada do OLED é representada na figura 81.

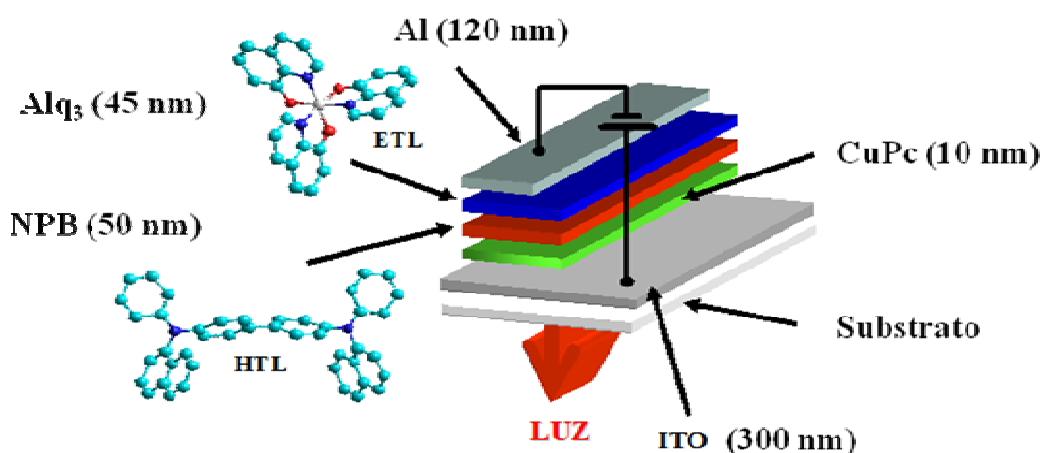


Figura 81. Arquitetura do OLED utilizando filmes dos diferentes substratos flexíveis. Onde ITO = Óxido de índio e estanho (ânodo), alumínio (cátodo), Alq_3 = Tris 8-hidroxiquinolato de alumínio (material luminescente e transportador de elétrons), NPB = N,N-di(naftaleno-2-il)-N, N-difenilbenzeno (transportador de buracos), CuPc = fitalocianina de cobre (transportador de elétrons) [adaptada de¹⁴⁴].

3.2.3. Eletroluminescência (EL)

A figura 82 apresenta o espectro de eletroluminescência (EL) do dispositivo flexível de AC, sob diferentes tensões de trabalho.

Uma banda larga com máximo de emissão centrada em 510 nm é observada e é atribuída a emissão do Alq_3 ^{134,229}. Uma banda com o mesmo formato e na mesma posição foi observada para o OLED referência e o FOLED de CB. Observa-se claramente que o aumento da tensão aplicada resulta no incremento da EL.

A figura 83 (A e B) mostra fotografias dos FOLEDs de AC antes e depois da aplicação de uma diferença de potencial, respectivamente. Sob a aplicação de uma ddp observa-se a emissão uniforme de luz verde, como já relatado, característica da emissão do Alq_3 . Também são mostrados na figura 83 o OLED referência de vidro (figura 83 D) e o FOLED de CB (figura 83 C).

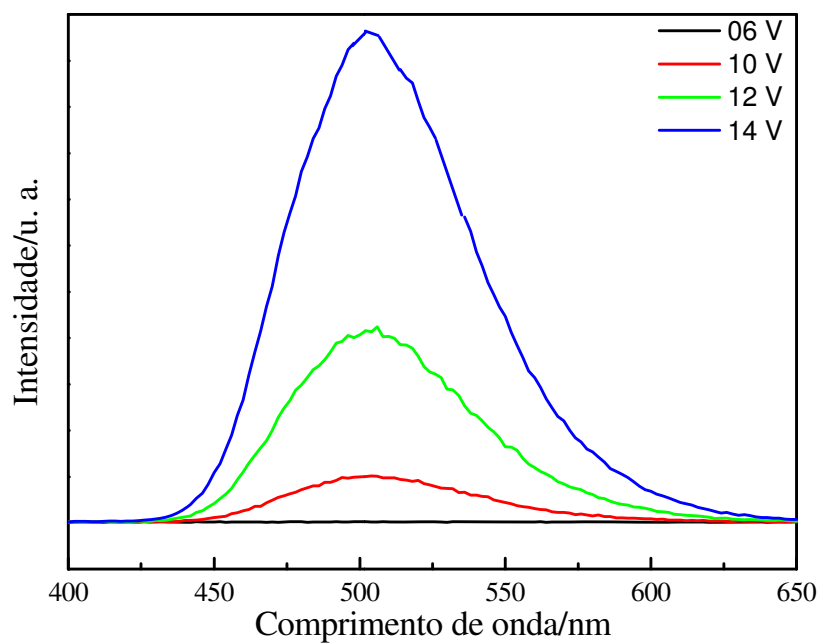


Figura 82. Espectro de Eletroluminescência (EL) do FOLED de AC/ITO em função de diversas tensões. O mesmo comportamento foi observado para os demais dispositivos (CB e Vidro).

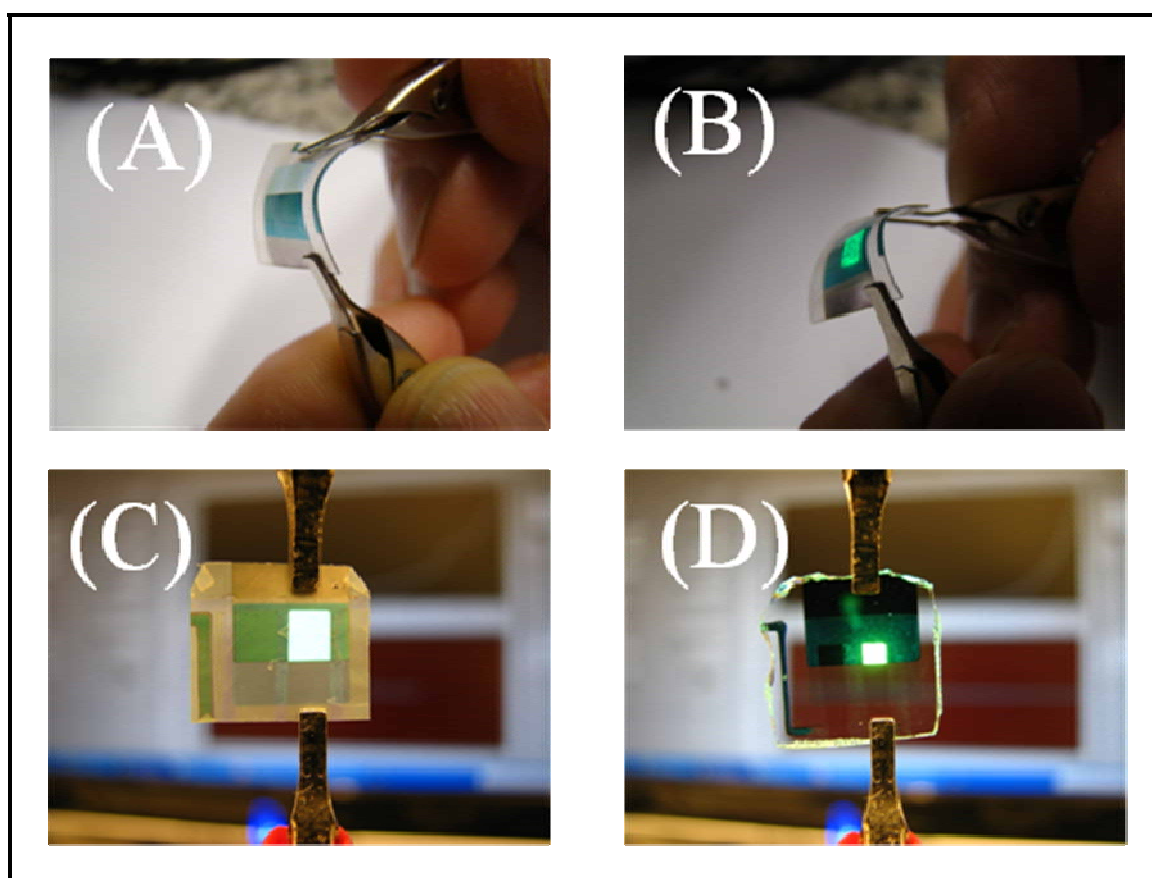


Figura 83. - Fotografias mostrando o FOLED de AC antes (A) e depois da aplicação de uma ddp de 10v (B) e também o FOLED de CB (C) e o OLED de vidro (D).

3.2.4. Caracterização Elétrica dos Dispositivos

A figura 84 apresentam as curvas características de densidade de corrente versus tensão (J versus V) para os dispositivos AC/ITO, CB/ITO e Vidro/ITO.

O gráfico revela que o FOLED baseado em AC transparente apresenta baixa tensão para entrar em funcionamento, resultados praticamente idêntico ao OLED depositado sobre o vidro, enquanto que para o FOLED baseado em CB é necessário uma tensão maior para o dispositivo entrar em funcionamento.

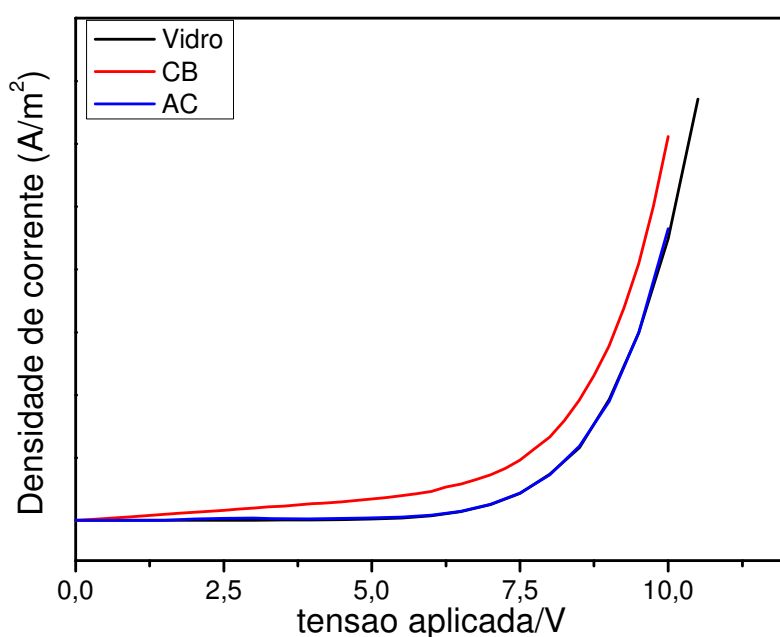


Figura 84. Densidade de corrente (J) versus tensão aplicada (V) característica para os dispositivos de AC, CB e vidro.

Outro resultado relevante para o estudo dos OLEDs refere-se a luminância total dos dispositivos. A figura 85 apresenta os valores obtidos. Enquanto o FOLED de AC apresentou o maior valor de luminância (530 cd/m^2), o OLED de vidro possui uma luminância de aproximadamente 292 cd/m^2 , valor próximo ao da CB, que neste caso apresentou um valor de 325 cd/m^2 .

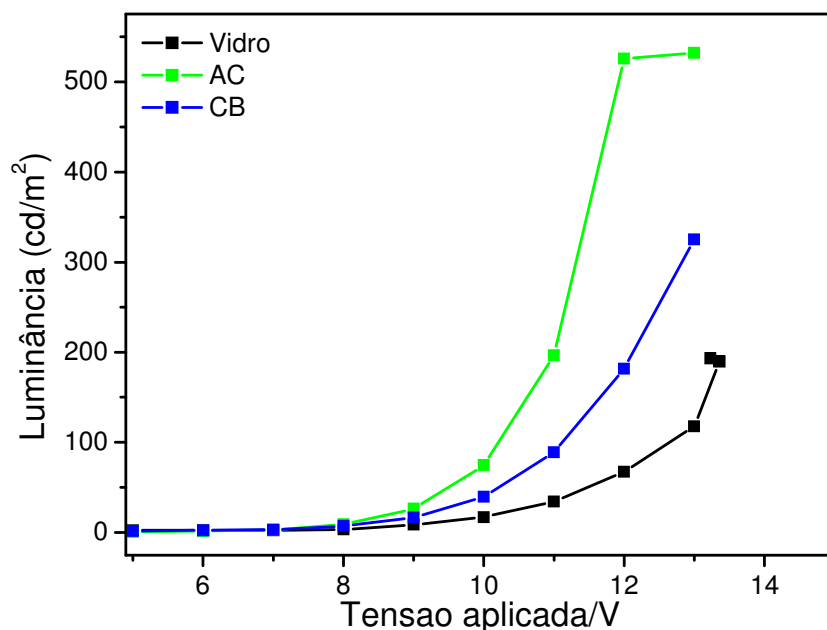


Figura 85. Gráfico de luminância (cd/m^2) vs tensão aplicada (V) para os OLEDs estudados.

3.3. Filmes de acetato de celulose dopados com $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

As filmes luminescentes de acetato de celulose/ $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (ACEutta) nas concentrações 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0% foram obtidas como materiais macroscopicamente homogêneos, transparentes e flexíveis, como pode ser observado na figura 86 A. Na figura 86 B a amostra é observada sob iluminação de luz UV. A emissão de cor vermelha característica de compostos de Eu^{3+} foi observada.

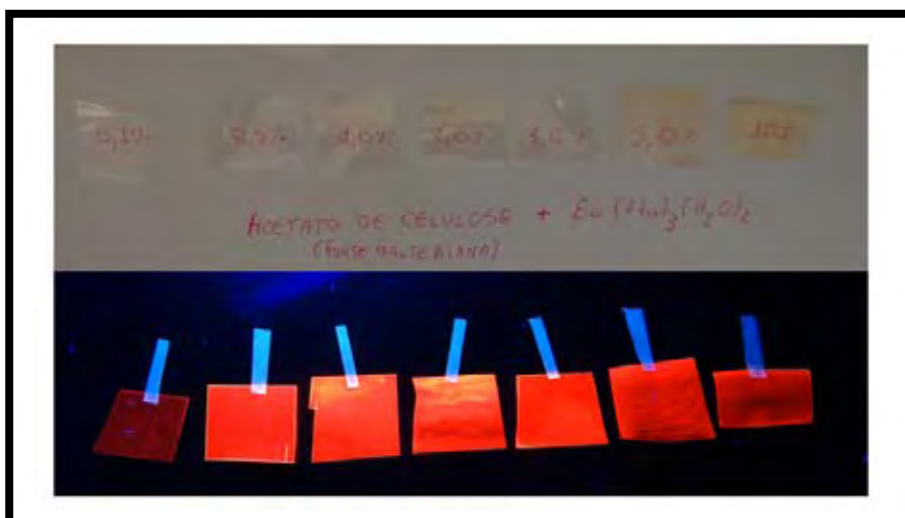


Figura 86. A figura mostra a emissão da cor vermelha dos filmes de AC dopado com complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, em diferentes concentrações, quando irradiado com uma lâmpada ultravioleta a 360nm.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ é de grande interesse porque emite luz na região do visível quando excitado no ultravioleta, fazendo com que este tipo de filme tenha inúmeras aplicações.

3.3.1. Análise termogravimétrica

A figura 87 apresenta as curvas TG dos filmes de AC. As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio e fluxo de 30 mL/min.

A curva TG do filme AC (figura 87 (a)) apresentou na temperatura entre 25° e 100° C uma perda de massa de aproximadamente 1% devido à evaporação da água superficial. Este resultado era esperado uma vez que o acetato de celulose é extremamente hidrofóbico. A degradação térmica do filme de AC ocorre em uma etapa com temperatura máxima de aproximadamente 350 °C referente a eventos como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de CO_2 e água¹⁶². Similarmente, as amostras de ACEutta também apresentam curvas de decomposição (perda de massa) devido a evaporação de água superficial entre 25-100 °C (figuras 87 b até f). Está perda de massa foi de aproximadamente 3,0 % para as demais amostras. Isso pode estar relacionado com as moléculas de água, coordenadas ao íon Eu^{3+} , ainda estarem presentes após a dopagem no filme de AC. Observando a DTG destas curvas pode-se observar que para a concentração de 0,1 %, como para o filme de acetato não dopado, a decomposição ocorre em uma único evento em 360 °C, enquanto que para as concentrações de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 % a decomposição ocorre em duas etapas (entre 350 e 370 °C). Observa-se também, que filmes luminescentes exibem um ligeiro aumento na estabilidade térmica com o aumento da porcentagem de Eu^{3+} . Trabalhos deste tipo^{175,230-231} relataram uma diminuição da estabilidade térmica, comportamento este que foi atribuído a quebra de ligações de hidrogênio e a redução na cristalinidade do material.

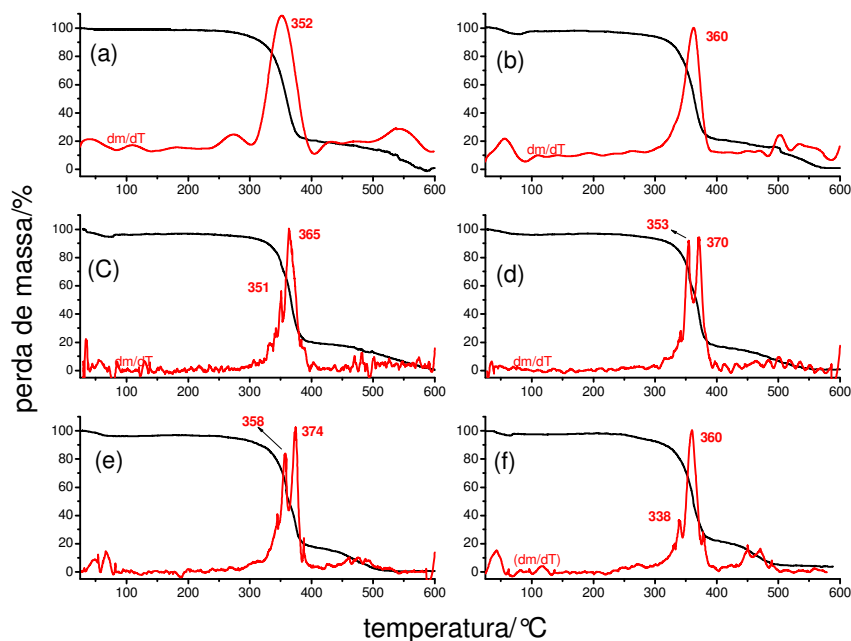


Figura 87. Curvas termogravimétricas: filme de AC (a), ACEutta 0,1% (b), ACEutta 0,5% (c), ACEutta 1,0% (d), ACEutta 2,0% (e) e ACEutta 3,0% (f).

3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A figura 88 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho do filme de AC puro e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Como pode ser observado na figura 88(a), o filme de AC é caracterizado pela banda de absorção em aproximadamente 1750 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de éster, e ainda pela banda em aproximadamente 1237 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ do grupo acetil. A banda observada em 896 cm^{-1} é atribuída as ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar. A tabela 2 mostra as principais atribuições da celulose bacteriana e do acetato de celulose. A caracterização completa do AC já foi discutida e pode ser melhor visualizada na tabela 2, da sessão 3.1.1.

O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ é apresentado na figura 88(b). As bandas relacionadas aos modos vibracionais da H_2O são atribuídos a região $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$.

As bandas características do complexo podem ser melhor visualizadas na tabela 9²³².

A banda em 1605 cm^{-1} (figura 88b) caracteriza a formação do complexo, já que esta é deslocada em relação à banda esperada para o TTA livre (1665 cm^{-1})¹⁷⁵, mostrando que o a coordenação provavelmente ocorreu através do oxigênio da carbonila.

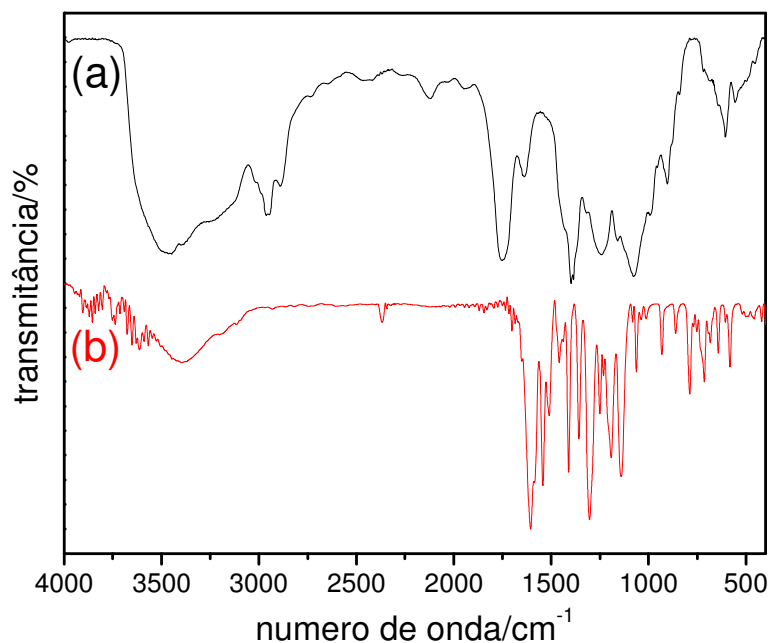


Figura 88. Espectroscopia na região do infravermelho: a) filme de AC e b) complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Tabela 9. Frequência das vibrações características do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Vibração	Frequência (cm^{-1})
$\nu (\text{C}=\text{O})$	1605, 1542
$\nu (\text{C}=\text{C})$	1510
$\delta (\text{C-H}) + \nu (\text{C}=\text{O})$	1458
$\nu (\text{C-F}_3)$	1303, 1138
$\delta (\text{C-H}) + \nu (\text{C}=\text{C})$	1250, 1230
$\delta (\text{CH}_3)$	1410, 1357
$\nu (\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{O})$	928
$\delta (\text{C-H})$	777
$\nu (\text{C-S})$	642

Os espectros de FTIR dos filmes de AC dopados com o complexo (ACEutta), figura 89, revelaram que não houve o surgimento de nenhuma nova banda e que o espectro é formado basicamente pelo somatório das bandas presentes no AC e no complexo.

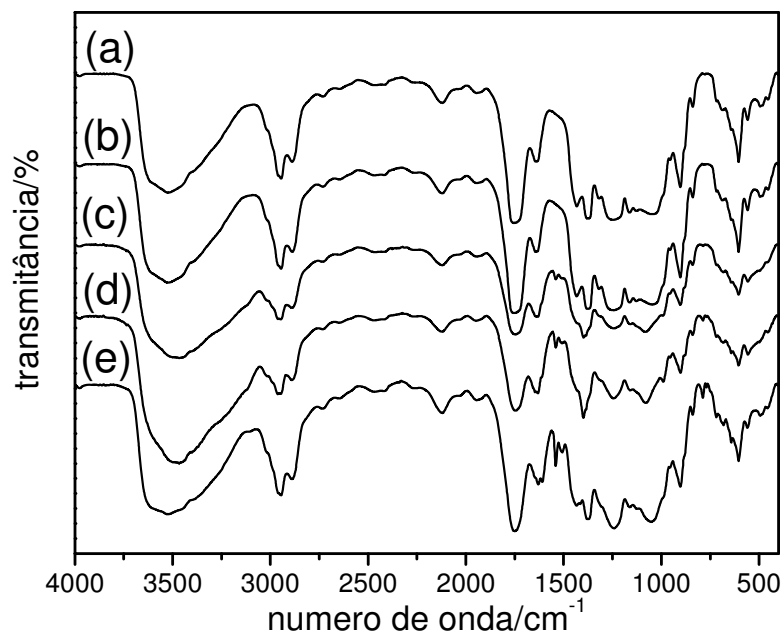


Figura 89. Espectroscopia na região do infravermelho: (a) ACEutta 0,1%, (b) ACEutta 0,5%, (c) ACEutta 1,0%, (d) ACEutta 2,0% e (e) ACEutta 3,0%

A análise dos espectros mostra que os filmes com menor concentração (ACEutta 0,1 e 0,5%) possui o perfil do espectro do filme de AC puro, porém com o aumento da concentração (ACEutta 1,0, 2,0 e 3,0%) observa-se o surgimento de bandas característica do complexo, em 1605 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$), em 1510 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$) e na região de $1125\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, que são bandas atribuídas ao estiramento do grupamento C-F_3 presente no ligante TTA. As bandas se encontram deslocadas alguns centímetros em relação ao espectro do complexo, provavelmente devido à interação do complexo com o acetato de celulose.

3.3.3. Luminescência

A figura 90 e, 91 e 92 apresentam respectivamente os espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento da luminescência dos filmes de AC e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. A presença dos íons európio do complexo nas amostras de ACEutta 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0% foram evidenciadas pelos estudos de luminescência das membranas.

Os espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e do compósito filme-complexo são apresentados nas figuras 90a e 90b. Observam-se bandas largas referentes às transições do ligante $\text{tta } \pi \rightarrow \pi^*$ no anel contendo enxofre (325 nm) e nas carbonilas do sistema β -dicetônico (aproximadamente 390 nm). Estas bandas são atribuídas ao processo de absorção do ligante seguida pela transferência de energia para os níveis do estado excitado do

íon Eu^{3+} que posteriormente por decaimentos não radiativos populam o nível emissor $^5\text{D}_0$ ¹⁶⁸. Este processo é conhecido como efeito antena. Além das bandas largas de excitação referentes às transições do ligante, para o complexo puro, observa-se ainda uma banda estreita de baixa intensidade em 464 nm referente à transição do íon Eu^{3+} , $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$. No caso do compósito a banda larga é observada com intensidade relativa muito maior que as bandas intra 4f do Eu^{3+} . Este fato pode estar relacionado ao aumento da eficiência da excitação quando se passa do complexo puro para o compósito, ou simplesmente a saturação do espectro no complexo puro.

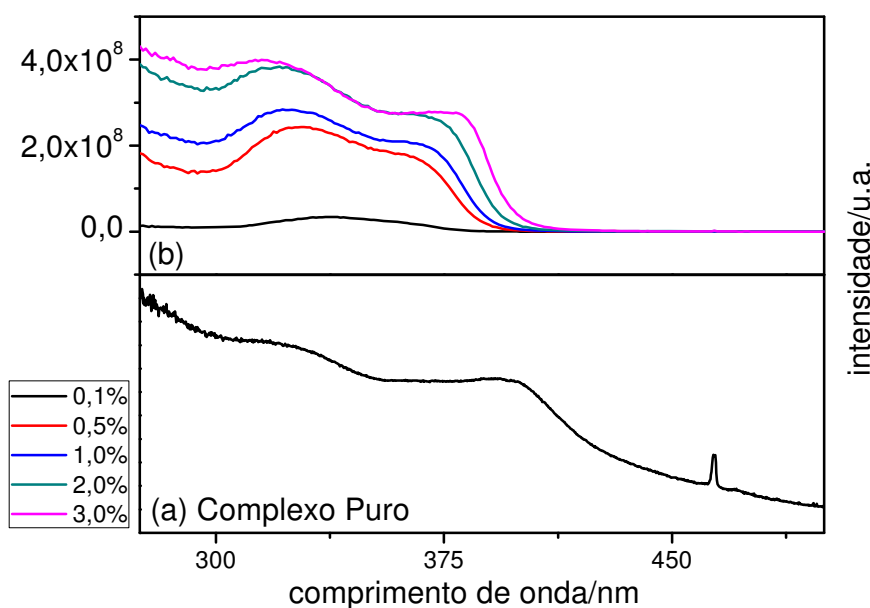


Figura 90. Espectro de excitação a 613 nm: (a) complexo puro (b) e dos filmes de ACEutta.

O espectro de emissão obtido para o complexo, figura 91(a), apresenta as bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, (579, 589, 611, 651 e 698nm, respectivamente). A transição de mais alta intensidade é dominada pela transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 611nm, de acordo com a literatura¹⁷⁵.

O espectro de emissão dos filmes ACEutta, figura 91(b), mostram se muito similar ao espectro de emissão do complexo puro, apresentando bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, (579, 589, 611, 651 e 698nm, respectivamente). O deslocamento e alargamento das bandas em relação ao complexo puro evidenciam a interação do complexo com a matriz de acetato de celulose.

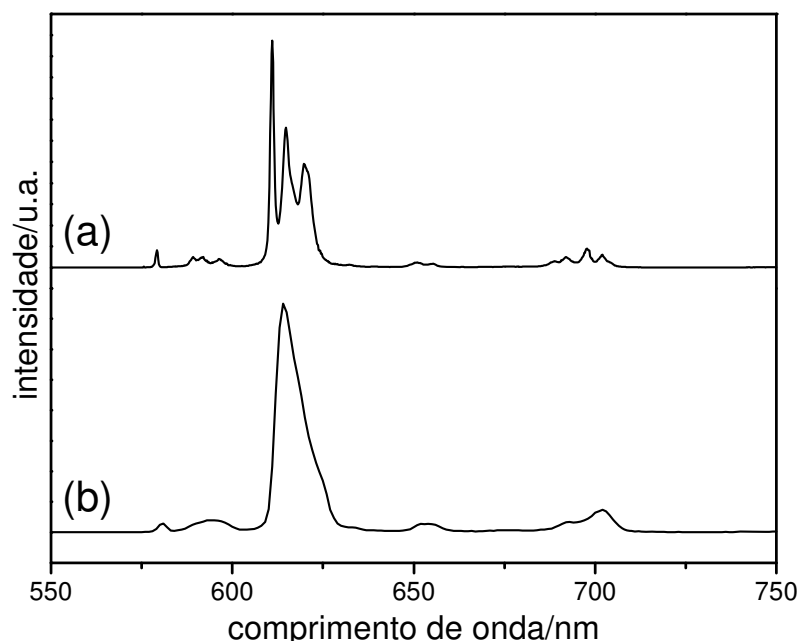


Figura 91. Espectros de emissão sob excitação a 320 nm: (a) $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e (b) ACEutta.

A figura 92 apresenta as curvas de decaimento da luminescência obtidas monitorando-se a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação em 320 nm. A formação do complexo foi corroborada pelas medidas de tempo de meia vida para o estado excitado $^5\text{D}_0$. Na amostra do complexo puro, o tempo de meia vida observado foi de 0,26 ms de acordo com a literatura. Os valores obtidos para as amostras ACEutta 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 e 10,0 % foram de 0,32, 0,36, 0,38, 0,40, 0,41, 0,38 e 0,45 ms respectivamente. Os tempos de vida, assim como a eficiência quântica calculadas para as amostras podem ser observados na tabela 10.

Os tempos de vida e a eficiência quântica observados para as amostras ACEutta se mostraram maiores que o tempo de vida do complexo puro (0,26ms), indicando processos radiativos mais eficazes, possivelmente devido a uma diminuição na quantidade de moléculas de H_2O na esfera de coordenação do complexo, pois a alta energia de vibração O-H é muito eficiente como supressor de luminescência dos lantanídeos. Esse resultado concorda com outros sistemas poliméricos e híbridos orgânico-inorgânicos¹⁶²⁻¹⁶⁸ contendo complexos de európio β -dicetonados. Estes estudos sugerem que a complexação do Eu^{3+} com as moléculas de H_2O são substituídas pela interação com os átomos de oxigênio da matriz. Na tabela 10 podemos observar que a eficiência quântica não apresenta um aumento significativo até 5,0 %, obtendo-se um valor significativo apenas na concentração de 10 % (43%) em contraste com a eficiência quântica do complexo puro (27%).

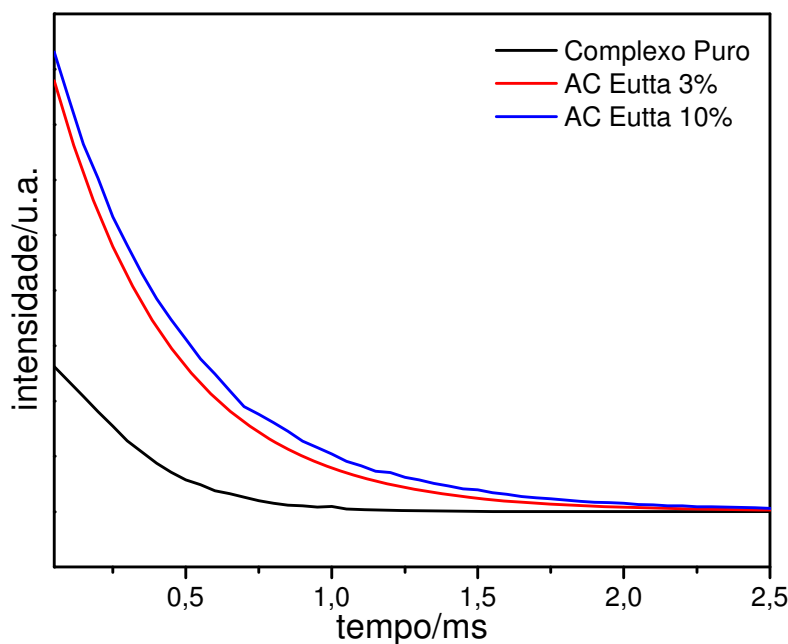


Figura 92. Curvas de decaimento monitorando a transição hipersensível $^5D \rightarrow ^7F_2$ e excitação em 320 nm para o complexo puro e para as amostras de ACEutta 3 e a 10%.

Tabela 10. Tempo de vida experimental (τ) e rendimento quântico (η) dos filme ACEutta e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Amostra	Tempo de vida (ms)	Eficiência Quântica (η) (%)
Complexo Puro	0,27	25,5
0,1%	0,32	26,1
0,5%	0,36	25,7
1,0%	0,38	27,7
2,0%	0,40	27,4
3,0%	0,41	27,2
5,0%	0,38	25,0
10,0%	0,45	42,7

3.4. Filmes Fotocrômicos de CMC/POMs

O último tópico dessa tese apresenta os principais resultados envolvendo a caracterização morfológica, estrutural e térmica de novos materiais baseados em CMC/PWA (ácido fosfotúngstico) e CMC/PMo (ácido fosfomolibdico).

A incorporação de PWA e PMo ocorreu pela mistura da quantidade desejada do polioxometalato em porcentagem m/m com a massa para se fazer o filme de CMC na

concentração desejada, e ao final obteve-se filmes transparentes, macroscopicamente homogêneas e flexíveis, como mostram as figuras abaixo.

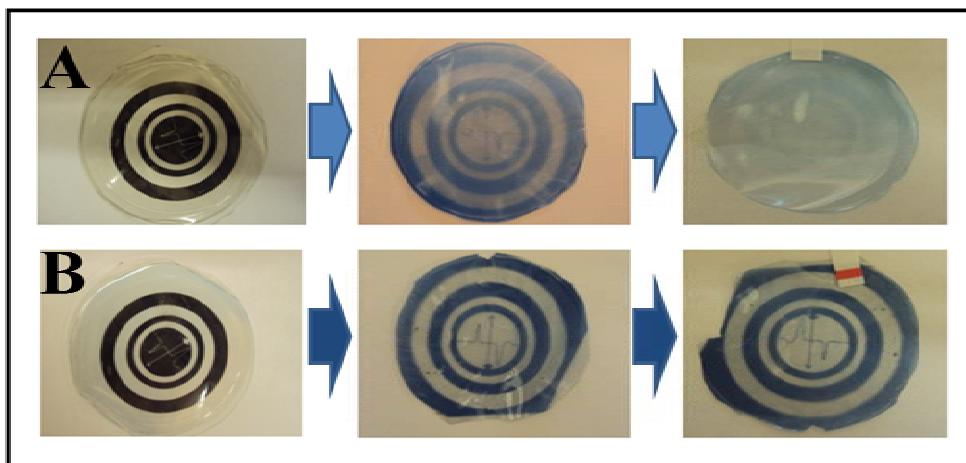


Figura 93. Fotografias dos compósitos CMC/PWA (A) e CMC/PMo sem irradiar (esquerda) e após irradiação com luz UV (centro). As fotografias da direita são as amostras deixadas em repouso em atmosfera ambiente por um período de 15 dias.

A coloração azul da figura 93 (a) e (b) é proveniente da exposição das membranas de CMC/PWA e CMC/PMo a radiação ultravioleta. Vale ressaltar que mesmo depois de irradiados os filmes permanecem semitransparentes.

3.4.1. Caracterização morfológica dos híbridos CMC/PWA e CMC/PMo

Foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (EDS) dos filmes de CMC, CMC/PMo e CMC/PWA. Essa análise foi realizada para comprovar a presença dos elementos Mo (molibdênio) e W (tungstênio) nos filmes preparados, bem como analisar sua dispersão (homogeneidade) através do filme. A figura 94 mostra o EDS para o filme de CMC sem a presença dos POMs, e a figura 95 mostra os filmes CMC/PMo (95a) e CMC/PWA (95b).

O espectro da figura 94 mostra os principais elementos presentes na CMC, e como esperado estes elementos foram o identificados como carbono, oxigênio e sódio. A seguir são mostrados os espectro EDS para as amostras CMC/PMo e CMC/PWA, os quais além do carbono, oxigênio e sódio foram identificados o molibdênio (Mo) e o tungstênio (W) para cada filme respectivamente. Estes resultados confirmam que os clusters de POMs estão presentes nos filmes de CMC.

Na figura a seguir é mostrado o mapeamento feito para cada composto encontrado (carbono, oxigênio, sódio e POMs) nos filmes CMC/PMo e CMC/PWA. As áreas mapeadas foram as mostrada na figura anterior (95 a e b).

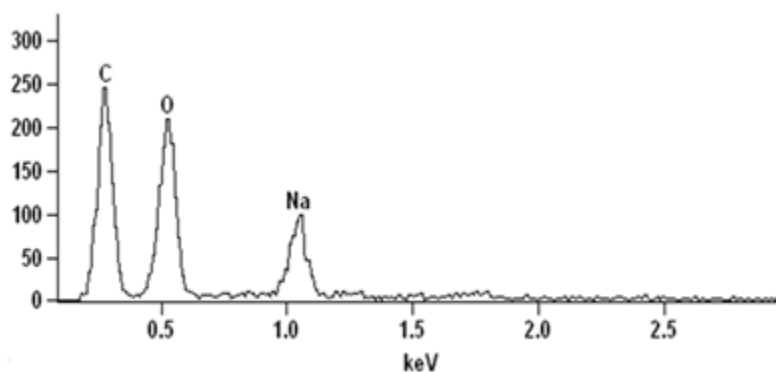


Figura 94. Espectro EDS para o filme de CMC 1% (m/v).

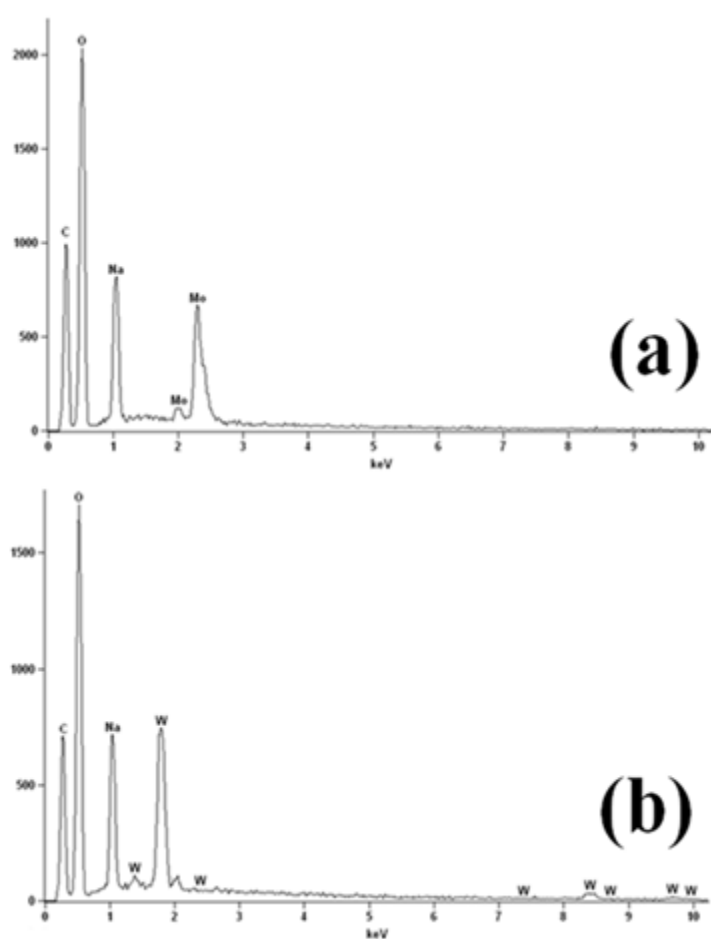


Figura 95. Espectro EDS para os filme CMC/PMo (a) e CMC/PWA (b).

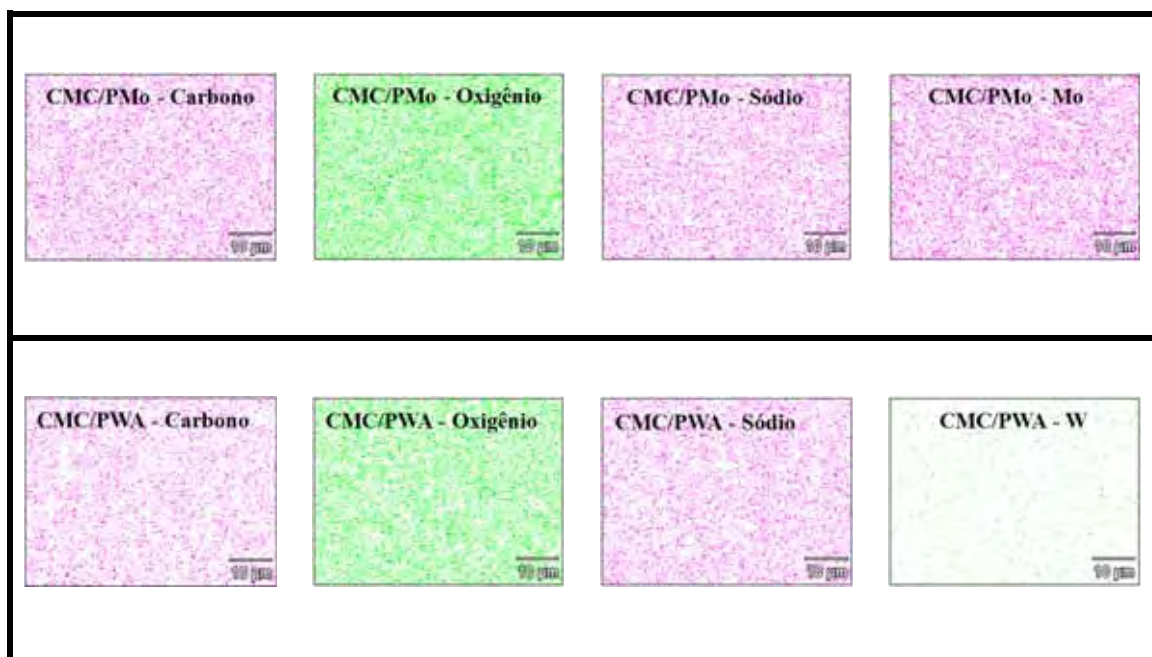


Figura 96. Gráfico de distribuição dos elementos encontrados pela técnica de EDS para os filmes CMC/PMo e CMC/PWA.

Estes dados nos mostram que os POMs tiveram uma boa distribuição na matriz de CMC de fonte bacteriana aqui estudada.

3.4.2. Caracterização estrutural

A figura 97 mostra as curvas FTIR obtidas para PMo (a) e PWA (b). As principais bandas do ácido fosfomolibdico estão localizadas em 1065, 965, 870 e 792 cm^{-1} e que são correspondentes aos seguintes modos vibracionais $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d)$ (terminal), $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ (canto) e $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d-\text{Mo})$ (borda)²³³, respectivamente. Essas bandas são características das ligações que o oxigênio realiza na unidade de Keggin. Já as principais bandas do ácido fosfotúngstico estão localizadas em 1081, 982, 888 e 801 cm^{-1} , e que são correspondentes aos seguintes modos vibracionais $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_d)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ e $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ ^{193-195,234} respectivamente. Essas bandas também são características das diferentes ligações que o oxigênio realiza na unidade de Keggin.

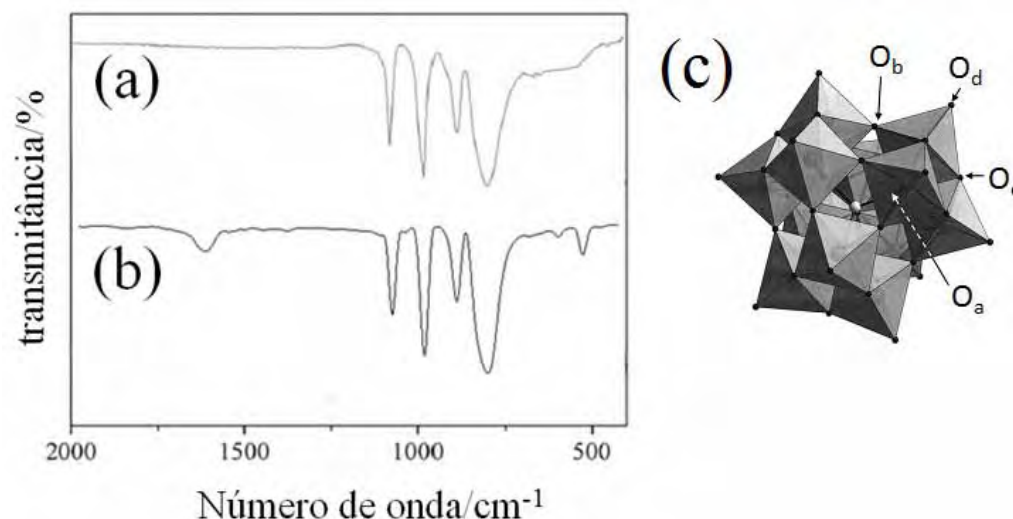


Figura 97. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: a) PMo e b) PWA. [extraída e adaptada de¹⁴⁴ figura 97(B) e de²³³ figura 97(A)]. A figura (c) [extraída de¹⁴⁴] equivale a representação da unidade de Keggin, com destaque para os oxigênios presentes na estrutura do PWA e PMo.

A figura 98 mostra as curvas FTIR para as amostras de CMC e para o híbrido CMC/PMo 5, 10, 20 e 30%.

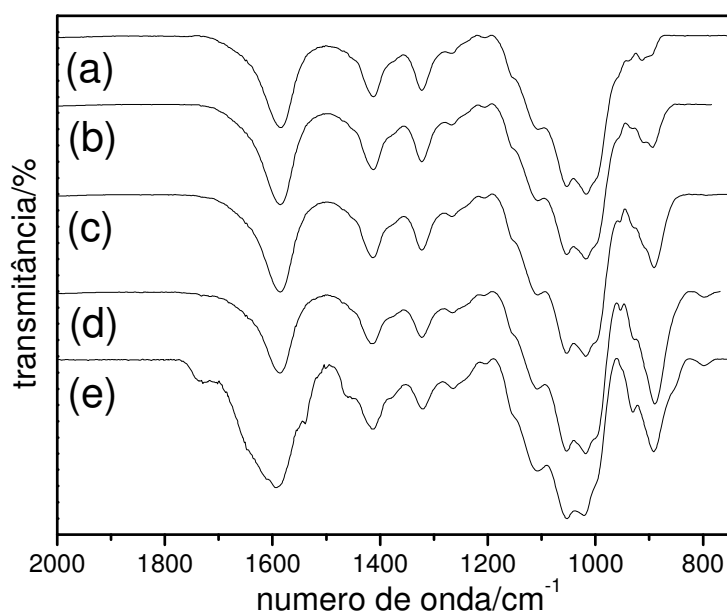


Figura 98. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: (a) CMC, (b a e) CMC/PMo 5, 10, 20 e 30 % respectivamente.

As principais bandas referentes a CMC (Figura 98a) presentes na figura são: 1600 cm^{-1} estiramento νCOO^- referente a carbonila e 1420 cm^{-1} também referente a deformação COO^- da carbonila, entre outras bandas que já foram atribuídas a CMC anteriormente.

Analisando a figura 98 pode-se afirmar que de maneira geral não foi observado o surgimento de nenhuma nova banda no híbrido CMC/PMo, e que ele é basicamente o resultado da soma das bandas da CMC e dos POM, sugerindo portanto a formação de um híbrido classe I.

Com o aumento gradativo da concentração de PMo nos híbridos, figura 98 (b) a (e), as bandas referentes a unidade de Keggin tornam-se mais evidentes, e nos permitem sugerir que sua estrutura primária foi mantida dentro da CMC. Evidenciou-se também um alargamento das bandas de $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d)$, $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ e $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d-\text{Mo})$. Essas modificações podem estar relacionadas com as interações do tipo Van der Waals e de hidrogênio entre o PMo e a matriz polimérica (CMC) presentes em híbridos da classe I.

A figura 99 mostra as curvas FTIR para a amostra do híbrido CMC/PWA 5, 10, 20 e 30% em comparação ao espectro da CMC pura.

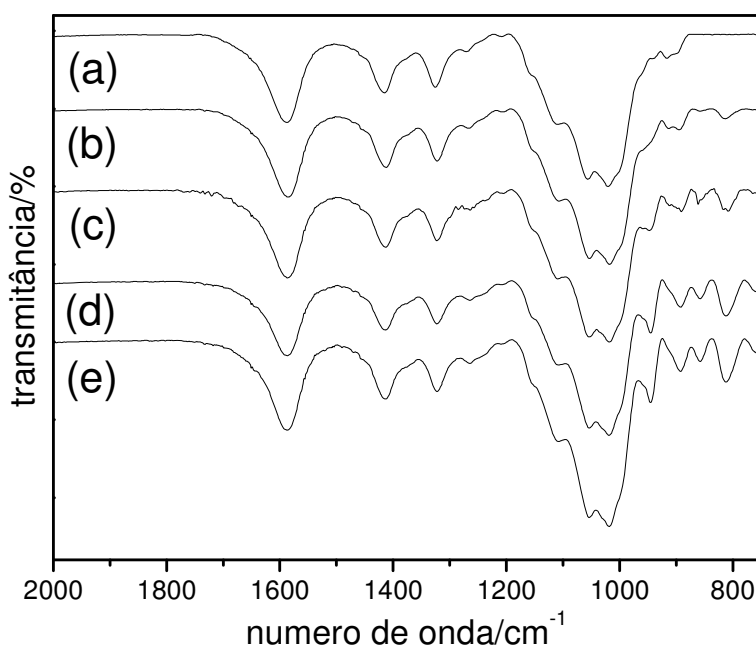


Figura 99. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho de: (a) CMC, (b a e) CMC/PWA 5, 10, 20 e 30 % respectivamente.

Como no caso anterior, analisando a figura 99 pode-se afirmar que de maneira geral não foi observado o surgimento de nenhuma nova banda no híbrido CMC/PWA, e que ele é basicamente o resultado da soma das bandas da CMC e dos POM, sugerindo também a formação de um híbrido classe I.

Com o aumento gradativo da concentração de PWA nos filmes de CMC, figura 99 (b) a (e), as bandas referentes a unidade de Keggin tornam-se mais evidentes, e nos permitem

sugerir mais uma vez que sua estrutura primária foi mantida dentro da CMC. Evidenciou-se também o aparecimento e aumento com a concentração das bandas de $\nu(\text{W}-\text{O}_d)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ e $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$.

3.4.3. Caracterização Térmica

A figura 100 apresenta as curvas TG/DTG da CMC e dos híbridos CMC/PMo e CMC/PWA 30%.

A concentração de PMo e PWA presente nos híbridos orgânico-inorgânicos CMC/PMo e CMC/PWA foi estimada através do resíduo obtido nas curvas TG a temperatura de 600°C obtidos sobre atmosfera oxidante (O_2). Entretanto, para melhor compreensão dos resultados as curvas TG apresentadas a seguir foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2).

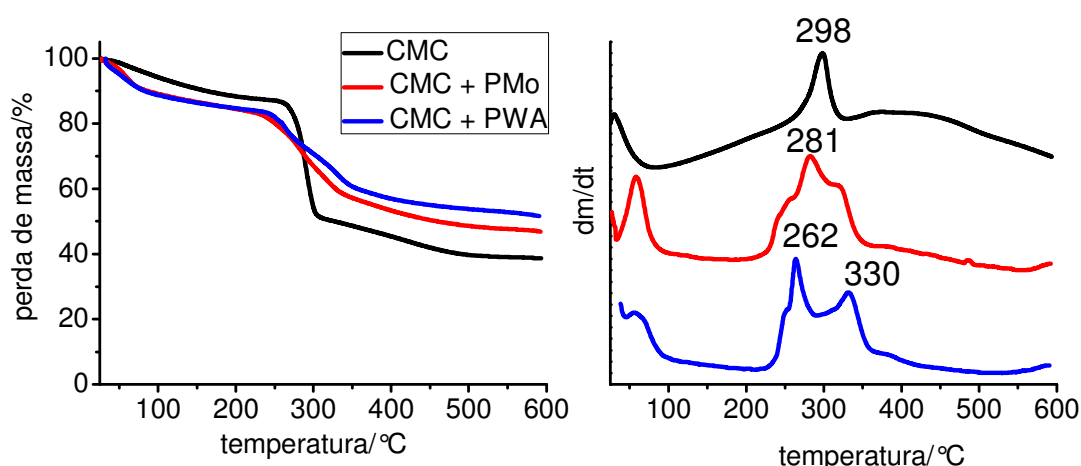


Figura 100. Curvas TG e DTG para o filme de CMC, híbrido CMC/PMo e CMC/PWA.

A CB, figura 100 (CMC), apresenta uma perda de massa de aproximadamente 6% na faixa de temperatura entre 50-150°C que pode ser atribuída a desidratação da carboximetilcelulose, como, por exemplo, evaporação de água adsorvida. Um evento bem acentuado com grande perda de massa (aproximadamente 49%) é observado na faixa de temperatura que compreende o intervalo de 256°C a 310°C, e com máximo em 298°C como assinalado na curva DTG. Esse evento está relacionado a processos de degradação da CMC como despolimerização e posterior decomposição das unidades glicosídicas, seguido da formação de resíduos. Na CMC, diferentemente do que ocorre na CB (resíduo entre 10-15%), foi determinado a 600°C um resíduo de aproximadamente 39%, pois além dos resíduos

carbonáceos estão presentes uma grande quantidade de sódio, o qual já pode ser visto pela análise de EDS no item 3.4.1.

A curva TG dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungstico, apresentam dois eventos com perda de massa, e ambos estão correlacionados a perda de água²³⁵. O primeiro com perda de massa de aproximadamente 5% ocorre na faixa de temperatura entre 30-100°C e refere-se a evaporação de água adsorvida; o segundo apresenta perda de massa de 3-5% e refere-se a saída de água quimicamente ligada.

As curvas TG dos híbridos CMC/PMo e CMC/PWA, figura 100, apresentam dois eventos de perda de massa, um na faixa de temperatura entre 40-100°C e outro na faixa de 220-360°C. A primeira é referente a saída de água adsorvida, enquanto a segunda é referente à saída de água quimicamente ligada aos POMs e posterior degradação da CMC. Nota-se que os híbridos apresentam um teor de água maior que a CMC pura, e também há um acréscimo na porcentagem de resíduo. Esse acréscimo é esperado, e está associado ao aumento gradativo na concentração de PMo e PWA nos híbridos. Esse resultado é melhor visualizado na tabela 11, que resume os dados obtidos das curvas TGA para as amostras de CMC, CMC/PMo e CMC/PWA em todas as concentrações estudadas.

Tabela 11. Dados TGA obtidos para as amostras de CMC, CMC/PMo e CMC/PWA.

Amostras	Temperatura inicial (onset) de degradação(°C)	Temperatura máxima de degradação (°C)	Resíduo (%)
CMC	250	298	39
CMC/PMo 5%	239	290	41
CMC/PMo 10%	237	289	42
CMC/PMo 20%	225	283	45
CMC/PMo 30%	205	281	48
CMC/PWA 5%	235	281	41
CMC/PWA 10%	234	281	43
CMC/PWA 20%	221	270	47
CMC/PWA 30%	209	262	51

A estabilidade térmica é sensível às interações entre fases minerais e fases orgânicas²⁰⁰. Geralmente, a estabilidade térmica é aumentada quando uma fase mineral é adicionada a fase orgânica, por exemplo a presença de argila em um sistema polimérico pode melhorar a estabilidade térmica do polímero hospedeiro. Esse comportamento tem sido atribuído a grande área superficial dos minerais o que favorece fortes interações com os polímeros, além de reduzirem o movimento de suas cadeias nos nanocompósitos²³⁶⁻²³⁷.

No sistema aqui estudado, observa-se na tabela 11 uma diminuição na estabilidade térmica dos híbridos CMC/PMo e CMC/PWA, como revela a temperatura onset (T_{onset})

extraída da curva DTG. Este comportamento pode ser atribuído a quebra de ligações de hidrogênio e a redução na cristalinidade da CMC. Pode ser observado também através das curvas DTG, da figura 100, dos híbridos que o processo de degradação principal ocorre em mais de uma etapa, visto que os mesmos apresentam mais de um pico. Isso possivelmente está relacionado com a água quimicamente ligada nos POMs e também pela interação (ligação de hidrogênio e Forças de Van der Waals) entre os POMs e a matriz polimérica.

3.4.4. Análise Fotocrômica

Afim de elucidar o processo fotocromico dos híbridos CMC/PMo e CMC/PWA, os mesmos foram irradiados em caixa de madeira (figura 101) contendo uma lâmpada UV que emite em comprimento de onda na faixa de 253,7 nm, e potência de 250W (BLB 250W Light Express). Os híbridos foram posicionados a uma distância de cerca de 10 cm das lâmpadas, e o tempo utilizado foi de 0 a 60 minutos.



Figura 101. Box de madeira contendo lâmpada "luz negra" UV de 250W.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para as amostras CMC/PMo e CMC/PWA 30% submetidas a iluminação UV durante diferentes intervalos de tempo são apresentados na figura 102.

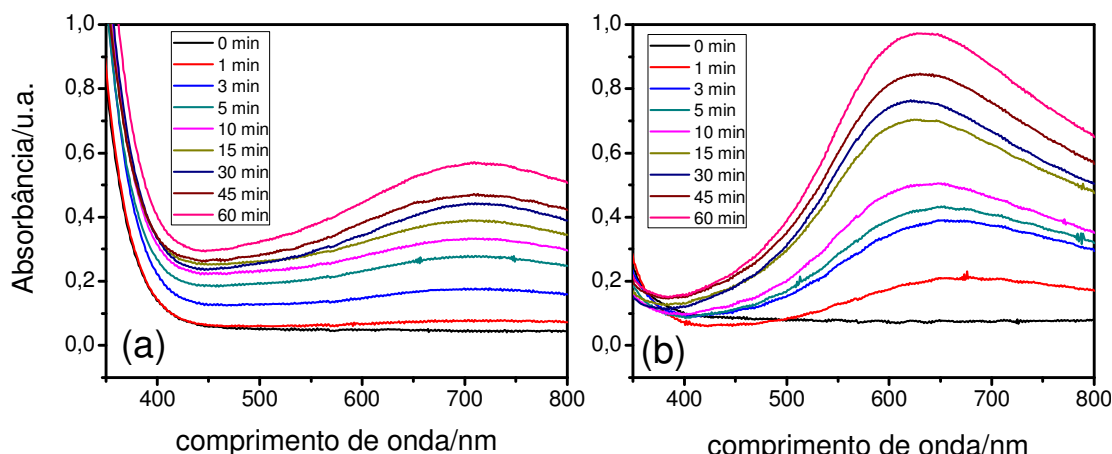


Figura 102. Espectro Eletrônico na região do UV-Vis para o dispositivo CMC/PMo 30% (a) e CMC/PWA 30%; (b).

As variações em absorvância observadas para as diferentes concentrações de PMo ou PWA são apresentadas na figura 103. Com essa figura é possível observar que para todas as amostras os valores de absorvância aumentam com o aumento da exposição a radiação UV.

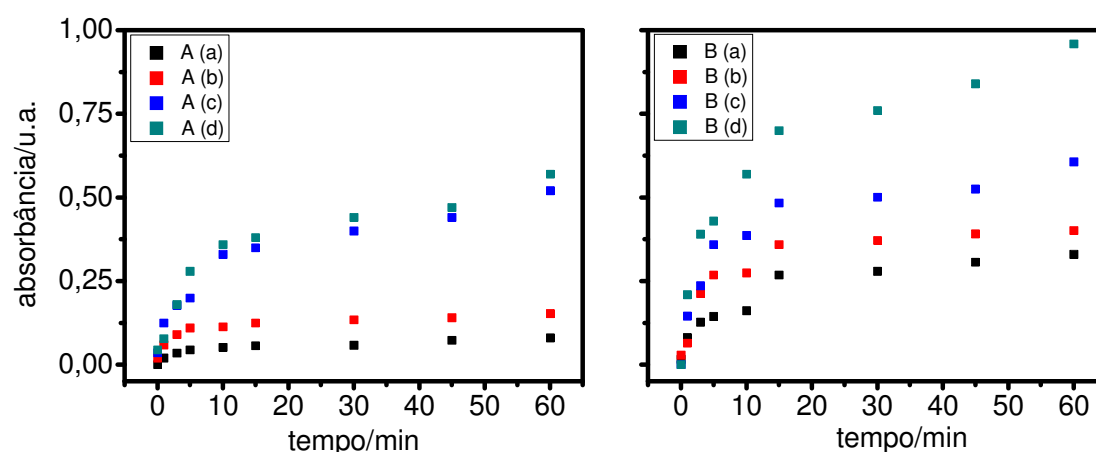


Figura 103. Mudança na absorvância para os híbridos CMC/PMo (A) CMC/PWA (B) nas concentrações de 5 (a), 10 (b), 20 (c) e 30% (d) pelo tempo de irradiação UV.

Após a irradiação os híbridos tornaram-se azul claro (CMC/PMo) e azul escuro (CMC/PWA), como mostra a figura 93 (a) e (b) respectivamente.

Os filmes híbridos mostraram uma significativa absorção entre 400 e 900 nm após a irradiação. Após eles serem expostos a luz UV por alguns minutos os filmes tornaram-se azuis e uma banda intensa por volta de 700 nm e outra menor em aproximadamente 480 nm foram observadas. Essas bandas são atribuídas a transferência de carga metal-metal, processo de intervalência (IVCD) ($\text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{Mo}^{+6}$ para CMC/PMo e $\text{W}^{+5} \rightarrow \text{W}^{+6}$ para CMC/PWA) e a transição d-d do molibdênio (Mo^{5+}) e tungstênio (W^{5+}) respectivamente.

Após a luz UV ser desligada, os filmes foram expostos ao ar durante um período de 15 dias. Após este período a amostra de CMC/PMo retornou aproximadamente 50% à sua coloração original enquanto que a amostra de CMC/PWA permaneceu com a mesma coloração (azul escuro) obtida após a irradiação.

De acordo com o mecanismo de coloração/descoloração proposto por Yamase para os POMs¹⁸¹, o comportamento fotocromico dos híbridos Matriz/PMo e Matriz/PWA se deve à interação de um elétron do átomo de oxigênio do PMo/PWA com o hidrogênio da matriz, sendo o outro elétron do átomo de oxigênio (no caso do O-H) transferido para o átomo do metal. Portanto, a redução do PMo/PWA e oxidação da matriz orgânica é realizada através de um processo radicalar. Segundo Yamase o oxigênio possui papel fundamental no processo de coloração/descoloração. A figura 104 mostra de forma esquemática o mecanismo proposto de coloração/descoloração.

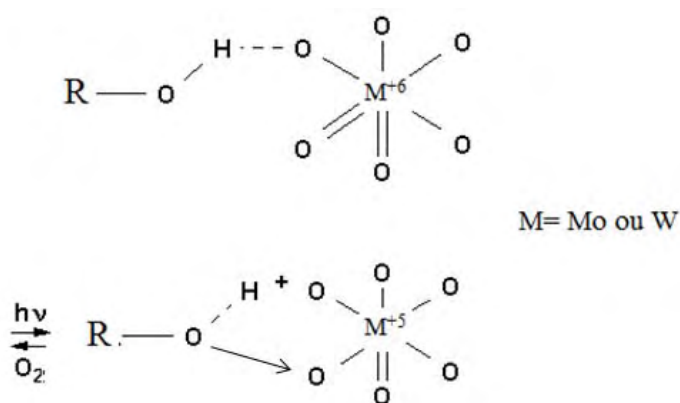


Figura 104. Representação esquemática do mecanismo proposto de coloração/descoloração segundo Yamase (extraída de¹⁸¹).

Para estes sistemas o oxigênio não se mostrou fundamental no processo de descoloração dos híbridos CMC/PMo e CMC/PWA. O híbridos após serem irradiados foram submetido a dois diferentes ambientes, o primeiro ao ar atmosférico e temperatura ambiente; e o segundo em uma câmara seca saturada com gás oxigênio e a temperatura ambiente (ambos no tempo de 15 dias e na ausência de luz). Em ambos os casos os híbridos apresentaram o mesmo comportamento. Para o híbrido CMC/PMo após os 15 dias a coloração voltou a aproximadamente 50% do valor de absorbância referente aos valores encontrados após 60 minutos de exposição a luz UV. Já para o híbrido CMC/PWA após os 15 dias a coloração azul escuro permaneceu inalterada. Estes resultados mostram que o oxigênio tem pouco (CMC/PMo) ou quase nenhuma (CMC/PWA) influência no processo de descoloração dos híbridos. Isso pode estar ocorrendo, pois os minerais (POMs) podem estar exercendo uma

propriedade de barreira, o que retarda a difusão de calor e de gases como o oxigênio e nitrogênio, no caso dos polímeros²³⁶⁻²³⁷.

4. Conclusões

Novos derivados celulósicos foram obtidos pela modificação química da celulose bacteriana.

No acetato de celulose (AC), foram sintetizadas amostras com diferentes graus de substituições variando-se o tempo de acetilação da CB. Fato esse foi importante, pois se conseguiu sintetizar amostras solúveis em diferentes solventes. A amostra que foi sintetizada utilizando-se o tempo de reação de 0,5 h apresentou solubilidade no solvente acetona, enquanto que as demais amostras (1,0 – 24 h) apresentaram solubilidade em diclorometano.

Para a produção da celulose microcristalina (MCC) foram utilizados soluções de ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico 2,5 mol L⁻¹ em sistema de refluxo em determinada temperatura. O comprimento da cadeia de celulose, expresso pelo grau de polimerização (GP), apresentou um valor que estão dentro da faixa relatada na literatura para amostras comerciais de MCC (150 – 300). Através das microscopias MEV pode-se observar a estrutura tridimensional da CB e a formação de partículas similares em aparência e tamanho às observadas para a MCC comercial, com o diferencial, de que para as amostras produzidas com ácido clorídrico e sulfúrico foram observadas ainda algumas fibras intactas da CB.

O derivado metilcelulose (MC) foi sintetizado utilizando-se o reagente dimetilsulfato (DMS) e iodometano como agentes metilantes. O GS obtido para as amostras em DMS foram mais elevados do que os obtidos usando-se a celulose de bagaço de cana-de-açúcar apresentados na literatura. Para a amostra em iodometano foi obtido um material com GS de 0,56. As amostras apresentaram solubilidade parcial em água formando uma boa dispersão neste solvente.

Amostras de carboximetilcelulose foram sintetizadas utilizando-se dois agentes carboximetilantes diferentes, o ácido monocloroacético e o monocloroacetato de sódio, variando-se também o solvente utilizado na reação entre o álcool isopropílico e o álcool etílico. Essas amostras apresentaram GS na faixa de 0,1 até 0,72 sendo que as amostras com GS acima de 0,3 mostraram uma melhor solubilidade em água.

Novos Materiais Multifuncionais Baseados em derivados de celulose bacteriana (CB) foram preparados e caracterizados.

As caracterizações morfológicas, elétricas e ópticas mostraram uma boa qualidade do filme de ITO depositado sobre todas as membranas, aonde a menor resistividade foi obtida para o substrato AC/ITO $4,40 \times 10^{-4}$ (Ω .cm). As caracterizações elétricas do filme de ITO

depositado sobre o substrato de AC transparente revelaram resultados similares aos substratos de ITO comercial.

O FOLED baseado em AC e CB apresentaram excelente eficiência e performance, resultados muito similares ao OLED de vidro, com as vantagens de ser flexível e biocompatível. Esses novos FOLEDs podem ser utilizados na preparação de e-paper, e-book, ou ainda na medicina por meio da Terapia Fotodinâmica (TFD).

Novos materiais luminescente foram obtidos pela incorporação de íons Eu^{3+} , pela síntese do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ no acetato de celulose. Os materiais compósitos foram obtidos na forma de membranas homogêneas e flexíveis e luminescentes. Os compósitos ACEutta demonstraram um aumento do tempo de vida e da eficiência quântica em relação ao complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, sugerindo que a habilidade de coordenação da matriz é suficientemente forte para se ligar ao metal substituindo as duas moléculas de água. O efeito antena do ligante nas membranas luminescentes mostrou maior eficiência quando comparado com complexo sólido, demonstrando a importância do estudo de novas matrizes para a preparação de materiais multifuncionais potencialmente interessantes para aplicações de dispositivos luminescentes.

Foram preparados e caracterizados novos HOIs fotocromicos por meio da simples incorporação do ácido fosfomolibdico (PMo) e do ácido fosfotúngstico (PWA) no preparo de filmes de CMC. Imagens EDS mostraram o sucesso obtido nestas incorporações bem como que os mesmos (PMo e PWA) foram homogeneamente distribuídos ao longo do filme de CMC. Resultados obtidos por FTIR revelaram que a estrutura de Keggin foi mantida dentro da membrana de CMC, e por meio da termogravimetria (TG/DTG) observou-se que com o aumento na concentração de PMo e PWA houve uma diminuição na estabilidade térmica dos HOIs. Os novos HOI apresentaram comportamento fotocromico irreversível sob atmosfera de ar e oxigênio.

Referências

- 1 KENNEDY, J. F. **Cellulose and its derivatives**: chemistry, biochemistry and applications. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 551 p.
- 2 SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- 3 PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3627-3635, 2007.
- 4 REN, J. L.; SUN, R. C.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation Stability**, v. 93, p. 786-793, 2008.
- 5 BROWN, R. M. Jr. Cellulose structure and biosynthesis: what is in store for the 21st century? **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 487-495, 2004.
- 6 ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.
- 7 FINK, H. P.; PURZ, H. J.; BOHN, A.; KUNZE, J. Investigation of the supramolecular structure of never dried bacterial cellulose. **Macromolecular Symposia**, v. 120, p. 207-217, 1997.
- 8 IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose – a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 261-270, 2000.
- 9 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HEBLER, N.; HORNUNG, M.; SCHMAUDER, H-P.; MARSCH, S. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, p. 49-96, 2006.
- 10 ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. **Microbiology Reviews**, v. 1, p. 35-58, 1991.
- 11 JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation Stability**, v. 59, p. 101-106, 1998.
- 12 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; UDHARDT, U.; MARSCH, S. Bacterial synthesized cellulose – artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1561-1603, 2001.
- 13 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

14 PECORARO, E.; MANZANI, D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: preparation, properties and applications. In: BALGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers composites and renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 1, cap. 17, p. 369-383.

15 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HESSLER, N.; KOTH, D.; SULTANOVA, B. Nanocellulose materials – different cellulose, different functionality. **Macromolecular Symposia**, v. 280, p. 60-71, 2009.

16 EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1-33, 2010.

17 SUTHERLAND, I. W. Novel and established applications of microbial polysaccharides. **Tibtech**, v. 16, p. 41-46, 1998.

18 GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R.; SAMIR, M. A. S. A. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal Adhesion Science and Technology**, v. 22, p. 545-567, 2008.

19 KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546-575, 2007.

20 OMOTO, T.; UNO, Y.; ASAI, I.; GEN, S-E. Bacterial cellulose. In: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids: bacterial cellulose**. Cambridge: CRC Press, 2000. Cap. 18.

21 BROWN, A. J. On an acetic ferment which forms cellulose. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 49, p. 432-439, 1886.

22 YAMADA, Y.; HOSHINO, K.; ISHIKAWA, T. The phylogeny of acid bacteria based on the partial sequences of 16S ribosomal RNA. The elevation of the subgenus *Gluconacetobacter* to the generic level. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 61, p. 1244-1251, 1997.

23 WILLIAMS, S.; CANNON, R. Alternative environmental roles for cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. **Applied Environmental Microbiology**, v. 55, p. 2448-2452, 1989.

24 CHÁVEZ-PACHECO, J. L.; MARTINEZ-YEE, S.; CONTRERAS-ZENTELA, M.; ESCAMILLÁ-MARVÁN, E. Celulosa bacteriana en *Gluconacetobacter xylinum*: biosíntese y aplicaciones. **Revista Especializada em Ciências Químico-Biológicas**, v. 7, p. 18-25, 2004.

25 ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. **Microbiology Reviews**, v. 1, p. 35-58, 1991.

- 26 SAXENA, I. M.; BROWN, M. Jr. Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts. **Annals of Botany**, v. 96, p. 9-21, 2005.
- 27 SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.
- 28 SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamental and applications. London: Academic Press, 1981. p. 52–55.
- 29 WOJCIECHCZAJ, A.; KRYSZYNOWICZA, A.; BIELECKIA, S.; BROWN, R. M. Jr. Leading opinion microbial cellulose—the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, p. 145-151, 2006.
- 30 CZAJA, W. K.; YOUNG, D. J.; KAWECKI, M.; BROWN, R. M. Jr. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1-12, 2007.
- 31 TABUCHI, M. Nanobiotech versus synthetic nanotech? **Nature Biotechnology**, v. 25, n. 4, p. 389-390, 2007.
- 32 BIO FILL PRODUTOS BIOTECNOLÓGICOS (Brasil). L. F. X. Farah. **Process for the preparation of cellulose film, cellulose film produced thereby artificial skin graft and its use**. US 4912049, 30 Sept. 1990, 10 June 1986.
- 33 XYLOS CORPORATION.COM. **Biomaterials for life**. Disponível em : <<http://www.xyloscorp.com>>. Acesso em: 8 mar. 2010.
- 34 CHENG, K-C.; CATCHMARK, J. M.; DEMIRCI, A. Effect of different additives on bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* and analysis of material property. **Cellulose**, v. 16, p. 1033-1045, 2009.
- 35 ZHOU, Q.; MALM, E.; NILSSON, H.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T.; BERGLUNDB, L. A.; BULONEA, V. Nanostructured biocomposites based on bacterial cellulosic nanofibers compartmentalized by a soft hydroxyethylcellulose matrix coating. **Soft Matter**, v. 5, n. 21, p. 4057-4340, 2009.
- 36 SAKAIRI, N.; SUZUKI, S.; UENO, K.; HAN, S-M.; NISHI, N.; TOKURA, S.; Biosynthesis of heteropolysaccharides by *Acetobacter xylinum*—synthesis and characterization of metal-ion adsorptive properties of partially carboxymethylated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 409-414, 1998.
- 37 CIENCHANSKA, D. Multifunctional bacterial cellulose/chitosan composite materials for medical applications. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 12, p. 69-72, 2004.
- 38 UT-BATTELLE LLC (United States of America). B. R. Evans; H. M. O'Neill; V. M. Jansen; J. Woodward. **Metallization of bacterial cellulose for electrical and electronic device manufacture**. US 6986963, 14 Dec. 2001, 19 June, 2003.

- 39 POMMET, M.; JUNTARO, J.; HENG, J. Y. Y.; MANTALARIS, A.; LEE, A. F.; WILSON, K.; KALINKA, G.; SHAFFER, M. S. P.; BISMARCK, A. Surface modification of natural fibers using bacteria: depositing bacterial cellulose onto natural fibers to create hierarchical fiber reinforced nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1643-1651, 2008.
- 40 DUBEY, V.; PANDEY, L. K.; SAXENA, C. Pervaporative separation of ethanol/water azeotrope using a novel chitosan-impregnated bacterial cellulose membrane and chitosan poly(vinyl alcohol) blends. **Journal Membrane Science**, v. 251, p. 131-136, 2005.
- 41 DUBEY, V.; SAXENA, C.; SINGH, L.; RAMANA, K.V.; CHAUHAN, R. S. Pervaporation of binary water ethanol mixtures through bacterial cellulose membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 27, p. 163-171, 2002.
- 42 PANDEY, L. K.; SAXENA, C.; DUBEY, V. Studies on pervaporative characteristics of bacterial cellulose membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 213-218, 2005.
- 43 NAKAYAMA, A.; KAKUGO, A.; GONG, J. P.; OSADA, Y.; TAKAI, M.; ERATA, T.; KAWANO, S. High mechanical strength double-network hydrogel with bacterial cellulose. **Advanced Functional Materials**, v. 14, p. 1124-1128, 2004.
- 44 MARTINS, I. M. G.; MAGINA, S. P.; OLIVEIRA, L.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; GANDINI, A. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2163-2168, 2009.
- 45 HAGIWARA, Y.; PUTRA, A.; KAKUGO, A.; FURUKAWA, H.; GONG, J. P. Ligament-like tough double-network hydrogel based on bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 17, p. 93-101, 2010.
- 46 KRAMER, F.; KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; HEßLER, N.; WESARG, F.; FRIED, W.; STADERMANN, D. Nanocellulose polymer composites as innovative pool for (Bio)material development. **Macromolecular Symposia**, v. 244, p. 136-148, 2006.
- 47 ZIMMERMSNN, K. A.; LEBLANC, J. M.; SHEETS, K. T.; FOX, R. W.; GATENHOLM, P. Biomimetic design of a bacterial cellulose/ hydroxyapatite nanocomposite for bone healing applications. **Materials Science and Engineering**, 2009.
Doi:10.1016/j.msec.2009.10.007.
- 48 WAN, Y. Z.; HUANG, Y.; YUAN, C. D.; RAMAN, S.; ZHU, Y.; JIANG, H. J.; HE, F.; GAO, C. Biomimetic synthesis of hydroxyapatite /bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 27, p. 855-864, 2007.
- 49 BODIN, A.; GUSTAFSSON, L.; GATENHOLM, P. Surface-engineered bacterial cellulose as template for crystallization of calcium phosphate. **Journal of Biomaterials Science Polymer**, v. 17, p. 435-447, 2006.

50 HUTCHENS, S. A.; BENSON, R. S.; EVANS, B. R.; O'NEILL, H. M.; RAWN, C. J. Biomimetic synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite in a natural hydrogel. **Biomaterials**, v. 27, p. 4661-4670, 2006.

51 HOUNG, L.; WANG, Y. L.; JIA, S. R.; HUANG, Y.; GAO, C. ; WAN, Y. Z. Hidroxiapatite/ bacterial cellulose composites synthesis via a biomimetic route. **Materials Letters**, v. 60, p. 1710-17013, 2006.

52 SHI, S.; CHEN, X.; ZHANG, X.; SHEN, W.; LI, X.; HU, W.; WANG, H. Biomimetic mineralization synthesis of calcium-deficient carbonate-containing hydroxyapatite in a three-dimensional network of bacteria cellulose. **Journal Chemistry Technology Biotechnology**, v. 84, p. 285-290, 2009.

53 NGE, T. T.; SUGIYAMA, J. Surface functional group dependent apatite formation on bacterial cellulose microfibrils network in a simulated body fluid. **Journal Biomedical Materials Research, A**, v. 81, p. 124-34, 2007.

54 UT BATTELLE LLC(UNAC-C) (United States of America). B. R. Evans; S. Y. Limaye; H. M. Oneill; S. Subramanian. **Photoactivated antimicrobial wound dressing for treating wound comprises photocatalytic membrane comprising bacterial cellulose hydrogel membrane having immobilized photocatalytic particles**. US2009209897-A1, Fev. 2008, Aug. 2009.

55 EVANS, B. R.; O'NEIL, H.; HUGH, M.; MALYVANH, V. P.; LEE, I.; WOODWARD, J. Palladium – bacterial cellulose membranes for fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p. 917-923, 2003.

56 YOON, S. H.; JIN, H. J.; KOOK, M. C.; PYUN, Y. R. Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1280-1284, 2006.

57 DAOUD, W. A.; XIN, J. H.; ZHANG, Y-H. Surface functionalization of cellulose fibers combined bactericidal activities. **Surface Science**, v. 599, p. 69-75, 2005.

58 ZHANG, D.; QI, L. Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes. **Chemistry Communication**, v. 21, p. 2735- 2737, 2005.

59 BARUD, H. S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; MARTINES, M. A. U.; DEXPERT-GHYS, J.; MARQUES, R. F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal characterization of bacterial cellulose-phosphate composite membrane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 815- 818, 2007.

60 HISANO, C. **Desenvolvimento de materiais compósitos baseados em celulose bacteriana produzida por *Acetobacter xylinum***. 2006. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

- 61 SASKA, S.; BARUD, H. S. ; GASPAR, A. M. M. ; MARCHETTO, R. ; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Hidroxiapatita para regeneração óssea guiada. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 5., 2008, Ouro Preto. **Resumos...**Ouro Preto: COLAOB, 2008. p. 85.
- 62 PINTO, E. R. P. **Estudo do sistema celulose bacteriana-poliuretano para a produção de novos compósitos**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- 63 SOUZA, J. L.; BARUD, H. S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) biocomposites. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Carlos: ABPOL, 2009. v. 1, p. 86.
- 64 BARUD, H. S.; BARRIOS, C. E.; REGIANE, T.; MARQUES, R. F. C.; VERELST, M.; DEXPERT-GHYS, J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering C: Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 28, p. 515-518, 2008.
- 65 MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA, P. C.; BARUD, H. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Materials Letters**, v. 63, p. 797-799, 2009.
- 66 MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA P. C.; BARUD, H. S.; VALLE, A. S. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 72-77, 2010.
- 67 LIMA, L. R. de; BARUD, H. S.; BERRETTA, A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. **Géis e cremes de celulose bacteriana contendo própolis**. Ribeirão Preto: Apis Flora, 2009. Projeto de Pesquisa.
- 68 ARAÚJO JÚNIOR, A. M.; BARUD, H. S.; BERRETTA, A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Novos compósitos de celulose bacteriana contendo própolis. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 5., 2008, Ouro Preto. **Resumos...** Ouro Preto: COLAOB, 2008.
- 69 PEROTTI, G. F.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Bacterial cellulose-clay bio-nanocomposites. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA EM PESQUISA DE MATERIAIS, 7., 2008, Guarujá. **Resumos...** São Carlos: SBPMAT, 2008. v. 1, p. 20.
- 70 BARUD, H. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARTINES, M. A. U.; DEXPERT-GHYS, J.; MARQUES, R. F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose- silica organic-inorganic hybrids. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 46, p. 363-367, 2008.
- 71 AJINOMOTO CO. INC. SONY CORPORATION, ASSIGNEE (Japan). S. Yamanaka; E. Ono; K. Watanabe; M. Kusakabe; Y. Suzuki. **Hollow microbial cellulose, process for preparation thereof, and artificial blood vessel formed of said cellulose**. European patent, EP0396344A2, Nov. 1990, Aug. 1991.

72 COMISKEY, B.; ALBERT, J. D.; YOSHIKAWA, H.; JACOBSON, J. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. **Nature**, v. 394, p. 253-255, 1998.

73 YANO, H.; SUGIYAMA, J.; NAKAGAITO, A. N.; NOGI, M.; MATSUURA, T.; HIKITA, M.; HANADA, K. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. **Advance Materials**, v. 17, p. 153-155, 2005.

74 NOGI, M.; YANO, H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in electronics device industry. **Advanced Materials**, v. 20, p. 1849-1852, 2008.

75 BARUD, H. S.; CAIUT, J. M. A.; LEGNANI, C.; CREMONA, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Finas e flexíveis: pesquisadores brasileiros criam telas multimídia com papel transparente e dobrável. **Revista Fapesp**, n. 164, p. 70, 2009.

76 EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress Polymer Science**, v. 26, p. 1605-1688, 2001.

77 GEYER, U.; HEINZE, T.; STEIN, A.; KLEMM, D.; MARSCH, S.; SCHUMANN, D.; SCHMAUDER, H-P. Formation, derivatization and applications of bacterial cellulose. **International Journal Biological Macromolecules**, v.16, n. 6, p. 343-347, 1994.

78 BARUD, H. S.; ARAUJO JUNIOR, A. M.; SANTOS, D. B.; 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, p. 61-69, 2008.

79 YE, D. Y.; FARRIOL, X. Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 1, p. 54-62, 2007.

80 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7730**: pasta celulósica – determinação da viscosidade em solução de cuproetilenodiamina (Cuen) com viscosímetro do tipo capilar. Rio de Janeiro, 1998.

81 CRUZ, S. F. **Caracterização do acetato de celulose produzido a partir da acetilação heterogênea da bagaço de cana-de-açúcar**. 2002. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.

82 EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress Polymer Science**, v. 26, p. 1605-1688, 2001.

83 MAUNU, S.; LITIÃ, T.; KAULIOMÄKI, S.; HORTLING, B.; SUNDQUIST, J. ¹³C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps. **Cellulose**, v.7, n. 2, p. 147-159, 2000.

- 84 VANDERHART, D. L.; HYATT, J. A.; ATALLA, R. H.; TIRUMALAI, V. C. Solid-State ^{13}C NMR and raman studies of cellulose triacetate: oligomers, polymorphism, and inferences about chain polarity. **Macromolecules**, v. 29, n. 2, p. 730-739, 1996.
- 85 TABUCHI, M.; WATANABE, K.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. Acetylation of bacterial cellulose: preparation of cellulose acetate having a high degree of polymerization. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 67, n. 7, p. 1451-1454, 1998.
- 86 KIM, D-Y.; NISHIYAMA, Y.; KUGA, S. Surface acetylation of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 9, n. 4, p. 361-367, 2002.
- 87 YAMAMOTO, H.; HORII, F.; HIRAI, A. Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS ^{13}C NMR spectroscopy. **Cellulose**, v. 13, n. 3, p. 327-342, 2006.
- 88 EL-SAKHAWY, M.; HASSAN, M. L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 1-10, 2007.
- 89 FMC CORPORATION (United States Of America). A. C. Venables; G. S. Buliga; S. M. Dell; J. A. Colliopoulos. **Ultra-fine microcrystalline cellulose compositions process**. US6037380, 02 June 1988, 14 Mar. 2000.
- 90 DOGAN, N.; MCHUGH, T. H. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxyl propyl methyl cellulose microcomposite films. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 16-22, 2007.
- 91 INTERNATIONAL PAPER COMPANY (United States of America). X. T. Nguyen. **Process for preparing microcrystalline cellulose**. US7005514, 16 Out. 2002, 28 Feb. 2006.
- 92 SHLIEOUT, G.; ARNOLD, K.; MULLER, G. Powder and mechanical properties of microcrystalline cellulose with different degrees of polymerization. **AAPS PharmSciTech**, v. 3, n. 2, p. 45-54, 2001.
- 93 BOLHUIS, G. H.; CHAWHAN, Z. T. Materials for direct compaction. In: ALDERBON, G.; NYSTRÖM, C. (Ed.). **Pharmaceutical powder compaction technology**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 419-501.
- 94 MUÑOZ-RUIZ, A.; ANTEQUERA, V. V.; PARALES, C. M.; BALLESTEROS, R. J. C. Tableting properties of new granular microcrystalline celluloses. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 40, n. 1, p. 36-40, 1994.
- 95 TOLER, A. B.; SCHMIDT, C. A. Excipientes à base de celulose e lactose para compressão direta. **Disciplinarum Scientia**, v. 6, n. 1, p. 61-80, 2005.
- 96 DAUTZENBERG, H. **Polyelectrolytes: formation, characterization and application**. Munich: Hanser/Gardner Publications, 1994. p. 343.
- 97 GILBERT, R. D. **Cellulosic polymers, blends and composites**. Munich: Hanser/Gardner Publications, 1994. p. 244.

- 98 BALSER, K.; HOPPE, L.; EICHER, T.; WENDEL, M.; ASTHEIMER, A-J. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1996. v. A5, p. 461.
- 99 DAHLGREN, L. Cellulose ethers: properties and applications. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed.). **Wood and cellulose**. Chichester: Horwood Publishing, 1987. p. 427, 428.
- 100 NICHOLSON, M. D.; MERRITT, F. M. Cellulose chemistry: its application. In: NEVELL, TH.; ZERONIAN, P.; HAIG, S. (Ed.). **Wood and cellulose**. Chichester: Horwood Publishing, 1989. p. 363-365.
- 101 FEDDERSEN, R. L.; THORP, S. N. Polysaccharides and their derivatives. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER J. N. (Ed.). **Industrial gums**. San Diego: Academic Press, 1993. p. 537.
- 102 GILMARA, O. M. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 102 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 103 CARASCHI, J. C. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de açúcar**. 1997. 188 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- 104 NICHOLSON, M. D.; MERRIT, F. M. Cellulose ethers. In: NEVELL, T. P.; ZERONIAN, H. S. **Cellulose chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1985. Cap. 15.
- 105 JUSTE, K. E.; MAJEWICZ, T. G. Cellulose ethers. In: MARK, H. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley, 1985. v. 3, p. 226-269.
- 106 MINCHUERRI, A. S.; AZANHA, E. S. **Plano de desenvolvimento técnico**. São Paulo: Rener Dupont Tintas Automotivas e Industriais, 1996. p. 69. (Curso Básico de Tintas I).
- 107 FELCHT, U. H. Cellulose ethers: synthesis, application and analytical aspects. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WEDLOCK, D. J.; WILLIAMS, P. A. (Ed.). **Cellulose and its derivatives: chemistry, biochemistry and applications**. New York: John Wiley, 1985. p. 273-284.
- 108 CHAUDHARI, S. N. K.; GOUNDEN, K. C.; SRINIVASAN, G. High resolution ^{13}C -NMR spectroscopy of sodium carboxy methyl cellulose. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 337-342, 1987.
- 109 VIEIRA, R. G. P. **Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana de açúcar**. 2004. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

- 110 VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; SILVA, W. G.; MOTTA, L. A. C. Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing a dmixture for cement based material. **Carbohydrate Polymer**, v. 8, n. 1, p. 779-783, 2009.
- 111 RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 2, p. 205-210, 2007.
- 112 FU, X.; CHUNG, D. D. L. Effect of polymer admixtures to cement on the bond strength and electrical contact resistivity between steel fiber and cement. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 1, p. 189-194, 1996.
- 113 FU, X.; CHUNG, D. D. L. Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 2, p. 535-538, 1996.
- 114 XUE, J.; NGADI, M. Effects of methylcellulose, xanthan gum and carboxymethylcellulose on thermal properties of batter systems formulated with different flour combinations. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n.1, p. 286-295, 2009.
- 115 MITCHELL, K.; FORD, J. L.; ARMSTRONG, D. J.; ELLIOT, P. N. C.; HOGAN, J. E.; ROSTRON, C. The influence of concentration on the release drugs from gels and matrices containing Methocel®. **International Journal of Pharmaceutics**, v.100, n.1, p. 155–163, 1993.
- 116 BRANDT, L. Cellulose ethers. In: GERHARTZ, W.; STEPHEN, Y.Y., THOMAS, C. F.; PFEFFERKORN, R.; JAMES F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: Wiley, 1986. p. 461-488.
- 117 DONGES, R. Non-ionic cellulose ethers. **British Polymer Journal**, v. 23, n. 1, p. 315-326, 1990.
- 118 GREENWAY, T. M. Water-soluble cellulose derivatives and their commercial use. In: GILBERT, R. (Ed.). **Cellulosic polymers, blends and composites**. Viena: Hanser Publishers, 1994. p. 173-188.
- 119 COFFEY, D. G.; BELL, D. A. Cellulose and cellulose derivatives. In: STEPHEN, A. M.; PHILIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. New York: CRC Press, 1995. p. 123-153.
- 120 GUO, J.; SKINNER, G.; HARCUM, W.; BARNUM, P. Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers. **Pharmaceutical Sciences and Technology**, v. 1, n. 1, p. 254-261, 1998.
- 121 WILLIAMS, R.; MITTAL, G. S. Water and fat transfer properties of polysaccharide films on fried pastry mix. **Lebensmittel-Wissenschaft und- Technology**, v. 32, n. 7, p. 440-445, 1999.

- 122 VIEIRA, R. P. G.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 182-189, 2007.
- 123 POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic processes in organic crystals**. London: Oxford University Press, 1982. 1328 p.
- 124 GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 572-582, 2006.
- 125 PEREIRA, A. **Desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- 126 BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. A new method of emission of light by certain organic compounds. **Journal of Chemical Physics**, v. 50, p. 64-68, 1953.
- 127 POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in organic crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 8, p. 2042, 1963.
- 128 HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. Recombination radiation in anthracene crystals. **Physical Review Letters**, v. 14, n. 7, p. 229-231, 1965.
- 129 TANG, C.; VANSLYKE, S. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.
- 130 MIYATA, S.; NALWA, H. S. (Ed.). **Organic electroluminescent materials and devices**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1997. p. 293.
- 131 BRAUN, D.; HEEGER, A. J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 18, p. 1982, 1991.
- 132 CHOI, M.; KIM, Y.; HA, C. Polymers for flexible displays: from material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 6, p. 581-630, 2008.
- 133 HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science Engineering**, v. R39, n. 5/6, p. 143-222, 2002.
- 134 LEGNANI, C. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares**. 2006. 213 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 135 CUI, J.; WANG, A.; EDLEMAN, N. L.; NI, J.; LEE, P.; ARMSTRONG, N. R.; MARKS, T. J. Indium tin oxide alternatives high work function transparent conducting oxides as anodes for organic light-emitting diodes. **Advanced Materials**, v. 13, n. 19, p. 1476-1480, 2001.

- 136 SUGIYAMA, K.; ISHII, H.; OUCHI, Y.; SEKI, K. Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 295-298, 2000.
- 137 LIANG, C. J.; HONG, Z. R.; LIU, X. Y.; ZHAO, D. X.; ZHAO, D.; LI, W. L.; PENG, J. B.; YU, J. Q.; LEE, C. S.; LEE, S. T. Organic electroluminescent devices using europium complex as an electron-transport emitting layer. **Thin Solid Films**, v. 359, p. 14-16, 2000.
- 138 REYES, R.; SILVA, C. F. B. ; BRITO, H. F. de; CREMONA, M. Growth and characterization o FOLEDS with europium complex as emission layer. **Brazilian Journal of Physics**, v. 32, n. 2B, p. 535-539, 2002.
- 139 REYES, R.; HERING, E. N.; CREMONA, M.; SILVA, C. F. B. da; BRITO, H. F. de; ACHETEC, C. A. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. **Thin Solid Films**, v. 23-29, p. 420-421, 2002.
- 140 AZIZ, H.; POPOVIC, Z. D. Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p.4522-4532, 2004.
- 141 OLIVEIRA, H. P. M de; COSSIELO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, p. 277-286, 2006.
- 142 KHAN, R. U. A.; HUNZIKER, C.; GUNTER, P. Perspectives on organic light-emitting diodes for display applications. **Journal of Materials Science: Materials Electron**, v. 17, p. 467-474, 2006.
- 143 KOVAC, J.; PETERNAI, L.; LENGYEL. Advanced light emitting diodes structures for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 22-26, 2003.
- 144 BARUD, H. S. **Materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana**. 2010. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 145 WONG, W. S.; SALLEO, A. Overview of flexible electronics technology. In: WONG, W. S.; SALLEO, A. (Ed.). **Flexible electronics: materials and applications**. New York: Springer Science, 2009. p. 1-20.
- 146 WEBER, A.; DEUTSCHBEIN, S.; PLICHTA, A.; HABECK, A. Thin glass polymer systems as flexible substrates for displays. **Society for Information Display**, v. 5, p. 33- 53, 2002.
- 147 SHIN, H. S.; KOO, J. B.; JEONG, J. K.; MO, Y. G.; CHUNG, H. K.; CHEON, J. H. 4.1 inch top-emission AMOLED on flexible metal foil. **Society for Information Display**, v. 5, p. 36- 1642, 2005.
- 148 UMMARTYOTIN, S.; JUNTARO, J.; SAIN, M.; MANUSPIYA, H. Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting diode (OLED) display. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 92-97, 2012.

149 CONNELLY, N.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. **Nomenclature of inorganic chemistry**. Cambridge: IUPAC, 2005. 366 p.

150 ISOLANI, P. C.; MARTINS, T. S. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

151 COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. West Sussex: John Wiley and Sons, 2006. 263 p.

152 PUCHE, R. S.; CARO, P. **Rare Earths**: cursos de verano de El Escorial. Madrid: Editorial Complutense, 1998. 337 p.

153 ALEXANDER, V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 273–342, 1995.

154 SOUKKA, T.; HÄRMÄ, H. Lanthanide nanoparticles as photoluminescent reporters. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Turku: Springer, 2011. p. 1-36.

155 BIAN, Z. Q.; HUANG, C. H. **Progress in electroluminescence based on lanthanide complexes**. In: YERSIN, H. Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials. Berlin: Wiley-VCH, 2008. p. 177.

156 LUNSTROOT, K.; DRIESEN, K.; NOCKEMANN, P.; GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K.; BELLAYER, S.; BIDEAU, J. L.; VIOUX, A. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. **Chemical Materials**, v.18, p. 5711-5715, 2006.

157 KUMAR, K.; TWEEDLE, M. F. Macrocyclic polyaminocarboxylate complexes of lanthanides as magnetic resonance imaging contrast agents. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 3, p. 515-520, 1993.

158 SÁ, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

159 WEISSMAN, S. I. J. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **Chemical Physics**, v. 10, p. 214-217, 1942.

160 LAKOWICKZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2006. p. 923.

161 ALVES JÚNIOR, S.; LIMA, P. P.; MALTA, O. L. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 805-808, 2005.

162 BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide-containing luminescent molecular edifices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408/412, p. 934-944, 2006.

163 SATO, S.; BULL WADA, M. Relation between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth -diketone chelate. **Chemical Society of Japan**, v. 43, p. 1955-1962, 1970.

164 DE SA, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGA, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. da. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

165 CAIUT, J. M. A.; BARUD, H. S.; SANTOS, M. V.; OLIVEIRA, U. L.; MENEZES, J. F. S. MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Luminescent multifunctional biocellulose membranes. **SPIE Conference**, v. 8104, 2011. DOI: 10.1117/12.895418.

166 KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2357-2368, 2002.

167 LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; BINNEMANS, K. Covalent coupling of luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) complexes on a merrifield resin. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2148-2154, 2005.

168 MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, M. A. P.; BERMUDEZ, V. D.; CARLOS, L. D. Enhanced emission from Eu(III) β -diketone complex combined with ether-type oxygen atoms of di-ureasil organic inorganic hybrids. **Journal of Luminescence**, v. 104, p. 93-101, 2003.

169 BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2303-2345, 2002.

170 NOCKEMANN, P.; BEURER, E.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; VAN HECKE, K.; VAN MEERVELT, L.; BINNEMANS, K. Photostability of a highly luminescent europium beta-diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, v. 1, p. 4354-4356, 2005.

171 BINNEMANS, K. Lanthanides and actinides in ionic liquids. **Chemical Reviews**, v.107, p. 2592-2614, 2007.

172 PHILIPS CORP (United States of America). P. K. Sharma; A. R. Van Doorn; A. G. J. Staring. **Optical amplifier**. US5554747, 7 June 1995, 10 Sept. 1996.

173 MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA P. C.; BARUD, H. S.; VALLE, A. S. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 72-77, 2010.

174 LIU, H. G.; LEE, Y. I.; QIN, W. P.; JANG, K. W.; FENG, X. S. Studies on composites formed by europium complexes with different ligands and polyvinylpyrrolidone. **Materials Letters**, v. 58, p. 1677-1682, 2004.

175 KAI, J.; PARRA, D. F. BRITO, H. F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly- β hydroxybutyrate (PHB) in film form. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 4549-4554, 2008.

176 KATSOULIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 359-387, 1998.

177 LOPES, A. S. **Filmes híbridos orgânico-inorgânicos formados pela técnica da automontagem eletrostática camada por camada contendo polioxometalatos do tipo Keggin**. 2010. 110 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

178 GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials: in search of synergic activity. **Advanced Materials**, v. 13, n. 3, p. 163-164, 2001.

179 QI, W.; WU, L. Polyoxometalate/polymer hybridmaterials: fabrication and properties. **Polymer International**, v. 58, p. 1217-1225, 2009.

180 JEANNIN, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 51-76, 1998.

181 YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 307-325, 1998.

182 CASAÑ-PASTOR, N.; GÓMES-ROMERO, P. Polyoxometalates: from inorganic chemistry to materials science. **Frontiers in Bioscience**, v. 9, p. 1759-1770, 2004.

183 PAPAConstantinou, E. Photochemistry of polyoxometalates of molybdenum. **Chemical Society Reviews**, v. 18, p. 1-31, 1989.

184 GÓMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. **Hybrid materials, functional applications. An introduction**: functional hybrid materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p. 1-14.

185 HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 810-879, 2006.

186 LI, H.; QI, W.; LI, W.; SUN, H.; BU, W.; WU, L. A highly transparent and luminescent hybrid based on the copolymerization of surfactant-encapsulated polyoxometalate and methyl methacrylate. **Advanced Materials**, v. 17, p. 2688-2692, 2005.

187 LI, H.; QI, W.; SUN, H.; LI, P.; YANG, Y.; WU, L. A novel polymerizable pigment based on surfactant-encapsulated polyoxometalates and their application in polymer coloration. **Dyes Pigments**, v. 79, p. 105-110, 2008.

188 CHEN, J.; AI, L. M.; FENG, W.; XIONG, D. Q.; LIU, Y.; CAI, W. M. Preparation and photochromism of nanocomposite thin film based on polyoxometalate and polyethyleneglycol. **Materials Letters**, v. 61, p. 5247-5249, 2007.

- 189 SHANMUGAM, S.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJAN, T. K. Photochemically reduced polyoxometalate assisted generation of silver and gold nanoparticles in composite films: a single step route. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, p. 175-183, 2007.
- 190 WANG, Z.; MA, Y.; ZHANG, R.; PENG, A.; LIAO, Q.; CAO, Z.; FU, H.; YAO, J. Reversible luminescent switching in a $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]_{13}$ agarose composite film by photosensitive intramolecular energy transfer. **Advanced Materials**, v. 21, p. 1737-1741, 2009.
- 191 YIN, R.; GUAN, X-H.; GONG, J.; QU, L-Y. Evaluation of swelling capacity of poly(vinyl alcohol) fibrous mats dealt with polyoxometalate containing vanadium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 1677-1682, 2007.
- 192 LU, X. F.; LIU, X. C.; WANG, L. F.; ZHANG, W. J.; WANG, C. Fabrication of luminescent hybrid fibres based on the encapsulation of polyoxometalate into polymer matrices. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3048-3053, 2006.
- 193 CHEN, J.; LIU, Y.; XIONG, D-Q, FENG, W.; CAI, W-M. Preparation and photochromic behavior of crosslinked polymer thin films containing polyoxometalates. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 2864-2868, 2008.
- 194 CHEN, J.; AI, L. M.; FENG, W.; XIONG, D-Q.; LIU, YAN.; CAI, W. M. Preparation and photochromism of nanocomposite thin film based on polyoxometalate and polyethyleneglycol. **Materials Letters**, v. 61, p. 5247-5249, 2007.
- 195 FENG, W.; DING, Y.; LIU, Y.; LUB, R. The photochromic process of polyoxometalate-based nanocomposite thin film by in situ AFM and spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 347-352, 2006.
- 196 ZHANG, T. R.; LU, R.; LIU, X. L.; ZHAO, Y. Y.; LI, T. J.; YAO, N. J. Photochromic polyoxotungstoeuropate $\text{K}_{12}[\text{EuP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ / polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, p. 458-463, 2003.
- 197 GONG, J.; LI, X-D.; SHAO, C-L.; DING, B.; LEE, D-R.; KIM, H-Y. Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/ $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ hybrid membranes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 79, p. 87-93, 2003.
- 198 FENG, W.; ZHANG, T. R.; LIU, Y.; LU, R.; ZHAO, Y. Y.; YAO, J. N. Photochromic behavior of nanocomposite hybrid films of finely dispersed phosphotungstic acid particles into polyacrylamide. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1045-1048, 2003.
- 199 FENG, W.; ZHANG, T. R.; LIU, Y.; LU, R.; ZHAO, Y. Y.; LI, T. J.; YAO, J. N.; Sonochemical preparation of photochromic nanocomposite thin film based on polyoxometalates well dispersed in polyacrylamide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 169, p. 1-5, 2002.
- 200 SASSI, J. F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995.

- 201 PARALIKAR, K. M.; BHATAWDEKAR, S. P. Microcrystalline cellulose from bagasse pulp. **Biological Wastes**, v. 24, p. 75-77, 1988.
- 202 KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. v. 1, p.130- 165.
- 203 RODRIGUES FILHO, G.; PASQUINE, S. F. C.; CERQUEIRA, D. A.; PRADO, V. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Water flow through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal of Membrane Science**, v. 177, p. 225-231, 2000.
- 204 PULEO, A. C.; PAUL, D. R.; KELLEY, S. S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose-acetate. **Journal of Membrane Science**, v. 47, n. 3, p. 301-332, 1989.
- 205 HONG, L. Tr.; BORRMEISTER, B.; DAUZENBERG, H.; PHILIPP, B. Analytical methods in cellulose chemistry. **Zellstoff Und Papier**, v. 5, p. 207-210, 1978.
- 206 KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: functionalization of cellulose**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. v. 2, p. 207-234.
- 207 HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch: a review. **Macromolecular Symposia**, v. 223, p. 13-29, 2005.
- 208 CHEN, C. L. **Methods in lignin chemistry**. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York: John Wiley & Sons, 1971. p. 465-471.
- 209 KARRASCH, A.; JÄGER, C.; SAAK, B.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T. Solid-state NMR studies of methyl celluloses. Part. 2: determination of degree of substitution and O-6 vs. O-2/O-3 substituent distribution in commercial methyl cellulose samples. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1159-1166, 2009.
- 210 MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal**. 2011. 80 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- 211 STEINMEIER, H. Acetate manufacturing, process and technology: chemistry of cellulose acetylation. **Macromolecular Symposium**, v. 208, p. 49-60, 2004.
- 212 WADA, M.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings. **Journal of Wood Science**, v. 47, p. 124-128, 2001.
- 213 YAMAMOTO, H.; HORII, F.; HIRAI, A. Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy. **Cellulose**, v. 13, n. 3, p. 327-342, 2006.

- 214 NELSON, M. L.; O'CONNOR, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, p. 1325-1341, 1964.
- 215 UESU, N. Y.; PINEDA, A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Microcrystalline cellulose from soybean husk: effects of solvent treatments on its properties as acetylsalicylic acid carrier. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 206, p. 85-96, 2000.
- 216 ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-1677, 2004.
- 217 BARBA, C.; MONTANÉ, D.; FARRIOL, X.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses from non-wood pulps II: Rheological behavior of CMC in aqueous solution. **Cellulose**, v. 9, p. 327-335, 2002.
- 218 DÁPIA, S.; SANTOS, V.; PARAJO, J. C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine-free-bleached milox pulps. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 289-296, 2003.
- 219 BAAR, A.; KULICKE, W. M.; SZABLIKOWSKI, W.; KIESEWETT, R. Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterization of carboxymethylcellulose. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 195, p. 1483-1492, 1994.
- 220 McMURRY, J. **Química orgânica**. São Paulo: Cengage Learning, 2009. v. 1.
- 221 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2005. p. 557-583.
- 222 CRUZ, S. F. **Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas**. 2011. 131 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- 223 CANEVAROLO, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber, 2003. p. 448.
- 224 SOLÍS-FUENTES, J. A.; DURÁN-DE-BAZÚA, M. C. Mango seed uses: thermal behavior of mango seed almond fat and its mixtures with cocoa butter. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 1, p. 71-78, 2004.
- 225 OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES FILHO, G.; VIEIRA, J. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; OLIVEIRA, R. J.; SILVA, W. G.; MOTTA, L. A. C. Synthesis and application of methylcellulose extracted from waste newspaper in CPV-ARI Portland cement mortars. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 3, p. 1380-1385, 2010.
- 226 CALIL, V. **Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

- 227 FORTUNATO, E.; GODINHO, M. E.; SANTOS, H.; MARQUES, A.; ASSUNÇÃO, V.; PEREIRA, L.; ÁGUAS, H.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Surface modification of a new flexible substrate based on hydroxypropylcellulose for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 127-131, 2003.
- 228 MORIKAWA, H.; FUJITA, M. Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 339, p. 309-313, 1999.
- 229 LI, W.; JONES, R. A.; ALLEN, S. C.; HEIKENFELD, J. C.; STECKL, A. J. Maximizing Alq3 OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion out coupling lenses. **Journal of Display Technology**, v. 2, n. 2, p. 143-152, 2006.
- 230 DE SALVI, D. T. B.; BARUD, H. S.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO S. J. L. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic–inorganic hybrid films. **Journal of Sol- Gel Science Technology**, v. 63, p. 211-218, 2012.
- 231 GAO, C.; XIONG, G. Y.; LUO, H. L.; REN, K. J.; HUANG, Y.; WANG, Y. Z. Dynamic interaction between the growing Ca-P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 365-373, 2010.
- 232 LIANG, C. Y. Infra red and raman spectra of europium (III) β -diketonates. **Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, p. 811 -831, 1970.
- 233 HASIK, M.; PRON, A.; POZNICZEK, J.; BIELANSKI, A.; PIWOWARSKA, Z.; KRUCZALA, K.; DZIEMBAJ, R. Physicochemical and catalytic properties of polyaniline protonated with 12-molybdophosphoric acid. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 90, p. 2099–2106, 1994.
- 234 FENG, W.; ZHANG, T. R.; LIU, Y.; LU, R.; ZHAO, Y. Y.; YAO, J. N. Photochromic behavior of nanocomposite hybrid films of finely dispersed phosphotungstic acid particles into polyacrylamide. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1045-1048, 2003.
- 235 SZCZESNIAK, L.; RACHOCKI, A.; TRITT-GOC, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. **Cellulose**, v. 15, n. 3, p. 445-451, 2008.
- 236 MARTUCCI, J.; VAZQUEZ, A.; RUSECKAITE, R. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 1, p. 117-122, 2007.
- 237 ZHANG, Z.; LEE, J-H.; LEE, S-H.; HEO, S-B.; PITTMAN, C. Jr. Morphology, thermal stability and rheology of poly(propylene carbonate)/organoclay nanocomposites with different pillaring agents. **Polymer**, v. 49, n. 12, p. 2947-2956, 2008.