

**Commar** UNESP – Universidade Estadual Paulista  
**Campus de Araraquara**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose  
bacteriana.**

**Hernane da Silva Barud**

**Dissertação de Mestrado.**  
**2006**

**Hernane da Silva Barud**

**Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana.**

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

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.**

**Araraquara  
2006**

# **DADOS CURRICULARES**

Hernane da Silva Barud

## **1 DADOS PESSOAIS.**

1.1 Nascimento : 05 de abril de 1978.

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Volta Redonda

1.4 Estado Civil: casado

1.5 Filiação: Pai: Hermano Elias de Souza Barud.

Mãe: Edna Aparecida da Silva Barud.

1.6 Profissão: Químico

1.7 Endereço: Rua Pedro Aranha do Amaral, 735/41, São José, Araraquara.

1.8 Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/n.

## **2 FORMAÇÃO ACADÊMICA**

2.1 Técnico em Química – Colégio Volta Redonda – 1996.

2.2 Licenciado e Bacharel em Química – Universidade Federal de Juiz de Fora – 2003.

*Dedico este trabalho:*

*Ao meu amado Deus, ao Seu filho Jesus Cristo, e ao doce e  
companheiro Espírito Santo!*

*A minha amada esposa, Hélida, você tem sido sábia para edificar o  
nosso lar. Faltam-me palavras para expressar o quanto você é preciosa  
e amada.*

*Aos meus pais, pelo incentivo em todos os níveis, por muitas vezes se  
abdicarem dos seus desejos e mergulharem em meus sonhos, sou grato  
a Deus pela vida de vocês.*

*Valeu demais!*

*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 Younes Messaddeq pelo incentivo e contribuições importantes frente à realização desse trabalho.*

*Ao Professor Doutor Luiz Fernando Cappa de Oliveira pelas palavras e atitudes motivadoras.*

*A minha irmã, Rita, você é uma princesa que só mesmo o Senhor poderia criar. Obrigado por ser minha irmã.*

*A minha família que reside em Volta Redonda, desde o meu nascimento sempre me amaram muito, e me encorajaram a prosseguir. Em especial a minha avó Terezinha, meus tios: Laíse, Leise, Lairson, Sidemir, Margarida, Edinho e Amélia, meus primos: Camila, Paula, George, Naldo, Lara, e ao meu grande cunhado Tony.*

*Aos meus sogros, Absalão e Célida, obrigado pelo apoio, e por gerarem a rosa mais preciosa de todas.*

*Aos meus amigos e irmãos na fé, Fritz e Mateus, pelos tempos preciosos que passamos juntos, em toda as vezes que necessitei vocês se mostraram dispostos a ouvir-me.*

*Aos amigos do “Venha o Teu Reino”, foram tempo preciosos de alento para o meu coração.*

*Aos grandes amigos da “Liga da Justiça”, em especial ao Clebinho, Fred, Farani, Luthio, Thiago, Aleksey e Kadu. Vocês foram sensacionais.*

*Aos alunos do Colégio Futuro, o carinho de vocês foi surpreendente.*

*Aos amigos da “Maanaim”, em especial ao Ricardo, Elisângela e Volnei.*

*Aos Prs. Joelson e Joel por terem me acolhido em um momento tão difícil.*

*A todos os integrantes do grupo de Materiais Fotônicos. Em especial ao Doutor Marco A. U. Martines, “Marquinho”, e ao Doutor Edison Pecoraro pelas vastas discussões desenvolvidas durante esse trabalho. A todos os “professores” do mesanino 1: Fernando, Carnaúba, Cíntia, Alexandre, Maurício, Daniela, Andréa, Anne, Bianca, Elaine, Roberto, Eduardo, Neto.*

*Aos professores Doutores Clóvis A. Ribeiro e Marisa S. Crespi, muito obrigado pela paciência, e por ajudar na elucidação de discussões durante a realização da dissertação.*

*A república Juquiri, em especial ao Marcel Naalim, apesar de pouco tempo vocês foram fundamentais na minha permanência em Araraquara.*

*Aos amigos Paulo Roberto e Eliene, Fabiano e Fátima, Alessandra, Priscila, “Angel”, “Cintila”, Lourenço, “Presby”, Beto, Conrado, Thiago, Cris Castro, pelos momentos agradáveis que passamos juntos durante esses anos.*

*Ao Doutor Rodrigo Marques, “Jataí”, pela realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.*

*A Mestra Silvia Helena Santagneli pela realização das medidas de RMN.*

*Ao professor Doutor Geraldo Vaz, pela realização das medidas de resistência à tração.*

*A Empresa Bionext pelo fornecimento das membranas de celulose bacteriana.*

*A CAPES, pela bolsa concedida.*

***Mas principalmente a Deus, o Rei da minha vida.***

*“Tudo quanto te vier à mão para fazer, faze-o conforme as tuas forças; porque no Seol, para onde tu vais, não há obra, nem projeto, nem conhecimento, nem sabedoria alguma”.*

*“Eclesiastes 9:10”*

## RESUMO

A celulose bacteriana obtida pela cultura de *Acetobacter xylinum* apresenta alta massa molecular e alta cristalinidade quando comparada à celulose vegetal. Devido à auto-organização, microcristalinidade e estrutura tridimensional tem gerado um grande número de produtos comerciais. Eles incluem membranas para auto-falantes e fones de ouvido, Biofill® (usado como pele artificial), fibras dietéticas (“nata-de-coco”), membranas para celas de combustível, e outros .

Nesse trabalho, novos compósitos celulose/fosfato de sódio e celulose bacteriana/sílica foram preparados a partir de celulose bacteriana.

Para os compósitos celulose/polifosfato de sódio, a difratometria de raios X apresentou contribuição das fases I $\alpha$  e I $\beta$  da celulose e de fosfato recobrimo as fibras da estrutura da celulose. Alterações nas propriedades mecânicas e térmicas foram evidenciadas através das análises térmicas e mecânicas.

Compósitos de celulose bacteriana e sílica foram preparados pela hidrólise de tetraetoxisilano (TEOS) na presença da celulose. Observou-se o depósito de nanopartículas de sílica sobre as microfibrilas de celulose. A presença de fase inorgânica contribui para a melhora das estabilidades térmicas e mecânicas da celulose bacteriana.

## ABSTRACT

Bacterial cellulose obtained from cultures of *Acetobacter xylinum* presents higher molecular weight and higher crystallinity than plant cellulose. The self-assembled, microcrystalline and three dimensional network structures have lead to a number of commercial products. These include headphone membranes, paper, Biofill<sup>®</sup> (to be used as a temporary skin substitute), dietary fiber (“nata-de-coco”), fuel cells, and others <sup>2</sup>.

In this work, new composites based on bacterial cellulose/sodium phosphate and bacterial cellulose/silica were prepared.

In the bacterial cellulose/polyphosphate composite DRX analyses presents I $\alpha$  and I $\beta$  cellulose phases and adsorbed phosphate covering the cellulose microfibrils. Important changes in mechanical and thermal properties were evidenced for thermal and mechanics analyses.

Composites on bacterial cellulose and silica were prepared from the hydrolysis/condensation of tetraethoxysilane (TEOS) on the cellulose microfibrils. The inorganic phase improves cellulose thermal stability and mechanical properties.

## APRESENTAÇÃO

A celulose bacteriana obtida através das bactérias do gênero *Acetobacter xylinum* apresenta inúmeras características que a diferem da celulose vegetal, tais como alta cristalinidade e força de tensão, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de absorção e retenção de água. Além disso, a celulose é um polímero biodegradável e biocompatível, não tóxico e não alergênico.

Essas propriedades fazem com que a biocelulose se torne um material promissor no preparo de materiais compósitos, e por isso tem gerado recentemente um grande número de publicações.

Esta dissertação apresenta o preparo e caracterização de novos compósitos envolvendo a celulose bacteriana/polifosfato de sódio e celulose bacteriana/sílica.

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução sobre celulose, celulose bacteriana, compósitos, polifosfato de sódio e o processo sol-gel.

Os demais capítulos foram dedicados à caracterização e discussão dos resultados envolvendo a celulose bacteriana e os respectivos compósitos.

Os resultados são reportados e descritos em quatro capítulos.

O capítulo 2 apresenta a caracterização da celulose bacteriana produzida por uma espécie superprodutora de *Acetobacter xylinum* fornecida pela empresa BIONEXT® Produtos Biotecnológicos. São apresentados resultados de difratometria de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopia eletrônica vibracional na região do infravermelho e estudos das propriedades térmica do polímero.

O capítulo 3 relata o preparo e a caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana e polifosfato de sódio. Uma rota simples foi apresentada, e os

novos compósitos celulose/ fosfato de sódio caracterizados pela difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, análise termomecânica, espectroscopia eletrônica vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ .

O capítulo 4 apresenta o preparo e a caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana e sílica. Uma rota simples usando a metodologia sol-gel foi apresentada e os novos compósitos celulose/ sílica caracterizados pela difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, análise termomecânica, espectroscopia eletrônica na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ .

As conclusões gerais desenvolvidas nesse presente estudo são mostradas no capítulo 5.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diferentes rotas para obtenção de celulose.	22
<b>Figura 2</b> - Estrutura linear da celulose. As linhas pontilhadas esquematizam as ligações de hidrogênio possíveis	24
<b>Figura 3</b> - Arranjo das fibrilas, microfibrilas, e celulose na parede celular.	25
<b>Figura 4</b> - Disposição das hidroxilas presentes no anel de glicopirranose.	27
<b>Figura 5</b> - Estrutura cristalina da celulose I $\beta$ e II: a) projeção da cela unitária a longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária paralela ao plano (100) e no plano (010) (celulose II).	28
<b>Figura 6</b> - (a) Micrografia Eletrônica de Varredura da bactéria <i>Acetobacter xylinum</i> produzindo o filamento de celulose; b) Micrografia Eletrônica de Varredura para a bactéria <i>Acetobacter xylinum</i> presente no emaranhado de fibras de celulose.	30
<b>Figura 7</b> - Formação da película de celulose bacteriana na superfície de meio de cultura (Hestrim-Schramm) para diferentes cepas de bactérias.	30
<b>Figura 8</b> – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de Biocelulose (esquerda) e celulose de plantas (direita).	31
<b>Figura 9</b> - Formação de um material compósito usando fibra e resina.	34
<b>Figura 10</b> - Compósito com fibra contínua e compósito com fibra curta.	34
<b>Figura 11</b> - Polifosfatos lineares. Onde n é o número de fosfatos que constituem a cadeia.	40
<b>Figura 12</b> - Distribuição linear das cadeias de polifosfato de sódio. Cada tetraedro refere-se a um grupamento fosfato PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .	41
<b>Figura 13</b> - Fórmula estrutural de alcóxidos de silício: TMOS (tetrametóxi-ortosilicato) e TEOS (tetrametóxi-ortosilicato).	43
<b>Figura 14</b> - a) Foto da celulose bacteriana em natura; b) foto da celulose bacteriana seca e prensada	49
<b>Figura 15</b> - Difractogramas de raios-X das amostras de celulose bacterianas submetidas a diferentes métodos de secagem e pressão: a) celulose bacteriana liofilizada, b) celulose bacteriana prensada a 500MPa, c) celulose bacteriana seca a 90° C.	50
<b>Figura 16</b> - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho de celulose bacteriana liofilizada.	53
<b>Figura 17</b> – a) Micrografia Eletrônica de Varredura de celulose bacteriana liofilizada; a) Micrografia Eletrônica de Varredura de celulose bacteriana prensada a 500 MPa.	56

	14
<b>Figura 18</b> - Micrografia Eletrônica de Transmissão de celulose bacteriana liofilizada.	56
<b>Figura 18</b> - Calorimetria Exploratória Diferencial de celulose bacteriana.	58
<b>Figura 19</b> - Análise Termogravimétrica de celulose bacteriana.	59
<b>Figura 20</b> - Difratoograma de Raios X de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ fosfato de sódio 20%; c) Celulose/ fosfato de sódio 40%; d) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	64
<b>Figura 21</b> - Micrografia Eletrônica de Varredura do compósito celulose/ fosfato de sódio 1%.	67
<b>Figura 22</b> - Micrografia Eletrônica de Varredura do compósito celulose/ fosfato de sódio 20%.	67
<b>Figura 23</b> - Micrografia Eletrônica de Varredura do compósito celulose/ fosfato de sódio 40%.	68
<b>Figura 24</b> - Micrografia Eletrônica de Varredura do compósito celulose/ fosfato de sódio 60%.	68
<b>Figura 25</b> - Micrografia Eletrônica de Varredura do compósito celulose/ fosfato de sódio 80%.	69
<b>Figura 26</b> - Análise Termogravimétrica de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ fosfato de sódio 20%; c) Celulose/ fosfato de sódio 40%; d) Celulose/ fosfato de sódio 60%; e) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	70
<b>Figura 27</b> - Calorimetria Exploratória Diferencial de: a) Celulose bacteriana; b) $(\text{NaPO}_3)_n$ ; c) Celulose/ fosfato de sódio 1%; d) Celulose/ fosfato de sódio 20%; e) Celulose/ fosfato de sódio 40%; f) Celulose/ fosfato de sódio 60%; g) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	73
<b>Figura 28</b> - Análise Termomecânica de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ fosfato de sódio 1%, b) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	75
<b>Figura 29</b> – Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho de: a) Celulose bacteriana; b) $(\text{NaPO}_3)_n$ ; c) Celulose/ fosfato de sódio 1%; d) Celulose/ fosfato de sódio 20%; e) Celulose/ fosfato de sódio 40%; f) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	78
<b>Figura 30</b> - Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ : a) Celulose bacteriana; b) celulose/ fosfato de sódio 1%; c) Celulose/ fosfato de sódio 20%; d) Celulose/ fosfato de sódio 40%; e) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	80
<b>Figura 31</b> - Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$ de: a) Polifosfato de sódio; b) Solução de polifosfato de sódio 4M; c) celulose/ fosfato de sódio 1%; d) Celulose/ fosfato de sódio 20%; e) Celulose/ fosfato de sódio 60%; f) Celulose/ fosfato de sódio 80%.	81
<b>Figura 32</b> - Diferentes espécies de fosfatos segundo a notação $\text{Q}^n$ .	82

- Figura 33** - Intensidade relativa das espécies  $Q^0$  e  $Q^1$  para os compósitos:  
a)celulose/ fosfato de sódio 1%; c)Celulose/ fosfato de sódio 20%; d)Celulose/  
fosfato de sódio 60%; e)Celulose/ fosfato de sódio 80%. 84
- Figura 34** - Difratoograma de Raios-X de: a)Celulose bacteriana; b)Celulose/ sílica  
1%; c)Celulose/ sílica 4%; d)Celulose/ sílica 12%; e)Celulose/ sílica 16%; f)Celulose/  
sílica 20%. 89
- Figura 35** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 2%. 92
- Figura 36** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 4%. 92
- Figura 37** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 12% a. 93
- Figura 38** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 12% b. 93
- Figura 38** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 12% c. 94
- Figura 40** - Curvas TG de: a) Celulose bacteriana; b)Celulose/ sílica 1%; c)Celulose/  
sílica 4%; d)Celulose/ sílica 12%; e)Celulose/ sílica 16%; f)celulose/ sílica 20%. 96
- Figura 41** - Curvas DTA de: a) Celulose bacteriana; b)Celulose/sílica 1%;  
c)Celulose/ sílica 4%; d)Celulose/ sílica 12%; e)Celulose/ sílica 16%; f)Celulose/  
sílica 20%. 97
- Figura 42** - Curvas TMA de: a) Celulose bacteriana; b)Celulose/ sílica 1%;  
c)Celulose/ sílica 2%; d)Celulose/ sílica 4%; e)Celulose/ sílica 12%; f)celulose/ sílica  
20%. 98
- Figura 43** - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho: a) Celulose  
bacteriana; b) sílica amorfa; c)Celulose/ sílica 1%; d)Celulose/ sílica 2%; e)Celulose/  
sílica 4%; f)Celulose/ sílica 12%, f)Celulose/ sílica 16%. 101
- Figura 44** - Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}C$ : a) Celulose bacteriana;  
b)celulose/ sílica 4%; c)Celulose/ sílica 8%; d)Celulose/ sílica 16%. 102
- Figura 45** - Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}Si$ : a)celulose/ sílica 12%;  
b)Celulose/ sílica 20%. 103
- Figura 46** - Diferentes espécies de silício presente na sílica. Onde Q indica átomos  
de silício ligados a átomos de oxigênio. Os índices indicam o número de átomos de  
oxigênio interligando dois átomos de silício. T indica átomos de silício átomos  
ligados a átomos de carbono. (Adaptado de 53) 104

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> - Teor de celulose em diferentes fontes.	23
<b>Tabela 2</b> - Grau de polimerização de celulose de várias origens.	26
<b>Tabela 3</b> - Tabela de aplicação de celulose bacteriana.	32
<b>Tabela 4</b> - Freqüência das vibrações características da celulose.	54
<b>Tabela 5</b> - Algumas fases cristalinas propostas para o NaPO <sub>3</sub> (fosfato de sódio) e descritas no banco de dados cristalográficos JCPDF (ficha 02-826).	65
<b>Tabela 6</b> - Temperatura onset, % hidratação a 200 °C, % resíduo a 400°C para a celulose e compósitos Celulose/ fosfato de sódio.	71
<b>Tabela 7</b> - Valores de transição vítrea (Tg) para celulose e compósitos Celulose/ fosfato de sódio.	75
<b>Tabela 8</b> - Freqüências das vibrações características para diferentes espécies fosfatos.	79
<b>Tabela 9</b> - Deslocamento químico e atribuições para celulose	81
<b>Tabela 10</b> - Temperatura onset, % resíduo a 400°C para a celulose e compósitos Celulose/sílica.	96
<b>Tabela 11</b> - Valores de transição vítrea (Tg) para celulose e compósitos celulose/sílica.	99

## LISTA DE ABREVIATURAS

CMC – Carboximetilcelulose.

HPC – Hidroxipropilcelulose.

CT's – Complexos terminais.

C.B – Celulose bacteriana.

TEOS – Tetraetoxiortosilicato.

TMOS – Tetrametoxiortosilicato.

ATP – Adenosinatrifosfato.

## SUMÁRIO

<b>1. – Introdução.</b>	21
<b>1.1. – Celulose.</b>	21
<b>1.1.2. – Estrutura Molecular da Celulose.</b>	23
<b>1.1.3. – Cristalinidade e Polimorfismo da Celulose.</b>	27
<b>1.1.4. – Celulose Bacteriana - <i>Acetobacter xylinum</i>.</b>	29
<b>1.2. – Compósitos.</b>	33
<b>1.3. – Compósitos de Celulose.</b>	36
<b>1.4. – Polifosfato de sódio (sal de Graham).</b>	40
<b>1.5. – Processo Sol-Gel / Tetraetoxiortosilicato (TEOS).</b>	42
<b>Objetivos.</b>	45
<b>2- Caracterização das membranas de celulose bacteriana BIONEXT®</b>	46
<b>2.1. – Preparo das membranas de celulose bacteriana.</b>	46
<b>2.1.1. – Caracterização da celulose bacteriana.</b>	47
<b>2.1.1.1. – Difractometria de Raios X.</b>	47
<b>2.1.1.2. – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.</b>	47
<b>2.1.1.3. – Microscopia Eletrônica de Varredura.</b>	47
<b>2.1.1.4. – Microscopia Eletrônica de Transmissão.</b>	48
<b>2.1.1.5. – Calorimetria Exploratória Diferencial.</b>	48
<b>2.1.1.6. – Análise Termogravimétrica.</b>	48
<b>2.1.2. – Resultados e discussão.</b>	49
<b>2.1.2.1. – Difractometria de Raios-X.</b>	50
<b>2.1.2.2. – Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho</b>	52
<b>2.1.2.3. – Microscopia Eletrônica de Varredura.</b>	55

	19
2.1.2.4. – Microscopia Eletrônica de Transmissão.	56
2.1.2.5. – Calorimetria Exploratória Diferencial.	57
2.1.2.6. – Análise Termogravimétrica.	58
3. – Preparo e Caracterização de Compósitos de Celulose Bacteriana e Polifosfato de Sódio.	60
3.1. – Preparo dos compósitos.	60
3.1.1. – Caracterização dos compósitos de celulose/ fosfato de sódio.	61
3.1.1.1. – Difratomia de raios-X.	61
3.1.1.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura.	61
3.1.1.3. – Análise Termogravimétrica.	61
3.1.1.4. – Calorimetria Exploratória Diferencial.	62
3.1.1.5. – Análise Termomecânica.	62
3.1.1.6. – Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho.	62
3.1.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C.	63
3.1.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P.	63
3.1.2. – Resultados e discussão.	64
3.1.2.1. – Difratomia de Raios X.	64
3.1.2.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura.	66
3.1.2.3. – Análise Termogravimétrica.	70
3.1.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial.	72
3.1.2.5. – Análise Termo-Mecânica.	74
3.2.1.6. – Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho.	76
3.2.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear <sup>13</sup> C.	80
3.2.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear <sup>31</sup> P.	81

	20
<b>4. – Preparo e Caracterização de Compósitos de Celulose Bacteriana e Sílica.</b>	85
<b>4.1. – Preparo dos compósitos.</b>	85
<b>4.1.1. – Caracterização dos compósitos de Celulose/ sílica</b>	86
<b>4.1.1.1. – Difratomia de raios-X.</b>	86
<b>4.1.1.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura.</b>	86
<b>4.1.1.3. – Análise Termogravimétrica.</b>	86
<b>4.1.1.4. – Análise Térmica Diferencial.</b>	87
<b>4.1.1.5. – Análise Termomecânica.</b>	87
<b>4.1.1.6. – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.</b>	87
<b>4.1.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C.</b>	88
<b>4.1.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si.</b>	88
<b>4.1.2. – Resultados e discussão.</b>	89
<b>4.1.2.1. – Difratomia de raios-X.</b>	89
<b>4.1.2.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura.</b>	91
<b>4.1.2.3. – Análise Termogravimétrica.</b>	95
<b>4.1.2.4. – Análise Térmica Diferencial.</b>	97
<b>4.1.1.5. – Análise Termomecânica.</b>	98
<b>4.1.1.6. – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.</b>	100
<b>4.1.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C.</b>	102
<b>4.1.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si.</b>	103
<b>5. – Conclusões.</b>	106
<b>6. – Referências.</b>	108

## 1. – Introdução

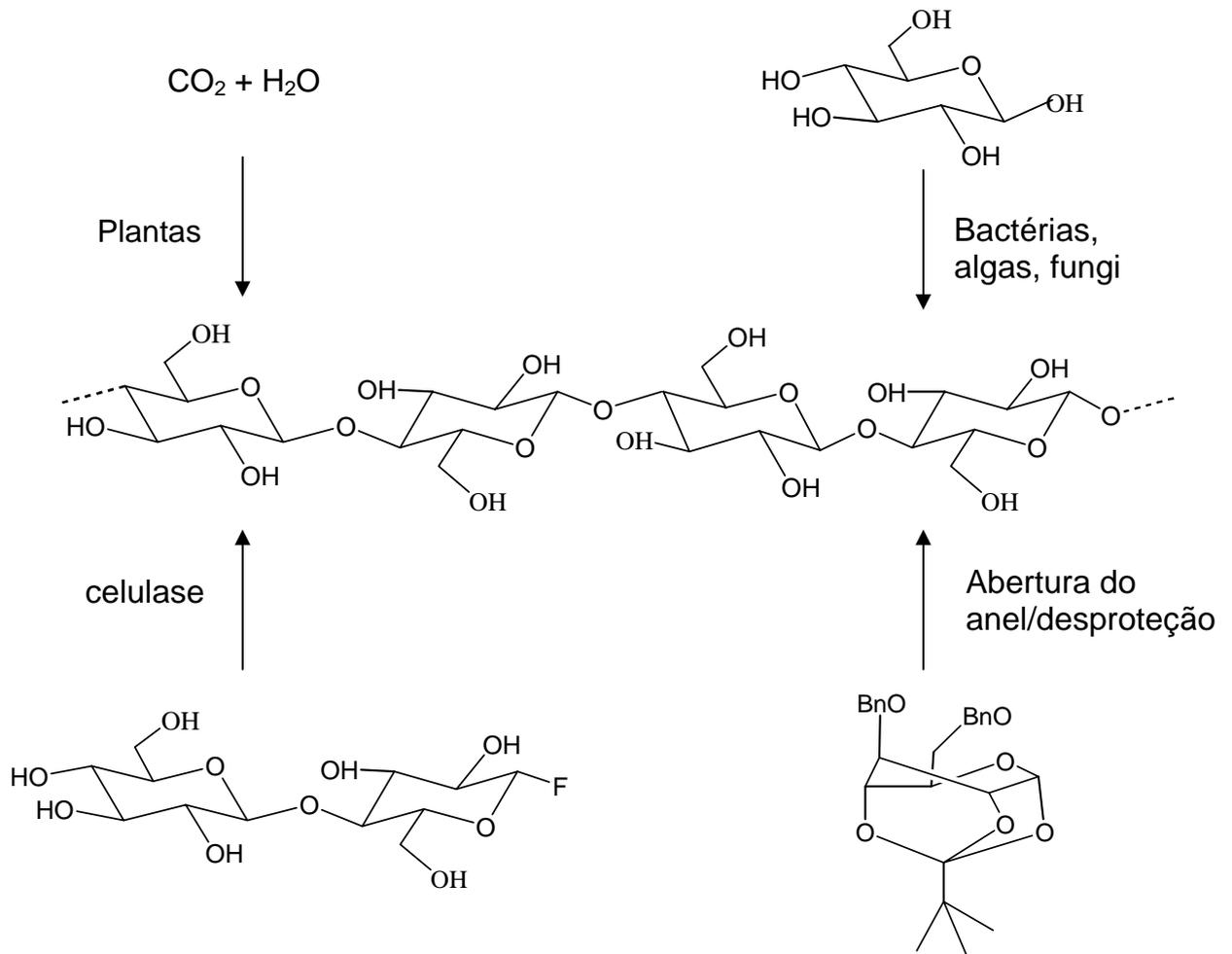
### 1.1. – Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, reconhecido como maior componente da biomassa das plantas. Possui grande importância na economia global com uma produção estimada de  $10^{11}$  toneladas por ano [1-3].

Industrialmente a celulose é muito usada na produção de papel, na indústria madeireira, como emulsificador, agente dispersante, agente gelificante, entre outras. Uma pequena parte é utilizada na produção de fibras sintéticas, incluindo acetatos e fibras de acetato, ou filmes de celulose regenerados, além de derivados de celulose, especialmente ésteres e éteres [6].

Atualmente a madeira do eucalipto tem sido uma das principais fontes industriais de celulose, é composta por celulose (40 a 45%), lignina (25 a 30%), hemiceluloses (30%) e extrativos (até 4%). Para a separação dos diferentes constituintes são necessários tratamentos químicos conhecidos como polpação e branqueamento que demandam considerável consumo energético.

Entretanto, há algum tempo já é do conhecimento que a celulose pode ser obtida de diferentes fontes, tais como plantas, por síntese enzimática, por síntese química, além de alguns microrganismos que possuem habilidade para produzir celulose, incluindo *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Rhizobium* e *Acetobacter*. Entretanto, a *Acetobacter xylinum* é a única espécie conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais [6]. A figura 1 mostra as diferentes rotas para a obtenção de celulose.



**Figura 1:** Diferentes rotas para obtenção de celulose (Adaptado de 11).

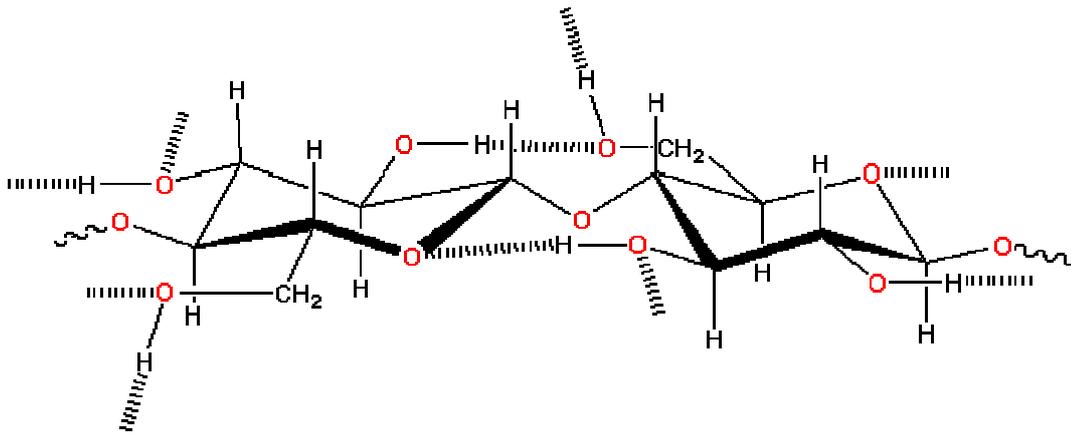
A celulose produzida naturalmente se divide em duas formas nativas. A celulose nativa conhecida como celulose pura, relaciona-se às celulosas obtidas diretamente de seu estado natural, por exemplo, algodão, celulose bacteriana e celulose produzida por algumas algas. A segunda forma nativa é a das celulosas complexas, que inclui a maior parte da celulose presente na natureza, como componente fundamental da parede celular das plantas superiores [4]. A tabela 1 mostra o teor de celulose para diferentes fontes.

**Tabela 1** - Teor de celulose em diferentes fontes [7]

<b>Material</b>	<b>Celulose (%)</b>
Algodão	95-99
Rami	80-90
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Casca de árvores	20-30
Musgos	25-30
Bactérias	20-30

### 1.1.2. – Estrutura Molecular da Celulose.

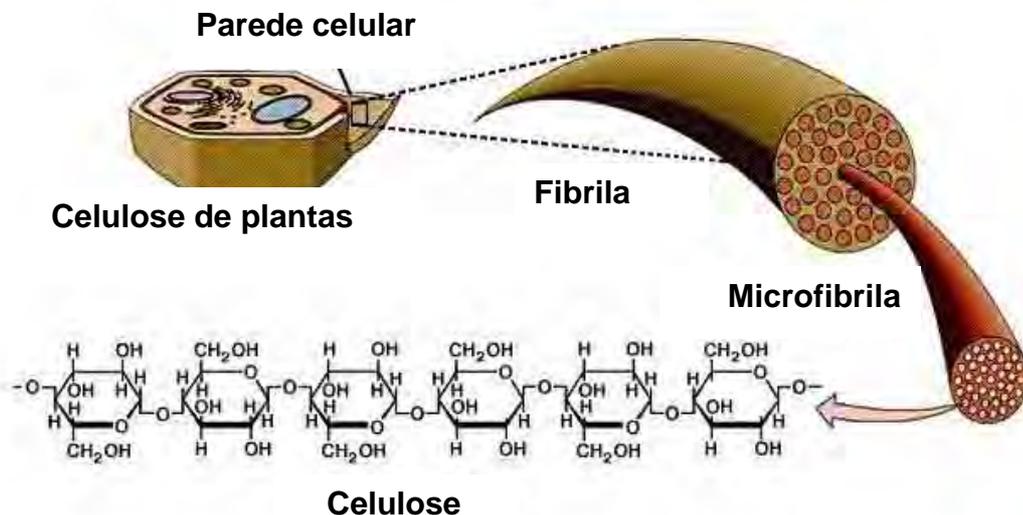
O termo “celulose” foi pela primeira vez usado por Anselme Payen em 1938, e desde então tem sido aceito que, a celulose é um homopolissacarídeo linear cuja estrutura é constituída por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranoose ( $\beta$ -glucose) unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), e sua estrutura está apresentada na figura 2 [5]. A unidade de repetição, representada por duas unidades de glicose é conhecida como celobiose.



**Figura 2-** Estrutura linear da celulose. As linhas pontilhadas esquematizam as ligações de hidrogênio possíveis [1-2].

O polímero linear de celulose é fortemente associado através das ligações de hidrogênio que são responsáveis pela formação das fibras de celulose [12]. Moléculas de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares, entre grupos hidroxila da mesma molécula e intermoleculares, entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes, figura 2. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal. As moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas, onde há a presença de regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (não cristalinas). A reunião destas microfibrilas forma as fibrilas e estas se agrupam formando as fibras celulósicas, figura 3.

## Arranjo das Fibrilas, Microfibrilas e Celulose na Parede Celular.



**Figura 3** - Arranjo das fibrilas, microfibrilas, e celulose na parede celular.

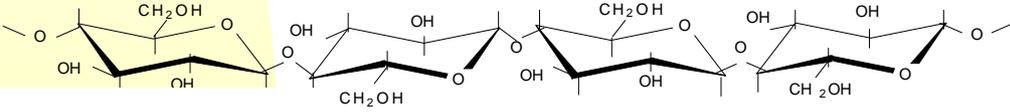
A molécula de celulose varia em comprimento e pode haver centenas ou milhares de unidades de glicose por molécula. A massa molecular varia muito (de 50.000 a 2.500.000) dependendo da origem da celulose. O comprimento da cadeia é expresso em termos de grau de polimerização DP (Degree of Polymerization), dado pela expressão:

$$\text{GP} = \text{massa molecular da celulose} / \text{massa molecular de uma unidade glucosídica.}$$

O grau de polimerização varia entre 100 e 15000 unidades de glicoses. Algodão e outras plantas fibrosas têm  $(DP)_n$  variando entre 800-10.000 unidades de glicose, dependendo do tratamento, valores similares a esses são observados para a celulose bacteriana.[10-11,16]. A tabela 2 apresenta o grau de polimerização da celulose de várias origens.

**Tabela 2** - Grau de polimerização de celulose de várias origens.

<b>Tipo de Celulose</b>	<b>Grau de Polimerização</b>
<b>Celulose nativa (celulose I)</b>	<b>3.500---12.000</b>
<b>Linter de algodão purificado</b>	<b>1.000---3.000</b>
<b>Polpas de madeiras comerciais</b>	<b>600---1.500</b>
<b>Celulose regenerada (celulose II)</b>	<b>200---600</b>

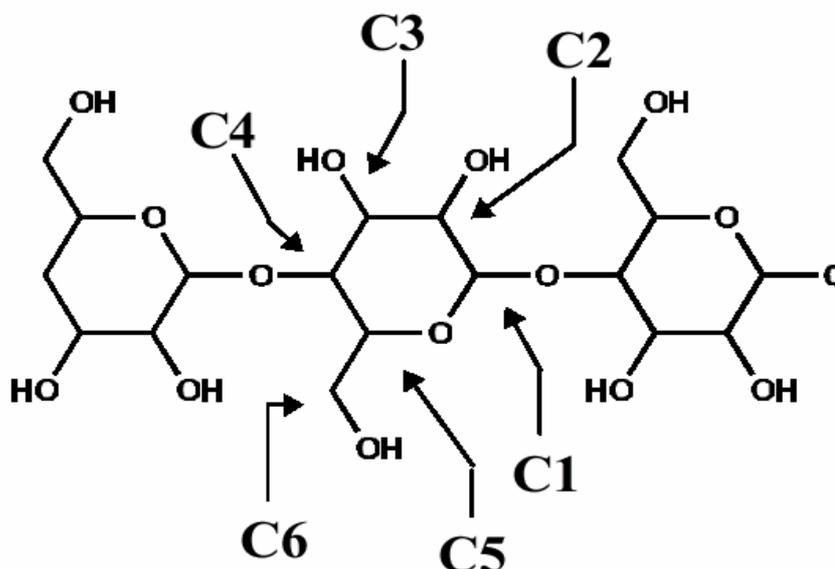
As ligações de hidrogênio presentes na celulose são responsáveis por sua insolubilidade frente à água e diversos solventes orgânicos.

Entretanto, a modificação da celulose pode ser conseguida explorando-se a reatividade dos grupos (OH) presentes na molécula, através das reações de derivatização, que consiste na introdução de diversos grupos funcionais tais como éteres e ésteres. Como exemplo temos alguns derivados da celulose, carboximetilcelulose (CMC), Hidroxipropilcelulose (HPC), acetato de celulose que tem sido largamente usado na indústria alimentícia.

Em se tratando de derivatização, dois fatores devem ser considerados: os grupos funcionais presentes, assim como as interações físicas entre as cadeias.

Cada unidade de glicose presente na estrutura da celulose tem três grupos de hidroxilas reativos, e as reatividades diferem-se. O grupo (C1-OH) é redutor, pois é formado por ligação hemiacetal intramolecular, enquanto o grupo (C4-OH) é um grupo alcoólico não redutor. A hidroxila (C6-OH) é a mais reativa, seguida pela hidroxila ligada ao carbono 2 (C2-OH). Como a hidroxila ligada ao carbono 3 (C3-

OH) está fortemente mais envolvida em ligações de hidrogênio sua reatividade é inferior aos demais carbonos. A figura 4 relata a disposição das hidroxilas presentes no anel de glicopirranose.



**Figura 4** - disposição das hidroxilas presentes no anel de glicopirranose. Extraída de [7].

### 1.1.3. – Cristalinidade e Polimorfismo da Celulose.

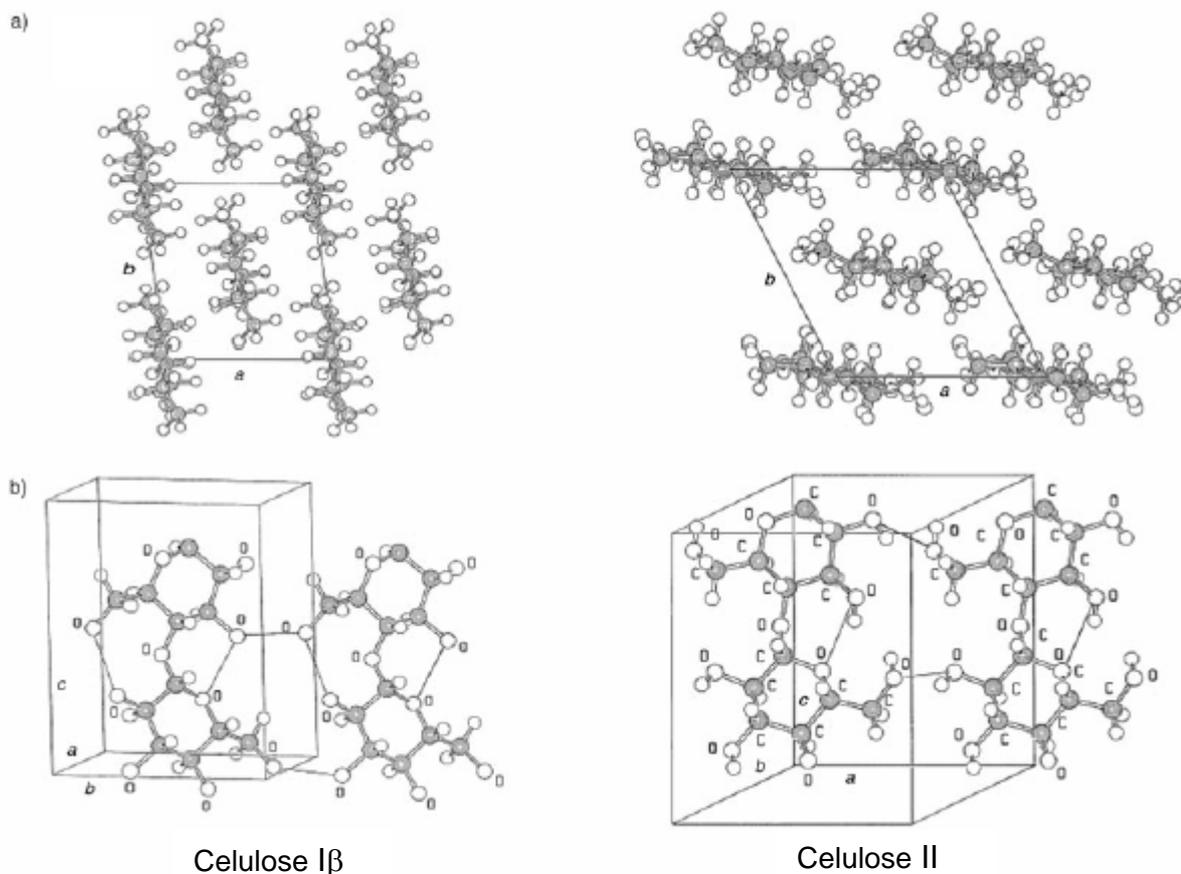
A celulose existe nas fases cristalina e não cristalina, e possui o alomorfo metaestável (celulose I) como a mais abundante forma nativa cristalina.

A estrutura cristalina da celulose nativa (celulose I) possui uma cela predominantemente monocínica envolvendo duas cadeias de celulose com uma orientação exclusivamente paralela [13].

Existem dois conhecidos subalomorfos de celulose I (celulose I $\alpha$  e I $\beta$ ) que foram descobertos por Atalla e VanderHart em 1984 usando RMN de  $^{13}\text{C}$ , e posteriormente confirmado por Wada et al através da difração de elétrons. Entre as duas formas o alomorfo I $\beta$  é o termodinamicamente mais estável. Usualmente estes

alomorfos coexistem nas microfibrilas do polímero, e a razão ( $I\alpha/I\beta$ ) depende da origem da celulose. A celulose  $I\alpha$  possui uma cela unitária triclinica, e a celulose  $I\beta$  monoclinica [12-17].

A celulose ainda pode ocorrer em outras estruturas cristalinas (celulose II, III e IV), das quais a celulose II é a estrutura mais estável, possuindo orientação antiparalela entre as moléculas, e um sistema onde as ligações de hidrogênio estão modificadas. A figura 5 mostra uma representação esquemática da celulose I, e da celulose II. A celulose II pode ser formada à partir da celulose I através da mercerização (tratamento com solução de hidróxido de sódio) e subsequente precipitação/regeneração, como é realizada na formação de fibras e filmes.



**Figura 5** - Estrutura cristalina da celulose  $I\beta$  e II: a) projeção da cela unitária a longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária paralela ao plano (100) e no plano (010) (celulose II). (Adaptada de 11)

#### 1.1.4. – Celulose Bacteriana - *Acetobacter xylinum*.

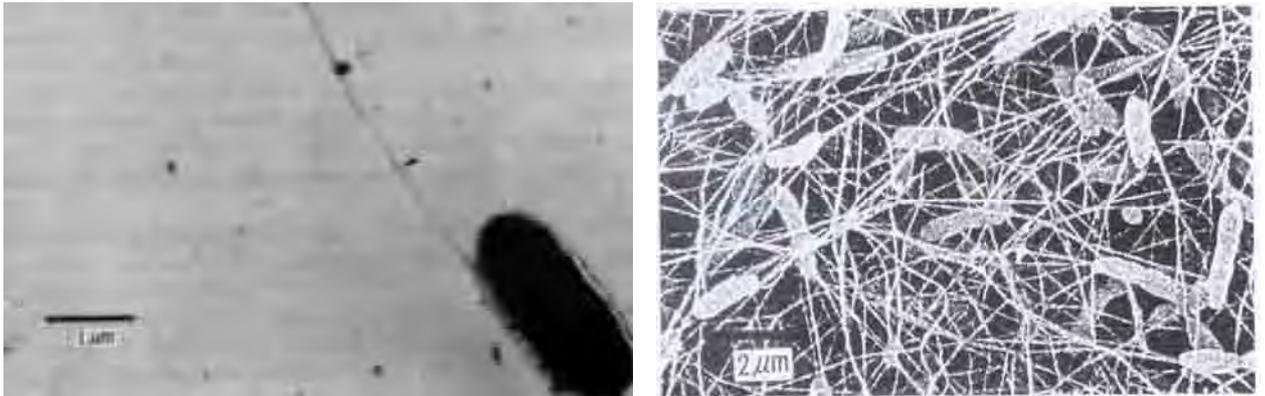
A bactéria *Acetobacter xylinum* foi descrita pela primeira vez por Brown em 1886 [1,4,18-22]. É considerada uma bactéria gram-negativa aeróbia que excreta fibrilas de celulose como parte de sua atividade metabólica normal. Microorganismos com os genes *Acetobacter* são encontrados em frutas, vegetais, vinagre, sucos de frutas e bebidas alcoólicas [18].

Comercialmente a celulose bacteriana tem sido largamente utilizada nas Filipinas, como uma sobremesa conhecida por “nata-de-coco”, onde a celulose é cortada em cubos e imersa em açúcar.

A biocelulose pode ser produzida por uma variedade de substratos, sendo possível à manipulação das propriedades da celulose obtida. Por exemplo, a adição de carboximetilcelulose (CMC) durante a formação da celulose aumenta a capacidade de retenção de água em até mil vezes [6].

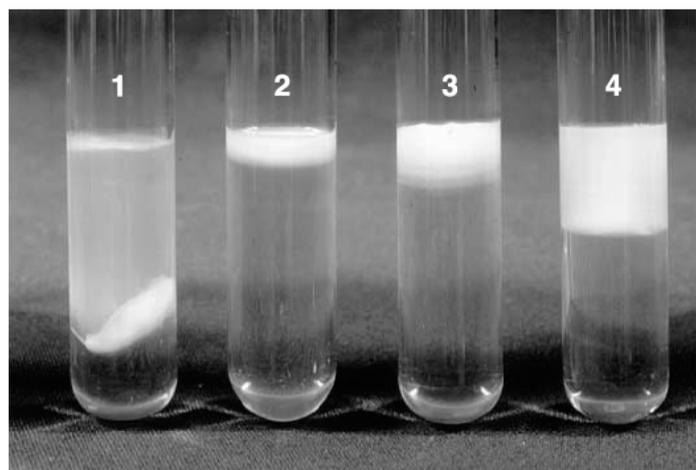
A síntese dos sítios de celulose bacteriana ocorre através dos complexos terminais (CT's), que estão localizados na parede celular. Em primeiro passo, ocorre a agregação de 6 a 8 cadeias glucanas que são alongadas através do complexo. Essas fibrilas subelementares são unidas para a formar as microfilbrilas, as quais levam a formação das fitas. A matriz aonde há a formação das fibras consiste na membrana celulósica ou película.

As figuras (6a e 6b) adaptadas de [22] apresentam a bactéria *Acetobacter xylinum*, e a bactéria no emaranhado de fibras de celulose, respectivamente.



**Figura 6** - (a) Micrografia Eletrônica de Varredura da bactéria *Acetobacter xylinum* produzindo o filamento de celulose; b) Micrografia Eletrônica de Varredura para a bactéria *Acetobacter xylinum* presente no emaranhado de fibras de celulose. (Adaptada de 22).

A película de celulose bacteriana é extremamente hidrofílica, absorvendo entre 60 e 700 vezes água em relação a sua massa. A formação da película ocorre na interface ar/líquido. Alguns autores sugerem que a bactéria constrói “cages” para se proteger da radiação ultravioleta. A figura 7 extraída de [23], apresenta a produção de celulose bacteriana, cultivada no meio Hestrin-Schramm durante o período de oito dias.



**Figura 7** - Formação da película de celulose bacteriana na superfície de meio de cultura (Hestrin-Schramm) para diferentes cepas de bactérias (adaptada de 22)

Quanto à estrutura física a biocelulose é semelhante à celulose produzida pelas plantas. Entretanto a biocelulose possui alta pureza química, ou seja, livre de lignina e hemicelulose.

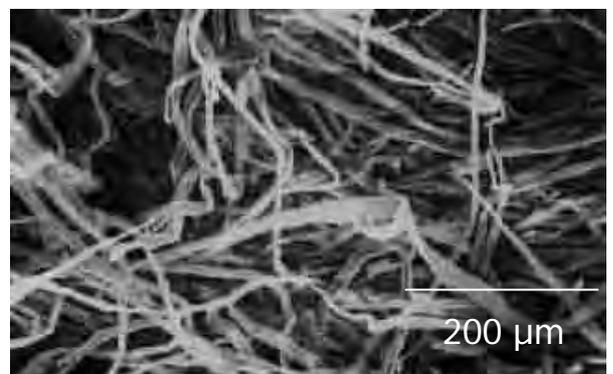
A celulose bacteriana possui alta cristalinidade e boa resistência à tração, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de absorção e retenção de água. É biodegradável e biocompatível, não tóxica e não alergênica [21-22].

Quanto a sua morfologia, o diâmetro das fibras da celulose bacteriana é de 1/100 quando comparada à celulose de plantas, e o módulo de Young da biocelulose é equivalente ao do alumínio [24]. A figura 8 apresenta comparação entre a aparência das celuloses bacteriana e vegetal [26-28].

Diferentemente da celulose de plantas que necessita a extração de lignina e hemicelulose, as fibras de celulose bacteriana são formadas em matriz hidrofílica, e não necessita tratamento, retendo suas longas fibras e força excepcional [6].



**Celulose Bacteriana (X 20.000)**



**Celulose de plantas (X 200)**

**Figura 8** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Biocelulose (esquerda) e celulose de plantas (direita). (Adaptada de 26)

Estas dimensões e características tornam a biocelulose bastante interessante do ponto de vista de aplicações. A tabela 3 relata algumas delas.

**Tabela 3-** Tabela de aplicação de celulose bacteriana [25-29].

<b>Área</b>	<b>Aplicação</b>
Cosméticos	Estabilizador de emulsões como cremes tônicos, condicionadores, polidores de unhas.
Indústria Têxtil	Roupas para esportes, tendas e equipamentos de camping.
Mineração e Refinaria	Esponjas para coleta de vazamento de óleo, materiais para absorção de toxinas.
Tratamento de lixo	Reciclagem de minerais e óleos.
Purificação de esgotos	Purificação de esgotos urbanos, ultrafiltração de água.
Comunicações	Diafragmas para microfones e fones estéreo.
Indústria de Alimentos	Celulose comestível (“nata de coco”).
Indústria de Papel	Substituição artificial de madeira, papéis especiais.
Medicina	Pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários.
Laboratórios	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos.
Eletrônica	Materiais opto-eletrônicos (telas de cristal líquido).
Energia	Membranas célula combustível (paládio).

## 1.2. – Compósitos

Atualmente são conhecidos mais de 50.000 materiais disponíveis para o designer e manufatura de produtos para várias aplicações. Materiais como (cobre, ferro moldado, bronze) são usados em larga escala, e têm sido disponíveis por diversos séculos. Entretanto recentemente novos materiais como (compósitos, cerâmicas, e aços com alta performance) tem recebido uma atenção especial [31].

As aplicações desses materiais dependem de características como (rigidez, força, densidade e temperatura de fusão). Podem ser amplamente divididos em quatro categorias: metais, plásticos, cerâmicas e compósitos.

Um material compósito pode ser definido como um material multifase exibindo uma combinação de resultados que o torna superior a cada fase de sua composição. As propriedades finais do material compósito devem ser melhores que dos materiais constituintes [31].

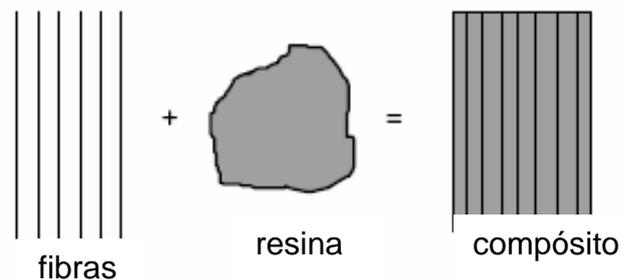
O conceito de compósitos não foi inventado pelos seres humanos, eles são encontrados na natureza. Um exemplo é a madeira que é um compósito de fibras de celulose em uma matriz de lignina. O casco dos invertebrados, como os caracóis e ostras também é um exemplo de compósito.

Há pouco mais de cinquenta anos o termo compósito foi pela primeira vez citado industrialmente em projetos estruturais, na indústria aeronáutica. Atualmente, compósitos tem sido aplicados nas mais diversas áreas tais como indústria automobilística, marinha, construções civis, área médica, entre outras.

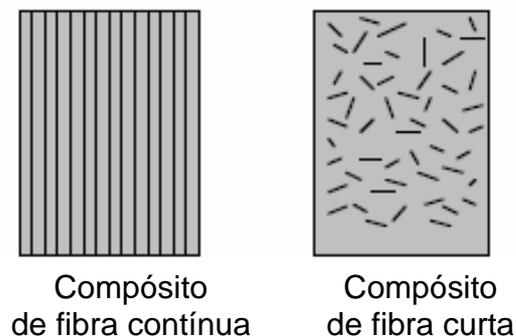
Tipicamente um material compósito é formado por fibras reforçadas em uma matriz de resina como está apresentado na figura 9. Os reforços podem ser fibras, partículas, e as matrizes podem ser polímeros, cerâmicas, e metais. As fibras podem

ser contínuas, longas ou curtas, figura 10. Compósitos obtidos através de matrizes poliméricas são mais comuns e são largamente usados em várias indústrias.

Dependendo do tipo de aplicação (estrutural ou não estrutural), seleciona-se determinada fibra. Para aplicações estruturais, fibras contínuas ou fibras longas são recomendadas; visto que para aplicações não-estruturais, as fibras curtas são recomendadas.



**Figura 9** - Formação de um material compósito usando fibra e resina. Extraída de [31]



**Figura 10** - Compósito com fibra contínua e compósito com fibra curta. Extraída de [31]

Compósitos têm sido rotineiramente projetados e manufaturados para aplicações nas quais são necessários alta performance e baixa densidade. Os materiais compósitos oferecem diversas vantagens quando comparados a outros materiais tradicionais, e algumas delas são relatadas abaixo.

- ✓ Materiais compósitos apresentam elevada rigidez (razão densidade/rigidez).

- ✓ Apresenta elevada força (razão força/densidade).
- ✓ Valores de fadiga (limite de resistência) elevados.
- ✓ Oferecem elevada resistência à corrosão, devido à superfície exterior ser formada por plásticos e possuírem interessante resistência química.
- ✓ Apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, sua estrutura fornece boa estabilidade dimensional.
- ✓ Suas características eliminam diversas operações mecânicas, reduzindo tempo de processo e custos.

Essas características peculiares fazem dos materiais compósitos objetos para promissores estudos.

### 1.3. – Compósitos de Celulose

Polímeros orgânicos apresentam propriedades interessantes como: flexibilidade, baixa densidade, alta dureza, excelentes propriedades mecânicas e ópticas tais como, transparência e índice de refração elevado. Portanto são matrizes interessantes para o preparo de novos compósitos [33].

Sob esse ponto de vista, a celulose desponta como um material promissor. Esse polissacarídeo é relativamente inerte frente a muitos solventes, possui propriedades mecânicas elevadas, boa resistência térmica, densidade baixa, é biodegradável, além de ser o polímero natural mais abundante na Terra [34, 44].

As fibras naturais de celulose apresentam morfologia de ordem nanométrica. Essa morfologia permite métodos relativamente simples, ambientalmente corretos, com baixo custo, que podem levar a formação de nanoestruturas sofisticadas [35].

Compósitos de fibras naturais de celulose podem apresentar melhores adesões para a matriz porque as nanofibras naturais podem interagir com outros materiais para formar estruturas altamente ordenadas. As microfibrilas de celulose possuem grupos hidroxilas (OH) em sua superfície, os quais podem formar ligações covalentes com a matriz.

Na literatura três rotas alternativas para elaboração de compósitos de celulose são conhecidas [36]. A primeira rota refere-se à incorporação de fibras em matrizes hidrofóbicas como polietileno, polipropileno e poliestireno. Nesse caso, torna-se necessário um tratamento químico ou físico, de forma que as superfícies da matriz e das fibras tornem-se compatíveis.

A segunda rota consiste no preparo de materiais compósitos onde as fibras de celulose funcionam como material de reforço. Baseia-se na introdução de alcenos polimerizáveis na superfície da fibra.

Finalmente a terceira rota de elaboração de compósitos de celulose visa o acoplamento entre a matriz e as fibras. Nesse caso utiliza-se uma matriz reativa, como hidroxipropilcelulose (HPC) que são acoplados levando a formação de uretana ou éster.

Na literatura são conhecidos inúmeros trabalhos envolvendo a celulose na produção de materiais compósitos.

Hutchens e colaboradores publicaram uma patente envolvendo compósito de celulose bacteriana para aplicação como biomaterial. Eles incubaram celulose bacteriana em solução de hidrogênio fosfato de sódio e posteriormente em cloreto de cálcio. Através da difração de raios X comprovaram a incorporação de cálcio e fosfato na celulose bacteriana [37].

A celulose bacteriana tem demonstrado características muito promissoras para material de reforço para compósitos com funções ópticas. Recentemente um trabalho intitulado: "Compósitos opticamente transparentes reforçados com nanofibras de celulose bacteriana", mostrou que as características do compósito formado, tais como, transparência e baixo coeficiente de expansão, são devidas principalmente às redes semicristalinas das cadeias de nanofibras produzida pela bactéria *Acetobacter xylinum* [38].

Narkato et al produziram compósitos de celulose bacteriana com excelente força mecânica impregnando membranas de celulose em resina fenólica, sob uma pressão de 100 MPa. Os autores creditaram esses resultados às fitas que possuem

dimensão uniforme, são extremamente finas e estão empacotadas nas microfibrilas da celulose, arranjadas linearmente [39].

Campos e colaboradores prepararam e caracterizaram óxido de nióbio revestido com fibra de celulose. Os autores mostraram ser possível um acréscimo no grau de cristalinidade do compósito  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /celulose, devido à reação do reagente percussor com a fase amorfa das fibras de celulose [40].

A síntese e aplicação de novos materiais para dispositivos eletromagnéticos pôde ser observada no artigo: “Fibras de celulose revestidas por metais para uso em compósitos com aplicações tecnológicas para microondas”. Baseado nas fibras de celulose metalizadas os autores obtiveram materiais robustos, leves, de simples obtenção e de baixo custo. Os compósitos demonstram propriedades dielétricas interessantes, e boa condutividade [41].

Uma rota alternativa para o preparo de compósitos de celulose bacteriana tem sido a metodologia sol-gel. Na literatura alguns trabalhos têm sido gerados.

Kemell et al utilizaram a metodologia sol-gel para preparar compósitos fotocatalíticos de celulose/ $\text{TiO}_2$ . Neste estudo, eles utilizaram “atomic layer deposition” (ALD), combinando os benefícios da superfície sol-gel e a técnica de deposição por vapor químico (CVD) [35].

Zhang e Qi sintetizaram híbrido celulose bacteriana/titânia. Eles obtiveram redes de titânia mesoporosa consistindo de nanofios, utilizando como “template” membrana de celulose bacteriana. A rede de titânia obtida exibe atividade fotocatalítica [42].

Compósitos de acetato de celulose/sílica foram obtidos pelo método sol-gel [43]. Tanaka e Kozuka precipitam sílica por meio da catálise ácida do tetraetoxiortosilicato (TEOS). Os compósitos acetato de celulose/sílica apresentaram

partículas micrométricas de sílica dispersas sobre as fibras de celulose, exibiram um caráter plástico-elástico, excelente para corte e manufatura, apresentando baixo custo de processamento

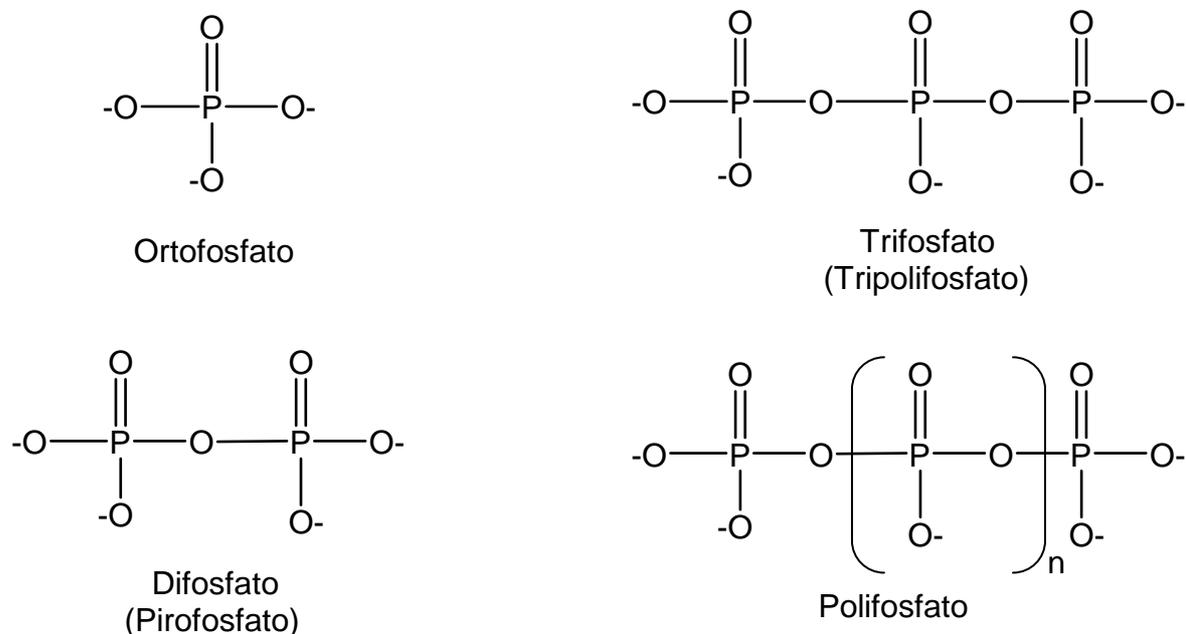
Yano e colaboradores prepararam híbridos orgânicos/inorgânicos de hidroxipropilcelulose (HPC) e sílica através do processo sol-gel. Apresentaram um método simples através da mistura de polímero orgânico (HPC) com alcóxidos metálicos, por exemplo, TEOS. Híbridos derivados do processo sol-gel são desenvolvidos para aplicações práticas tais como, revestimentos, lentes de contato e óptica não linear, materiais eletrocromáticos e eletrocondutivos [33].

Recentemente Persson recorreu à metodologia sol-gel para a mineralização de madeira e polpa de madeira. Em sua tese intitulada “Estratégias para modificação de fibra de celulose”, amostras de madeira e polpa de madeira foram imersas em alcóxido de silício, e posteriormente caracterizadas por diversas técnicas. Observou-se que a sílica está distribuída na superfície e compactada pelas fibrilas de celulose [45].

#### 1.4. – Polifosfato de sódio (sal de Graham).

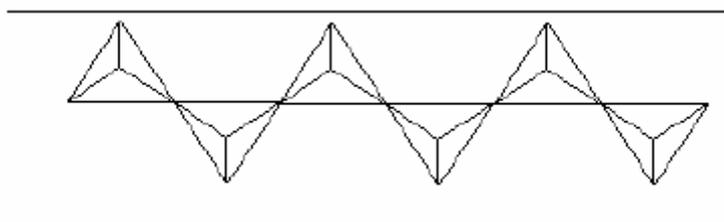
Fosfatos são definidos como compostos que possuem ligações P-O, e são classificados em duas grandes categorias, ortofosfatos e fosfatos condensados. Ortofosfatos são compostos contendo apenas os íons  $\text{PO}_4^{3-}$ , enquanto os pirofosfatos e metafosfatos são conhecidos como fosfatos condensados, os quais são formados por repetida condensação (polimerização) de unidades de fosfato tetraédricas  $[\text{PO}_4]$  [46].

Os polifosfatos lineares podem ser divididos em três categorias: a) polifosfato de cadeia curta onde n é menor que 10; b) oligofosfatos, onde  $(n=10-50)$ ; c) polifosfato altamente polimérico, onde n é maior que 50. Em que n é o número de fosfatos que constituem a cadeia. A figura 11 apresenta a fórmula estrutural dos polifosfatos lineares.



**Figura 11** - Polifosfatos lineares. Onde n é o número de fosfatos que constituem a cadeia. (Adaptado de 46)

O sal de Graham é o mais conhecido dos polifosfatos de cadeia longa, pode ser obtido industrialmente pelo choque térmico de  $\text{NaPO}_3$  fundido. É constituído por uma distribuição principalmente de cadeias lineares de fosfatos, a figura 12 mostra como os tetraedros de fosfato se ligam para formar a sua estrutura linear.



**Figura 12:** Distribuição linear das cadeias de polifosfato de sódio. Cada tetraedro refere-se a um grupamento fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ . (Adaptado de 47)

O sal de Graham distingue-se dos demais por ser o único polifosfato solúvel em água. As cadeias de fosfato presentes em sua estrutura possibilitam uma diversidade de aplicações tecnológicas, por exemplo, a estabilização de suspensões coloidais, tratamento de águas duras (devido a sua habilidade em complexar íons metálicos) [46].

O polifosfato de sódio tem sido usado em indústrias alimentícias (aumentando a estabilidade do leite), no controle ambiental através da remoção de metais pesados, no preparo de diversos materiais vítreos, além de poder estabilizar e controlar o tamanho das partículas em solução devido ao seu poder estabilizante [47].

O polifosfato pode ser encontrado em bactérias, em plantas altas e animais [48]. Recentemente o polifosfato foi descoberto em células humanas e ossos, sendo conhecidas algumas funções como: substituição para ATP em reações kinase, quelação de metais ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), tampão alcalino, cápsula de bactéria, etc. [46-50].

### 1.5. – Processo Sol-Gel / Tetraetoxiortosilicato (TEOS).

A busca por novos métodos químicos visando a obtenção de compostos com elevado potencial tecnológico está em constante desenvolvimento.

Contrastando com métodos sintéticos clássicos, destacam-se as sínteses de materiais realizadas à temperatura ambiente, num processo que se popularizou através da expressão francesa “Chimie Douce” cujos princípios se aplicam vastamente dentro da sistemática do processo sol-gel [51].

Sóis podem ser definidos como dispersões de partículas coloidais com tamanho entre (1-100 nm). Um gel é interconectado, possui estrutura rígida com poros de dimensão submicrométrica e cadeias poliméricas com comprimento médio maior que um micrometro [52].

O processo sol-gel é o nome dado ao número de processos que envolvem uma solução ou sol que se submetem a uma transição para um material rígido, poroso ou um gel.

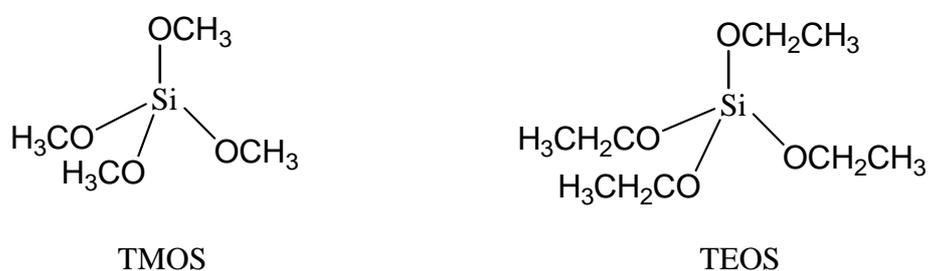
O processo sol-gel é uma via sintética versátil, pois procede em condições menos drásticas, sob baixa temperatura e a pressão atmosférica. Essa rota torna possível o crescimento de fases inorgânicas dentro de uma matriz polimérica orgânica, com dispersões muito finas de componentes inorgânicos, ocorrendo à formação de híbridos orgânico-inorgânico. Em híbridos orgânico-inorgânico obtém-se sob a matriz orgânica precipitado inorgânico de ordem nanométrica, e a força da interação entre o polímero orgânico e o mineral inorgânico resultam em um híbrido com melhores propriedades mecânicas [33].

Dentre os compostos de constituição simples utilizados para a preparação de novos materiais via processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos. Um alcóxido pode

ser entendido como um composto resultante da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor ácido formado para deslocar a reação. Outra possibilidade consiste na reação direta do próton do álcool com o metal, com eliminação de hidrogênio gasoso [51].

Os alcóxidos mais particularmente conhecidos são os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, e entre os grupos mais comuns encontram-se o metóxi ( $\text{OCH}_3$ ), etóxi ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), n-propóxi ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ), e séc-butóxi ( $\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ).

Os alcóxidos de silício apresentam usos mais intensos, e podem ser representados pela fórmula geral  $(\text{SiOR})_4$ , dentre eles destacam-se o tetrametoxiortosilicato (TMOS) e tetraetoxiortosilicato (TEOS), e suas estruturas estão representadas na figura 13.



**Figura 13:** Fórmula estrutural de alcóxidos de silício: TMOS (tetrametóxi-ortosilicato) e TEOS (tetraetóxi-ortosilicato). (Adaptada de 51)

O uso mais simples deste alcóxido genérico,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , pode ser ilustrado na síntese da sílica,  $\text{SiO}_2$ , que consiste numa rota preparativa com controle cinético da policondensação hidrolítica em torno do átomo de silício, através da substituição dos grupos alcóxidos, pela ação nucleofílica da molécula de água, para formar o correspondente álcool ROH. De forma intermediária forma-se o grupo siloxano Si-O-Si culminado na formação da sílica amorfa.

Um fator relevante nos alcóxidos do tipo  $\text{Si}(\text{OR})$  é o tamanho do radical R, verifica-se que quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, que influenciará as propriedades como tamanho do grão e porosidade do composto formado.

A metodologia sol-gel possibilita o controle da cinética dos processos de hidrólise e condensação e policondensação dos alcóxidos de silício mediante controle do pH, pela adição de metais ou aditivos orgânicos. A baixos níveis de pH, ocorre a catálise ácida (hidrólise lenta), a sílica tende a formar moléculas lineares que são ocasionalmente entrelaçadas. Sob condições de pH básico, catálise básica (hidrólise rápida) tem-se a tendência de formação de partículas de menores tamanhos (esféricas) [52-53].

A utilização de alcóxidos de silício tem gerado inúmeros materiais híbridos para as mais diversas áreas: materiais com propriedades ópticas, condutoras, catalíticas, absorventes cromatográficos, materiais mesoporosos, etc [50-55].

A utilização de TEOS como aditivo para reforçar a estrutura de polímeros orgânicos pode ser destacada. Quando a sílica é misturada a uma matriz orgânica polimérica pode ocorrer a formação de materiais mais rígidos que os iniciais, conseqüentemente aumentando suas propriedades térmicas e mecânicas.

**Objetivos.**

Os principais objetivos do presente estudo são:

- Caracterização de celulose bacteriana.
- Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana e polifosfato de sódio (sal de Graham).
- Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana e sílica.

## 2- Caracterização das membranas de celulose bacteriana BIONEXT®

### 2.1. – Preparo das membranas de celulose bacteriana.

As amostras de celulose bacteriana foram fornecidas pela empresa BIONEXT® Produtos Biotecnológicos. O cultivo foi realizado através de uma espécie superprodutora de *acetobacter xylinum* que foram obtidas na forma de membranas úmidas de dimensões 30x50 cm com espessura aproximada de 1,5 cm. As culturas de bactéria foram realizadas 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). Esse meio é conhecido como Schramm-Hestrin. Uma manta de celulose foi obtida sob o meio de cultura, nas dimensões do mesmo. Para toda a caracterização foram realizadas amostras retiradas da mesma manta.

As amostras de celulose bacteriana foram submetidas a diferentes processos de secagem e pressão: 90°C na estufa, 120°C e prensada a 500 MPa e liofilizada.

## **2.1.1. – Caracterização da celulose bacteriana.**

### **2.1.1.1. – Difratomia de raios-X.**

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$ , entre os ângulos  $2\theta$  de 4 a  $70^{\circ}$ , tempo de contagem de 2s e porta-amostra de vidro. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro.

### **2.1.1.2. – Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho.**

Os espectros, vibracionais na região do infravermelho, para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr. Espectro de amostra de celulose bacteriana foi realizado sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ , na faixa de absorção de  $4000\text{-}350\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram trituradas e diluídas sobre uma pastilha de KBr.

### **2.1.1.3. – Microscopia Eletrônica de Varredura.**

As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico modelo MEV TOPCON,-modelo SM 300. A amostra foi colocada em um suporte de cobre. As amostras foram recobertas com uma monocamada de ouro, através de uma corrente de 40 mA durante 60 segundos.

#### **2.1.1.4. – Microscopia Eletrônica de Transmissão.**

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio Philips-CM200 do IQ/Unesp, operando em uma potência de feixe de 200 kV. O preparo das amostras consistiu primeiramente na diluição da amostra em etanol numa fração de volume de aproximadamente 20% e, em seguida, posteriormente a amostra foram recolhidas em uma grade de cobre. O etanol foi evaporado antes da introdução da amostra no microscópio.

#### **2.1.1.5. – Calorimetria Exploratória Diferencial**

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se um DSC modelo Q100 TA Instruments. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de 10° C por minuto. A temperatura inicial foi de -50° C e a temperatura final de 400° C. Como referência usou-se cadinho de alumínio vazio. Os cadinhos foram hermeticamente fechados

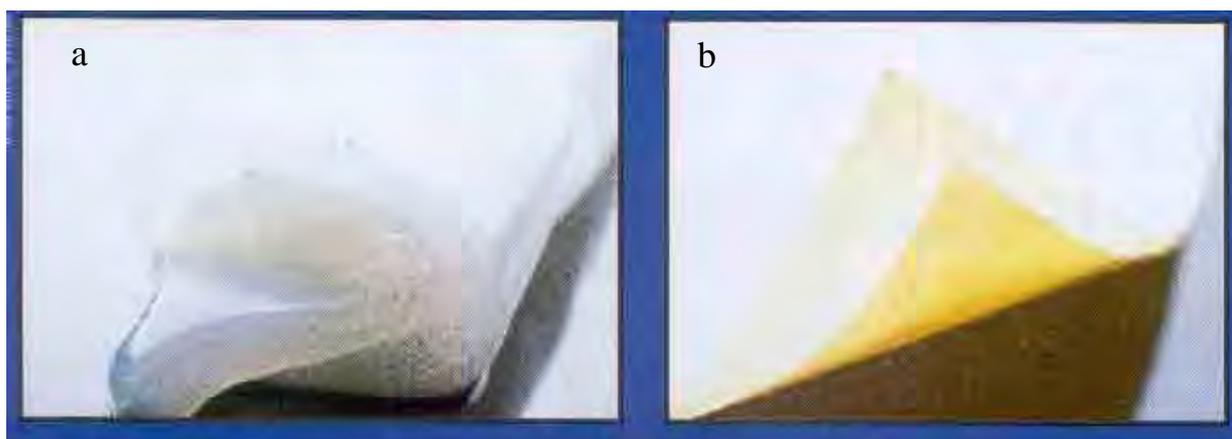
#### **2.1.1.6. – Análise Termogravimétrica.**

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments usando uma célula SDT. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de 10° C por minuto. A temperatura inicial foi de -50° C e a temperatura final de 400° C. Utilizou-se cadinho de alumina.

### 2.1.2. – Resultados e discussão.

As figuras (14a e 14b) mostram as fotos de celulose bacteriana em natura e celulose bacteriana seca e prensada.

A celulose bacteriana em natura apresenta considerável transparência, assemelhando-se a um gel. É permeável a gases e impermeável a líquidos. Esse fator deve-se a biosíntese realizada pela bactéria do gênero *Acetobacter*, que gera 2% de polissacarídeo, e aproximadamente 98% de água. Quando seca e prensada a celulose bacteriana assemelha-se à celulose vegetal quanto à aparência (figura 14 b).

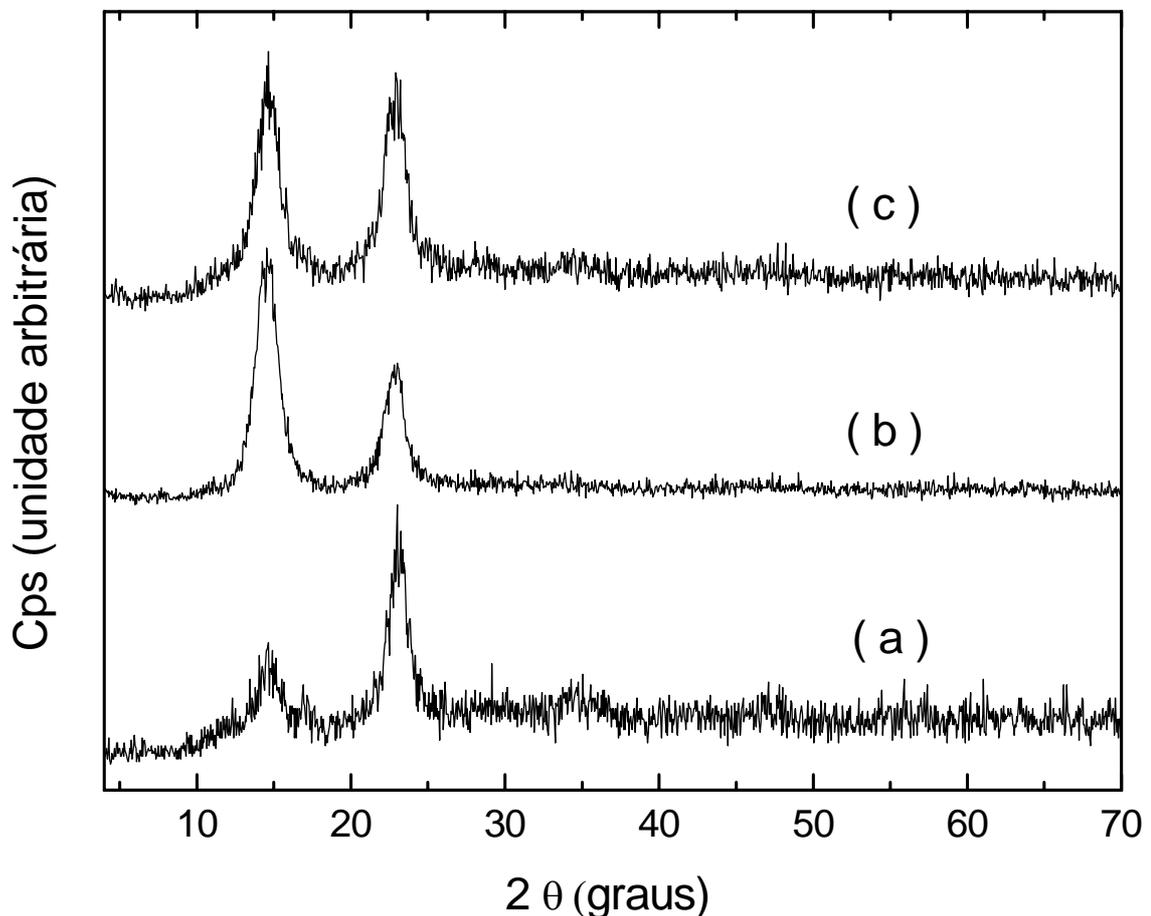


**Figura 14** - a) Foto da celulose bacteriana em natura; b) foto da celulose bacteriana seca e prensada (Extraída de 56).

### 2.1.2.1. – Difratometria de Raios-X.

A técnica de difração de raios-X tem sido utilizada na investigação da estrutura fina dos materiais, assim como análises químicas, medidas de tamanhos de partículas e determinações de orientações de cristais [57].

A figura 15 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras de celulose bacteriana submetidas a diferentes processos de secagem e pressão: 90°C em estufa, liofilizada e prensada a 500MPa sob a temperatura de 120°C.



**Figura 15:** Difratogramas de raios-X das amostras de celulose bacterianas submetidas a diferentes processos de secagem e pressão: a) celulose bacteriana liofilizada, b) celulose bacteriana prensada a 500MPa/120° C, c) celulose bacteriana seca a 90° C.

Através dos difratogramas observa-se à difração em apenas dois ângulos, 15 e 22,5 graus. Cada pico difratado apresenta uma contribuição das difrações

correspondentes as fases I $\alpha$  e I $\beta$ , devido à sobreposições das reflexões dos planos 100<sub>I $\alpha$</sub> , 110<sub>I $\beta$</sub>  e 010<sub>I $\alpha$</sub>  em 15° e dos planos 110<sub>I $\alpha$</sub>  e 200<sub>I $\beta$</sub>  em 22,5° (sobreposição) [14-17]. Os difratogramas revelam ainda a presença de regiões amorfas na celulose bacteriana.

Os resultados sugerem que os diferentes métodos de secagem estão influenciando na cristalinidade da biocelulose. Para a amostra de celulose prensada a 500 MPa, seca a 120°C, observa-se a diminuição da intensidade do pico em 22,5°. Entretanto, para a amostra liofilizada observamos uma diminuição da intensidade do pico em 15°.

Sugere-se que está havendo a destruição de uma das fases, ou mesmo a interconversão da fase I $\alpha$  em I $\beta$ . Recentemente em nosso grupo foi gerada uma monografia intitulada: “Determinação da relação das fases I $\alpha$  e I $\beta$  na celulose produzida pela cepa *Glucanoacetobacter xylinum* da empresa BIONEXT®”, onde o autor determinou a porcentagem dos alomorfos I $\alpha$  em I $\beta$  [58].

O comportamento das duas fases pôde ser monitorado, assim como as modificações estruturais ocorridas com a celulose através da espectroscopia na região do infravermelho. A banda que aparece em (750 cm<sup>-1</sup>) corresponde a fase I $\alpha$  e a banda em (710 cm<sup>-1</sup>), correspondente a fase I $\beta$  [16].

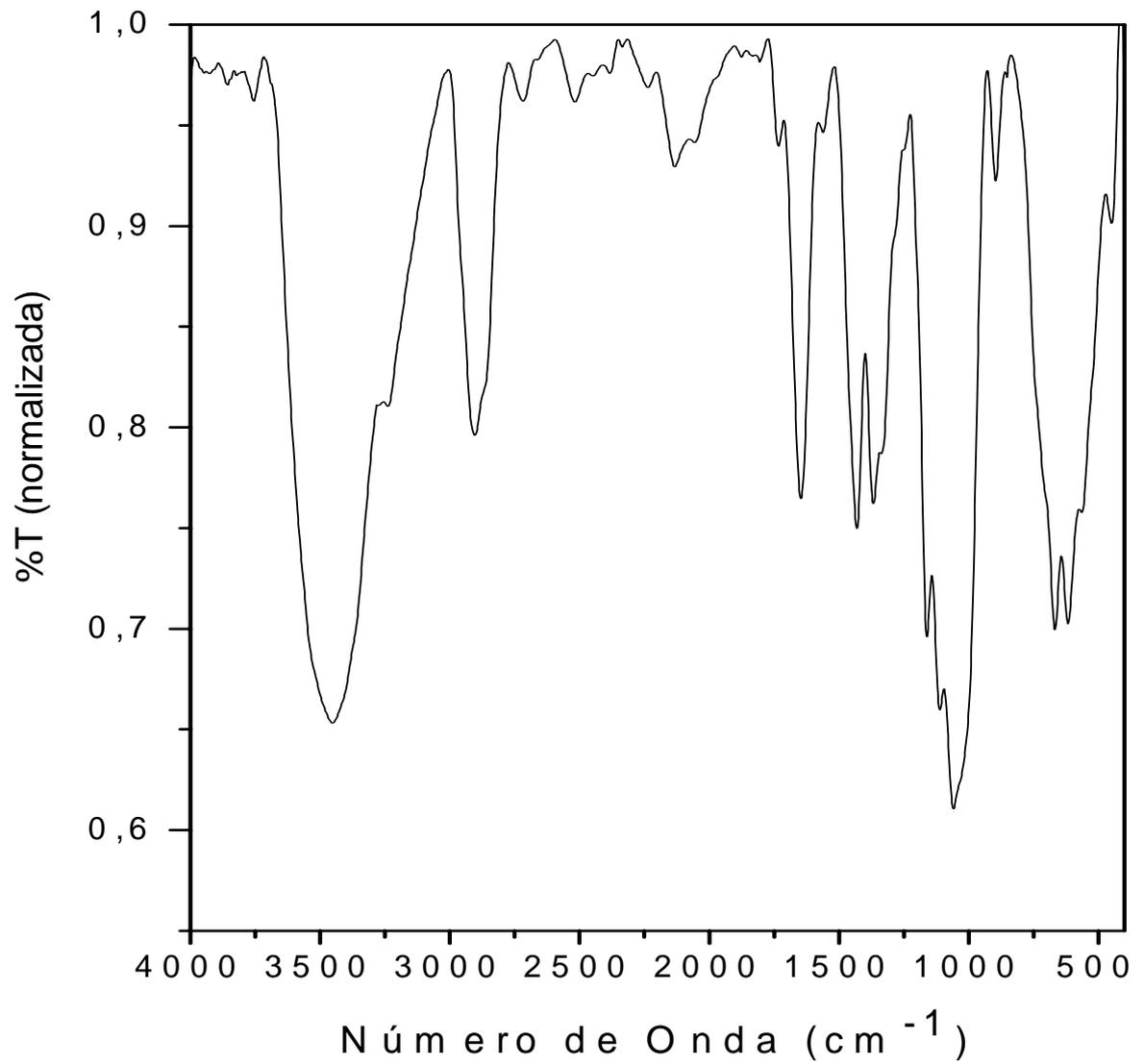
A deconvolução dos espectros de infravermelho permitiu o cálculo da área correspondente a cada banda de absorção, a partir da integral da área de cada pico.

O presente estudo mostrou claramente que na produção de celulose pela cepa de *Glucanoacetobacter xylinus* da empresa BIONEXT®, há o favorecimento de celulose microcristalina rica em fase I $\beta$ . A proporção média entre as fases I $\alpha$  e I $\beta$  foi 2:8.

O autor sugere que fatores físico-químicos, tal como a composição do meio de cultura que a bactéria se desenvolveu afetaram o processo de agregação das fibrilas, influenciando nas quantidades de fases cristalinas I $\alpha$  e I $\beta$ .

#### **2.1.2.2. – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

A figura 16 apresenta Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho para amostra de celulose bacteriana liofilizada. As principais atribuições que caracterizam o polímero de celulose são: 3500  $\text{cm}^{-1}$  - estiramento OH; 2900  $\text{cm}^{-1}$  - estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico  $\text{CH}_2$ ; 2700 $\text{cm}^{-1}$  – estiramento simétrico  $\text{CH}_2$ ; 1600  $\text{cm}^{-1}$  deformação OH; 1400  $\text{cm}^{-1}$  - deformação  $\text{CH}_2$ ; 1370  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\text{CH}_3$ ; 1340  $\text{cm}^{-1}$  – deformação OH e 1320-1030  $\text{cm}^{-1}$  deformação CO[14-17,59-61]. As demais atribuições estão representadas na tabela 4.



**Figura 16** - Espectro Vibracional na região do Infravermelho de amostra de celulose bacteriana liofilizada.

**Tabela 4** - Freqüência das vibrações características da celulose [14-17, 59-61].

<b>Vibração</b>	<b>Faixa de freqüência (cm<sup>-1</sup>)</b>
$\delta$ OH fora do plano	400-700
$\delta_{as}$ CH <sub>2</sub> no plano	700-900
C-1 Breathing anel	893
$\nu_s$ C-O	900
$\nu$ C-O/C-C	~1025
$\nu_s$ C-O/C-C	~1060
OH ligação no plano	1205
OH ligação no plano	1335
CH Ligação	1370
$\delta$ H <sub>2</sub> O	1640
$\nu$ C-H/CH <sub>2</sub>	2900
$\nu$ OH	3300

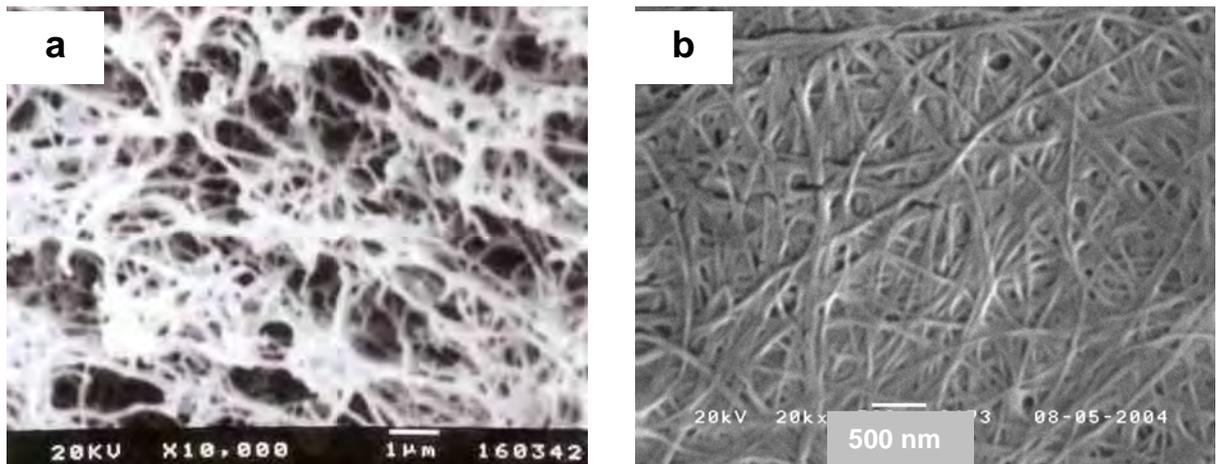
### 2.1.2.3. – Microscopia Eletrônica de Varredura.

As micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de celulose bacteriana liofilizada (figura 17 a) celulose bacteriana prensada (figura 17 b), respectivamente. Ambas apresentaram similaridade entre as tramas da membrana produzida pela bactéria superprodutora da Empresa BIONEXT<sup>®</sup> e uma micrografia de celulose bacteriana encontrada na literatura [21].

A micrografia da amostra de celulose bacteriana liofilizada, figura 17 a, revela a presença de poros entre as fibras de celulose. Entretanto para a celulose seca e prensada, observa-se uma estrutura fibrilar onde os poros estão compactados.

As funções biológicas e as diversas aplicações da celulose são baseadas em sua distinta morfologia. A hierarquia morfológica é definida por fibras elementares, microfibrilas e bandas microfibrilares. As microfibrilas possuem dimensões entre 3 e 20 nanômetros, dependendo da origem da celulose [9,11,22].

Observa-se na microscopia que as fibrilas produzidas pela bactéria *Acetobacter xylinum* BIONEXT<sup>®</sup> são muitíssimo inferiores a 1 micrômetro. As tramas evidenciadas na celulose bacteriana são responsáveis pela sua considerável força mecânica.



**Figura 17:** a) Micrografia Eletrônica de Varredura de celulose bacteriana liofilizada; a) Micrografia Eletrônica de Varredura de celulose bacteriana prensada a 500 MPA.

#### 2.1.2.4. – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A figura 18 reporta microscopia eletrônica de transmissão para a celulose bacteriana liofilizada.

Essa técnica possibilitou a observação das fitas presentes na estrutura microscópica da celulose bacteriana. As fitas são inferiores a 500 nanômetros.



**Figura 18** - Micrografia Eletrônica de Transmissão de celulose bacteriana liofilizada.

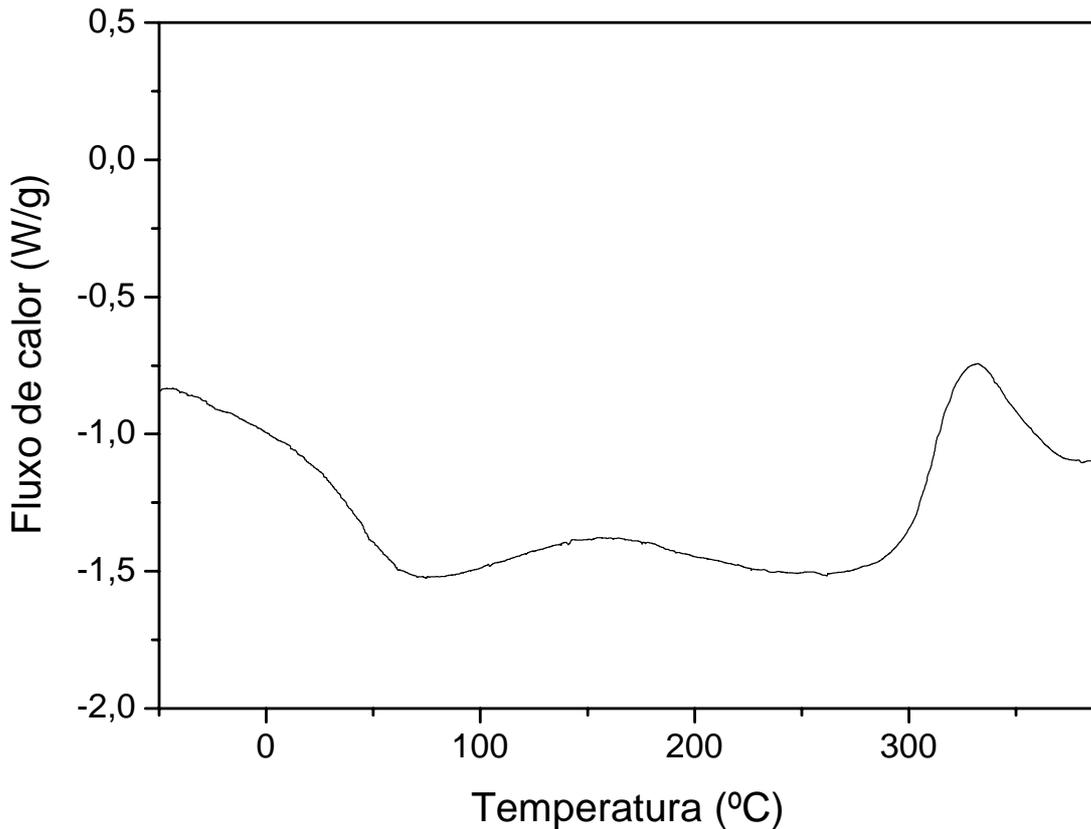
### 2.1.2.5. – Calorimetria Exploratória Diferencial.

A figura 18 apresenta curva DSC para a celulose bacteriana liofilizada.

Quando a celulose é submetida a elevadas temperaturas, ocorre a degradação térmica. O processo de degradação envolve um número de reações simultâneas e consecutivas. Na figura 18, observa-se um evento endotérmico em aproximadamente 80 °C referente a desidratação da celulose bacteriana. A eliminação de água pode envolver as ligações inter e intramolecular das unidades de glicose entre os resíduos adjacentes de celulose. A desidratação intermolecular da celulose ocorre primeiramente entre os C-2 e C-3. A desidratação resulta na formação da ligação de éter entre as cadeias [9].

A 330 °C observa-se um evento exotérmico característico da decomposição da celulose. A fragmentação das ligações dos grupos carbonila e carboxila levam a decomposição da unidade de anidroglicose com a formação de dióxido de carbono ou monóxido de carbono.

Esse resultado demonstra a elevada resistência térmica que a celulose bacteriana possui.



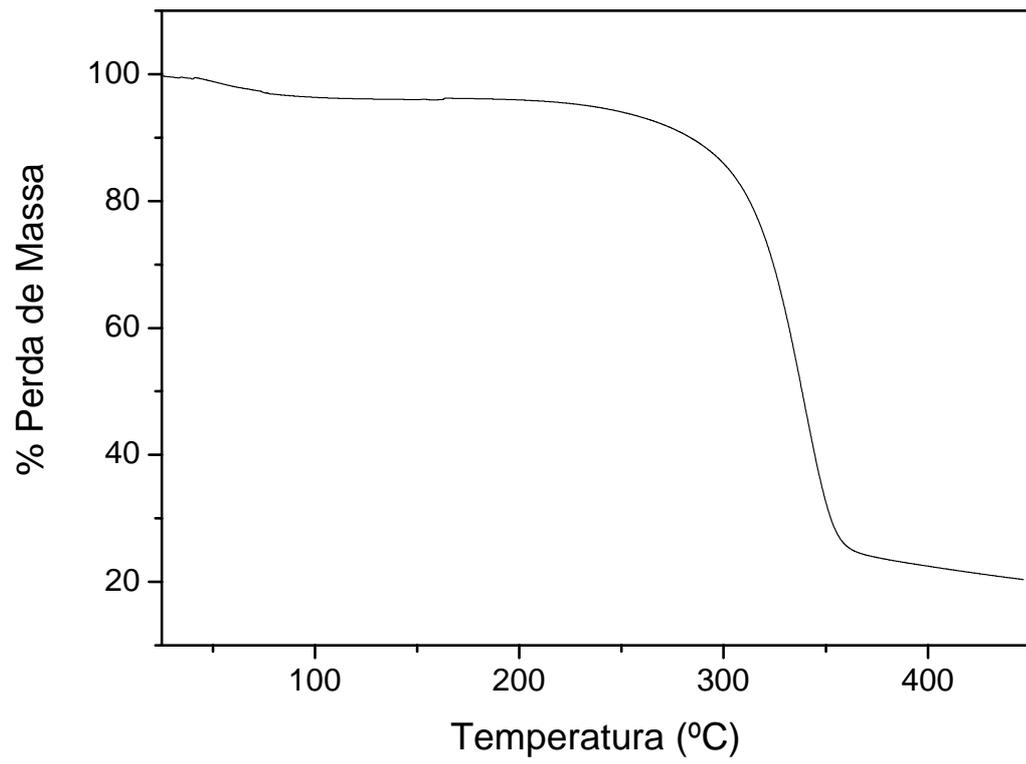
**Figura 18:** Curva DSC de celulose bacteriana liofilizada.

#### 2.1.2.6. – Análise Termogravimétrica.

A curva termogravimétrica de celulose bacteriana é apresentada na figura 19.

Próximo a 80° C nota-se perda de massa devido à evaporação da água absorvida. Entre 250° C e 330° C observa-se perda de massa decorrente do processo de degradação da celulose, tais como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de resíduos carbonáceos. Esta perda de massa é correspondente a pico endotérmico da curva DSC

A elevada resistência térmica da celulose bacteriana pode ser novamente destacada.



**Figura 19:** Curva termogravimétrica de celulose bacteriana.

### **3. – Preparo e Caracterização de Compósitos de Celulose Bacteriana e Polifosfato de Sódio.**

#### **3.1. – Preparo dos compósitos.**

As mantas de celulose bacteriana foram fornecidas pela empresa BIONEXT<sup>®</sup>. Amostras de celulose bacteriana em natura foram obtidas nas dimensões (8x6cm), com espessura aproximada entre 250 -500  $\mu\text{m}$ , e imersas em diversas soluções aquosas de polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$  (Merck). Foram variadas as proporções  $(\text{NaPO}_3)_n$  de 1%,20%, 40%, 60% e 80% (m/m). As amostras foram mantidas a temperatura ambiente, sem agitação mecânica, durante o período de 48 horas. Posteriormente, os novos compósitos de celulose/ fosfato de sódio foram secos em estufa à 50°C por 12 horas.

### **3.1.1. – Caracterização dos compósitos de celulose/ fosfato de sódio.**

#### **3.1.1.1. – Difratometria de raios-X.**

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$ , entre os ângulos  $2\theta$  de 4 a  $70^{\circ}$ , tempo de contagem de 2s e porta-amostra de vidro. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro.

#### **3.1.1.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura.**

As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico modelo JEOL JMF-6700F (Field Emission.Scanning Electron Microscopy) A amostra foi colocada em - suporte de cobre, recoberta com uma camada de ouro com espessura de 1 nm durante 60 segundos; tensão de 3KV e corrente de  $9,5 \mu\text{A}$ . As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Paul Sabatier

#### **3.1.1.3. – Análise Termogravimétrica.**

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments usando uma célula SDT. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de  $10^{\circ} \text{C}$  por minuto. A temperatura inicial foi de  $-50^{\circ} \text{C}$  e a temperatura final de  $400^{\circ} \text{C}$ . Utilizou-se cadinho de alumina.

#### **3.1.1.4. – Calorimetria Exploratória Diferencial.**

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se um DSC modelo Q100 TA Instruments. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de 10° C por minuto. A temperatura inicial foi de -50° C e a temperatura final de 400° C. Como referência usou-se cadinho de alumínio vazio. Os cadinhos foram hermeticamente fechados

#### **3.1.1.5. – Análise Termomecânica.**

As curvas TMA foram obtidas utilizando-se um equipamento TMA Thermomechanical Analyser 2970 TA Instruments, com força estática equivalente a 0,05 N. Utilizou-se uma probe de expansão de diâmetro de 4 mm. A temperatura inicial foi de -50 °C e a temperatura final de 200 °C.

#### **3.1.1.6. – Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho.**

Os espectros, vibracionais na região do infravermelho, para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr. Espectros de amostra de celulose bacteriana e compósitos celulose/fosfato de sódio foram realizado sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 2cm<sup>-1</sup>, na faixa de absorção de 4000-350cm<sup>-1</sup>. As amostras foram trituradas e diluídas em uma pastilha de KBr.

### **3.1.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .**

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido com polarização cruzada,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS (75,43179 MHz), foram obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 7 segundos, e rotação 4,5 KHZ.

### **3.1.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$ .**

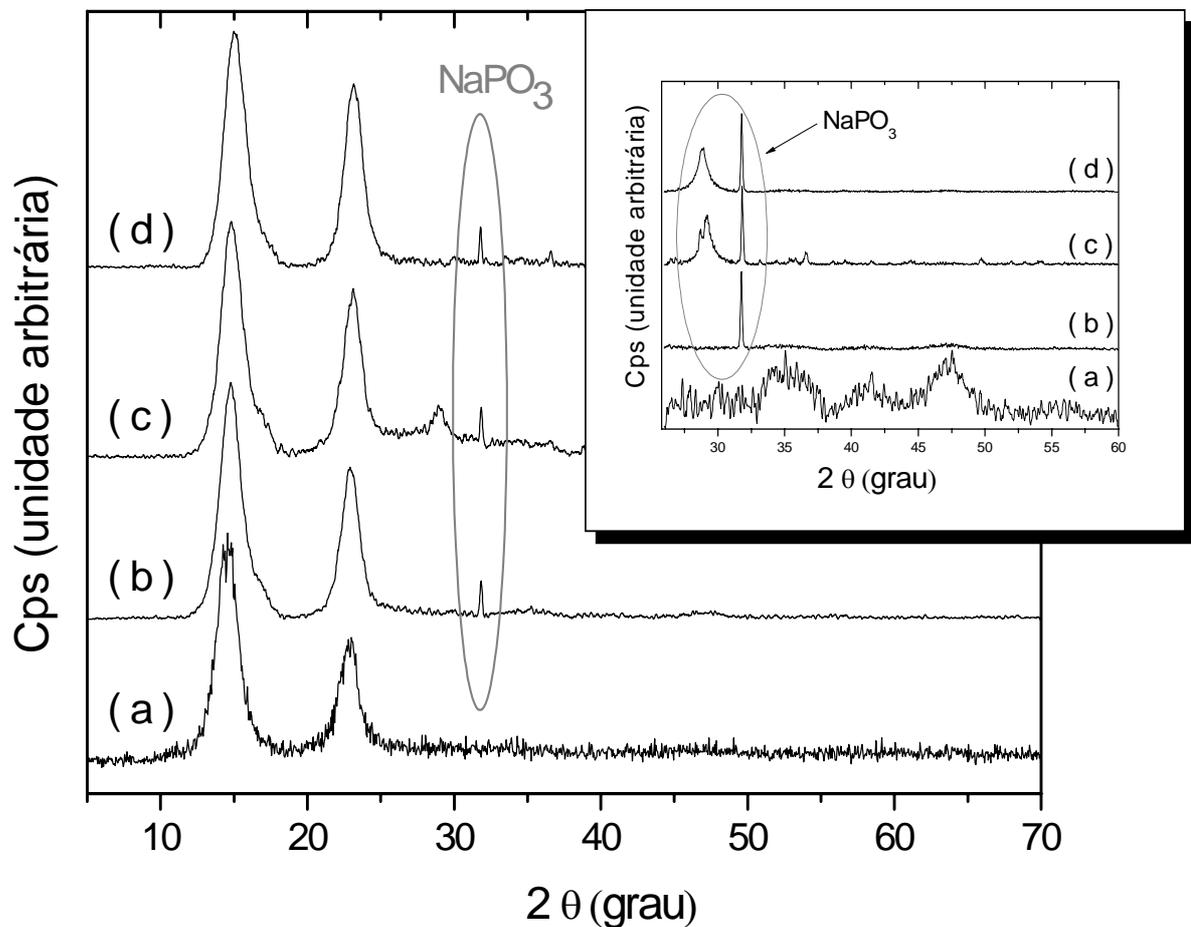
Os espectros de ressonância magnética nuclear ( $^{31}\text{P}$ ) para a solução de polifosfato de sódio 4M foi realizado em um espectrofotômetro (Bruker, AC 2000) operando a 81,02MHz. Os espectros foram obtidos com uma largura espectral de 13889Hz, com pulso de 11 $\mu\text{s}$ . Como referência usou-se  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%

As análises qualitativas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo no estado sólido com polarização cruzada,  $^{31}\text{P}$ -MAS (125,6166855 MHz), foram obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 110 segundos, com rotação 6,0 KHz e pulso de 90 graus.

### 3.1.2. – Resultados e discussão.

#### 3.1.2.1. – Difractometria de Raios X.

Os difratogramas de raios-X da celulose bacteriana e dos compósitos de celulose/fosfato de sódio são mostrados na figura 20.



**Figura 20** - Difractograma de Raios X de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ fosfato de sódio 20%; c) Celulose/ fosfato de sódio 40%; d) Celulose/ fosfato de sódio 80%.

Da mesma maneira que para a celulose pura observam-se picos de difração em 15° e 22,5° referentes às contribuições das fases cristalinas I $\alpha$  e I $\beta$  presentes na celulose bacteriana [14-17]. Novos picos de menor intensidade são observados (Tabela 5) e puderam ser relacionados com uma das fases cristalinas propostas

para o  $\text{NaPO}_3$  e descritas no banco de dados cristalográficos JCPDF (ficha 02-826). O “inset” da figura mostra a região onde ocorrem estes novos picos em maior detalhe.

O material de partida (polifosfato de sódio) é amorfo, entretanto observa-se no compósito a formação do fosfato de sódio cristalino, que está depositado sobre a membrana de celulose bacteriana.

**Tabela 5** - Algumas fases cristalinas propostas para o  $\text{NaPO}_3$  (fosfato de sódio) e descritas no banco de dados cristalográficos JCPDF (ficha 02-826).

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Intensidade</b>
28,587	60
31,937	100
33,408	5
35,165	30
36,650	3
39,673	10
45,068	30
50,079	5
53,212	10

### 3.1.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura.

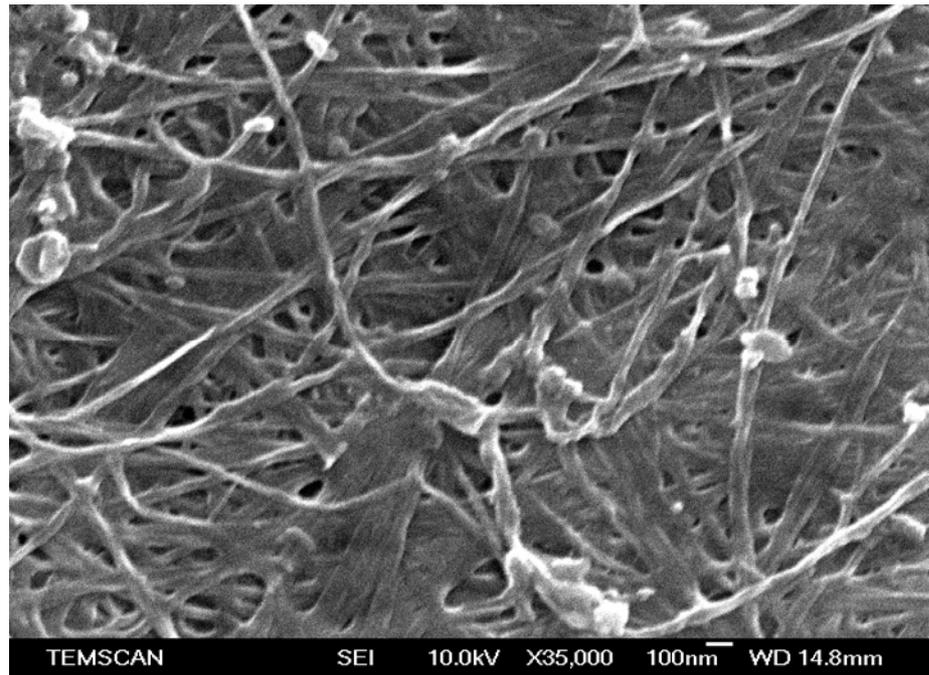
Objetivando verificar possíveis mudanças morfológicas nas fibras de celulose bacteriana, medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas.

As figuras 21, 22, 23, 24 e 25 apresentam micrografia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos de celulose/fosfato de sódio.

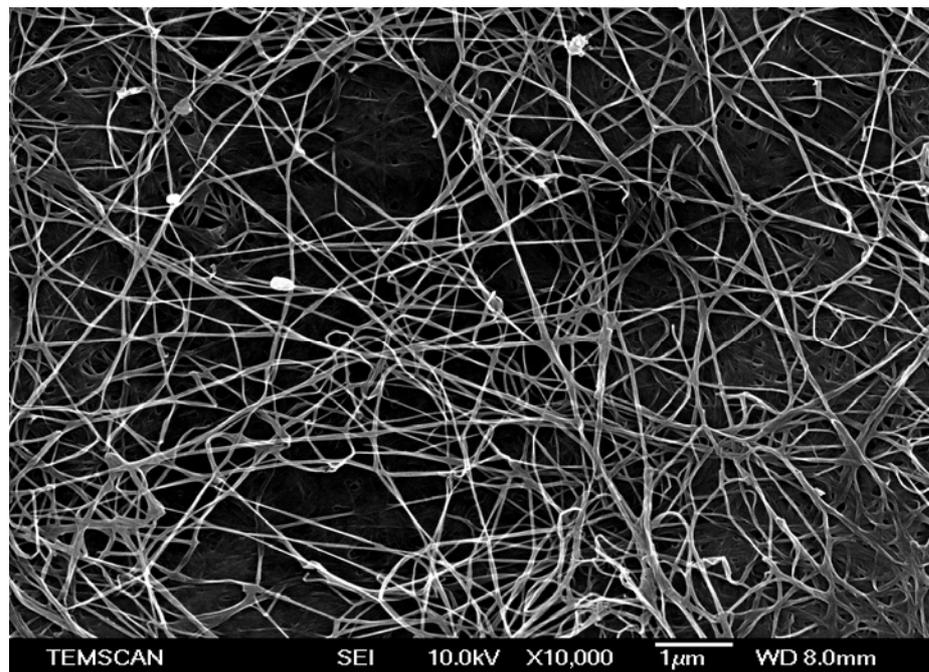
As micrografias revelam o depósito de partículas de fosfato de sódio sobre a membrana celulósica. Esses resultados foram confirmados através do Espalhamento de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), onde se comprovou a presença dos elementos fósforo (P) e sódios (Na), oriundos da solução de polifosfato de sódio adicionado à celulose bacteriana.

Nota-se que as partículas de fosfato foram incorporadas sem destruir as fibras de celulose, e as partículas de fosfato de sódio estão dispersas sobre a matriz celulósica de forma não homogênea, sugerindo a formação de aglomerados ou ilhas.

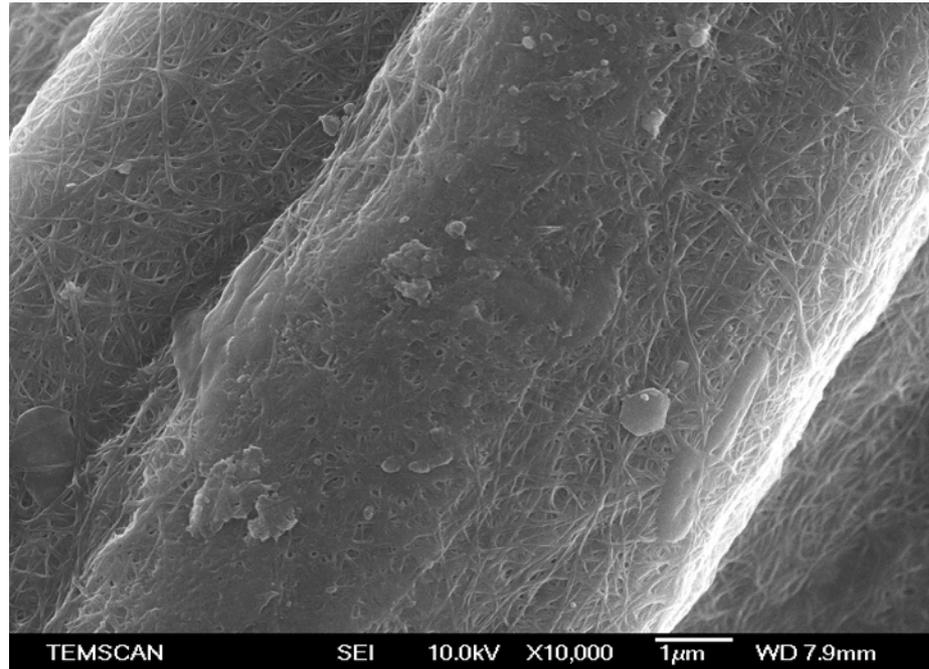
Outro aspecto observado revela que com o acréscimo na concentração de polifosfato de sódio, as fibras de celulose bacteriana estão sendo gradativamente mais recobertas. Esses resultados podem ser validados através das micrografias eletrônicas dos compósitos celulose/ fosfato de sódio 60% e 80%, figuras 24 e 25.



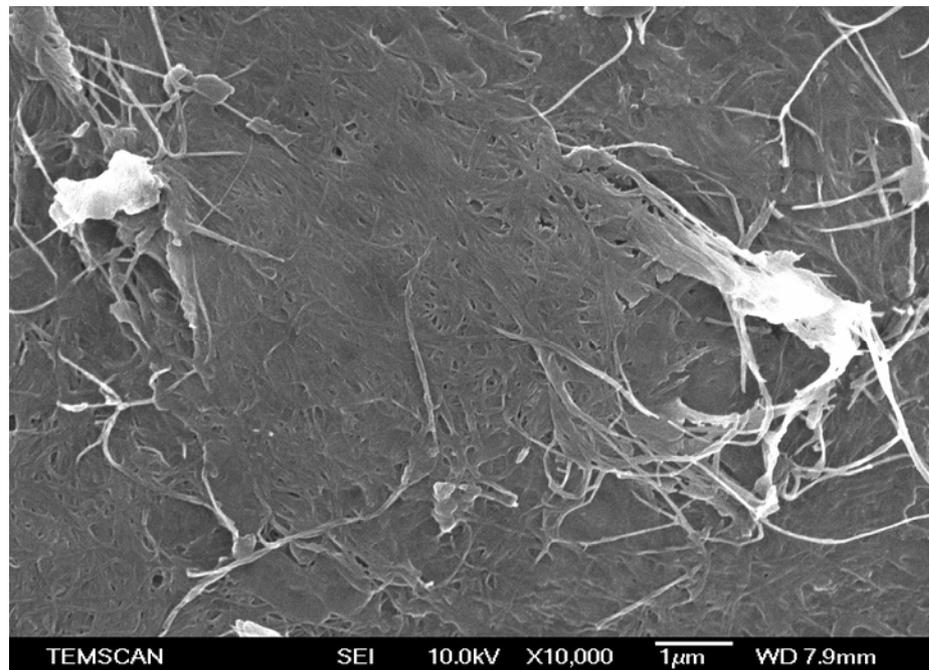
**Figura 21** - Micrografia Eletrônica de Varredura do composto celulose/ fosfato de sódio 1%.



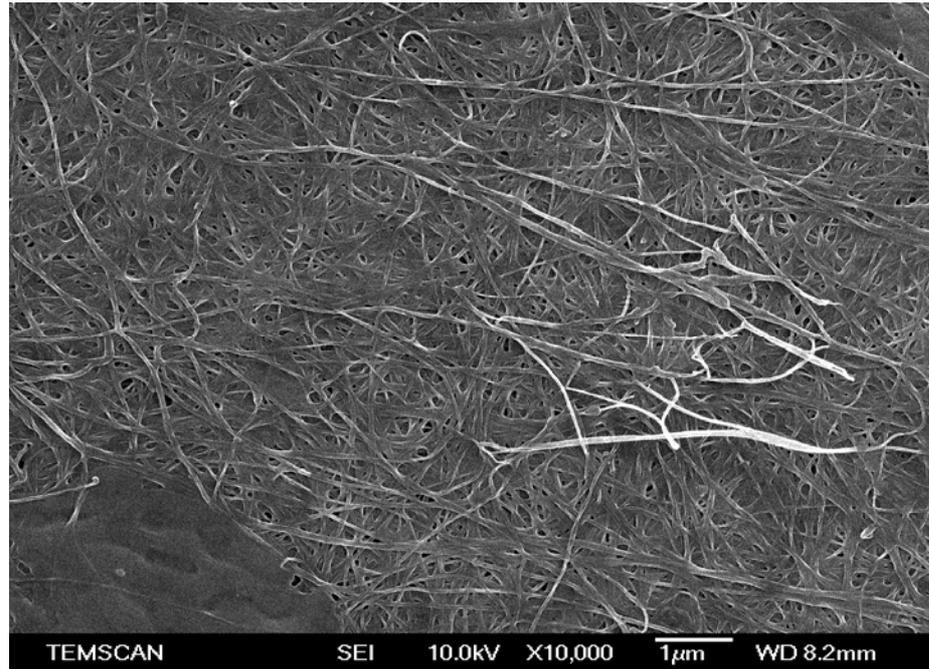
**Figura 22** - Micrografia Eletrônica de Varredura do composto celulose/ fosfato de sódio 20%.



**Figura 23** - Micrografia Eletrônica de Varredura do composto celulose/ fosfato de sódio 40%.



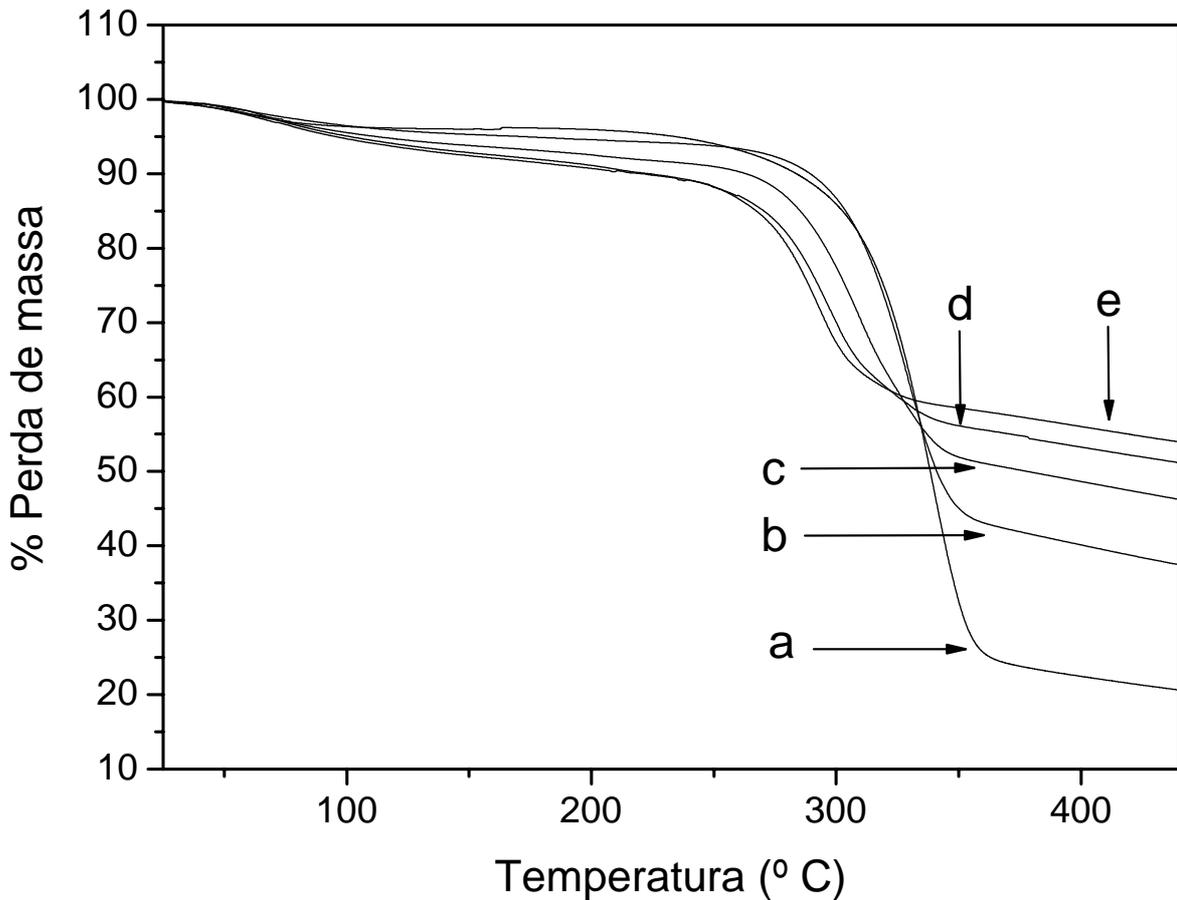
**Figura 24** - Micrografia Eletrônica de Varredura do composto celulose/ fosfato de sódio 60%.



**Figura 25** - Micrografia Eletrônica de Varredura do compósito celulose/ fosfato de sódio 80%.

### 3.1.2.3. – Análise Termogravimétrica.

A figura 26 mostra as curvas TG com perda de massa em função da temperatura obtidas para a celulose e compósitos celulose/ fosfato de sódio.



**Figura 26** – Curvas TG de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ fosfato de sódio 20%; c) Celulose/ fosfato de sódio 40%; d) Celulose/ fosfato de sódio 60%; e) Celulose/ fosfato de sódio 80%.

Em todas as curvas observa-se perda de água entre 30-200 °C, essa água está presente devido às ligações de hidrogênio existentes na celulose. Outro dado relevante é o aumento da hidratação da celulose, com o acréscimo da quantidade de polifosfato de sódio, ver tabela 6.

Para os compósitos celulose/ fosfato de sódio até 20% observa-se estabilidade térmica similar ao da celulose bacteriana, apresentando perda de

massa relativos à decomposição entre 305-311 °C (Tonset) próximos a 350°C. Entretanto para os demais compósitos tem-se uma diminuição na estabilidade térmica (tabela 6), que deve estar relacionada principalmente ao acréscimo de polifosfato de sódio.

Analisando os resíduos em 400 °C, os compósitos celulose/ fosfato de sódio 40%, 60% e 80% mostraram um aumento acentuado na porcentagem de resíduo, tabela 6.

Esse aumento está relacionado ao acréscimo de polifosfato de sódio, estável nesta temperatura mais resíduos carbonáceos da decomposição da celulose.

**Tabela 6:** Temperatura onset, % hidratação a 200 °C, % resíduo a 400°C para a celulose e compósito celulose/fosfato de sódio.

<b>Amostras</b>	<b>Celulose</b>	<b>C.B/fosfato 20%</b>	<b>C.B/fosfato 40%</b>	<b>C.B/fosfato 60%</b>	<b>C.B/fosfato 80%</b>
T onset (°C)	311	305	300	277	274
Hidratação (%) 200°C	4,1	6,4	7,5	8,9	9,3
Resíduo (%) 400°C	22,5	40,1	48,7	53,3	56,0

#### 3.1.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial.

A figura 27 apresenta as curvas DSC para a celulose bacteriana, polifosfato de sódio e compósitos celulose/ fosfato de sódio.

A curva (a) apresenta o perfil térmico da celulose bacteriana. Próximo a 100° C, observa-se um evento endotérmico referente à perda de água. O evento exotérmico em 330° é atribuído à decomposição ou pirólise da celulose bacteriana.

A curva (b) descreve o perfil térmico do polifosfato de sódio. Em 40°C é observado um evento característico de perda de umidade. Em 270°C o evento endotérmico é atribuído a temperatura de transição vítrea (Tg). Em 330°C o evento exotérmico é atribuído a cristalização do polifosfato amorfo.

As curvas (c) e (d) referem-se aos compósitos celulosefosfato de sódio 1% e celulose/ fosfato de sódio 20%, respectivamente. Esses compósitos apresentam um perfil térmico semelhante ao da celulose bacteriana.

Entretanto, para os compósitos celulose/ fosfato de sódio 40%, celulose/ fosfato de sódio 60% e celulose/ fosfato de sódio 80% nota-se uma diminuição na temperatura de decomposição dos compósitos e o surgimento de um novo evento endotérmico ao redor de 305 °C. O acréscimo de sal de Graham está causando uma redução na estabilidade térmica da celulose bacteriana.

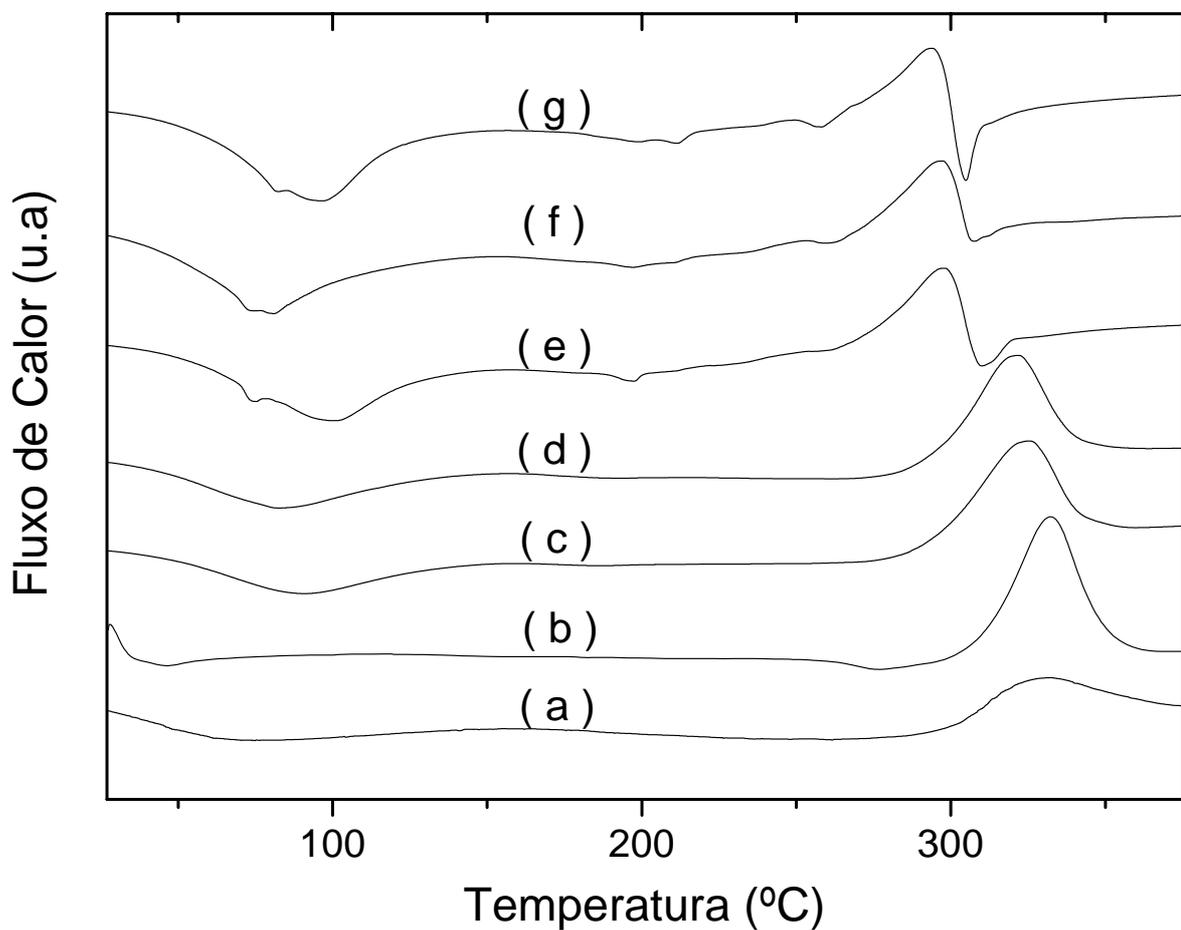
Sugere-se que o fosfato de sódio depositado esteja fornecendo oxigênio (O) e catalisando a decomposição da celulose bacteriana, causando, portanto uma diminuição na estabilidade térmica dos compósitos.

O novo evento endotérmico pode ser atribuído a pirólise, ou decomposição da celulose. Os polímeros orgânicos apresentam geralmente evento endotérmico caracterizando sua decomposição. Entretanto o que se observa muitas vezes é o

balanço dos dois eventos, exotérmico e endotérmico, prevalecendo o que ocorre mais nitidamente.

A celulose bacteriana apresenta um evento exotérmico próximo a 330 °C (curva (a)). Com o depósito de fosfato de sódio há uma diminuição na decomposição da celulose com o aparecimento de um evento endotérmico associado.

Esses resultados estão em concordância com os resultados da Análise Termogravimétrica.



**Figura 27** – Curvas DSC de: a) Celulose bacteriana; b)  $(\text{NaPO}_3)_n$ ; c) Celulose/ fosfato de sódio 1%; d) Celulose/ fosfato de sódio 20%; e) Celulose/ fosfato de sódio 40%; f) Celulose/ fosfato de sódio 60%; g) Celulose/ fosfato de sódio 80%.

### 3.1.2.5 – Análise Termomecânica.

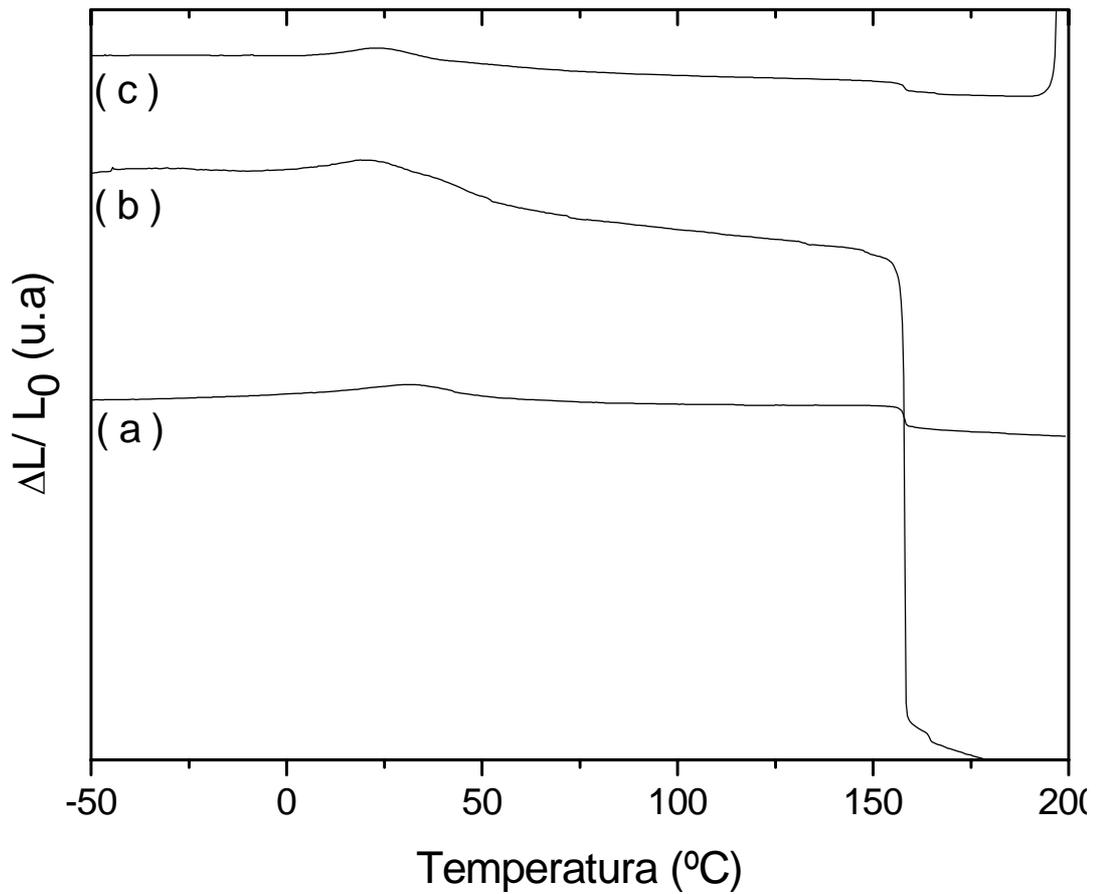
A figura 28 apresenta análise termomecânica (TMA) para as amostras de celulose bacteriana, e para os compósitos: Celulose/ fosfato de sódio 1% e Celulose/ fosfato de sódio 80%.

Para a celulose bacteriana observa-se a expansão do material e a mudança do coeficiente de expansão indicado na figura foi identificado como a transição vítrea do polímero a  $-16^{\circ}\text{C}$  em concordância com a literatura [62]. Com o aumento da temperatura a perda de água de hidratação leva a uma contração da amostra a partir da temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$ . Na temperatura de  $159^{\circ}\text{C}$  foi observado forte contração da amostra, evento não observado nas curvas TG e DSC. É característico da celulose, e está reduzindo conforme aumento da proporção de polifosfato de sódio.

As curvas (b) e (c) referem-se aos compósitos celulose/ fosfato 1% e 20%, respectivamente. Observa-se que ambos apresentam comportamento similar ao da celulose bacteriana. O mesmo evento observado para a celulose pura, que leva a uma contração abrupta da amostra, foi observado para os compósitos na mesma temperatura, em  $159^{\circ}\text{C}$ .

O acréscimo de polifosfato de sódio está causando um deslocamento no valor da ( $T_g$ ) para maiores valores de temperatura. Portanto os compósitos estão tornando-se mais rígidos quando comparados à celulose bacteriana.

A tabela 7 reporta os resultados obtidos



**Figura 28:** Análise Termomecânica de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ fosfato de sódio 1%, c) Celulose/ fosfato de sódio 80%.

**Tabela 7-** Valores de transição vítrea ( $T_g$ ) para celulose e compósitos celulose/ fosfato de sódio.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
Celulose Bacteriana	-16
Celulose/ fosfato 1%	-3,7
Celulose/ fosfato 80%	6,6

### 3.2.1.6. – Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

A figura 29 apresenta os espectros de espectroscopia vibracional da região do infravermelho para a celulose bacteriana, polifosfato de sódio, e compósitos celulose/ fosfato de sódio.

No espectro (a), as principais atribuições características do polímero de celulose são:  $3500\text{cm}^{-1}$  - estiramento OH;  $2900\text{ cm}^{-1}$  -estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico CH;  $2700\text{cm}^{-1}$  – estiramento simétrico  $\text{CH}_2$ ;  $1600\text{ cm}^{-1}$  deformação OH;  $1400\text{ cm}^{-1}$  - deformação  $\text{CH}_2$ ;  $1370\text{ cm}^{-1}$  deformação  $\text{CH}_3$ ;  $1340\text{ cm}^{-1}$  – deformação OH e  $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$  deformação CO. A tabela 4 apresenta as vibrações características para a celulose [29-31].

Na figura 29 o espectro (b), as bandas em  $1272\text{ cm}^{-1}$  e em  $1154\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, às unidades  $(\text{PO}_2)_{\text{as}}$  referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos oxigênio não ligados de um fósforo do meio da cadeia. A banda em  $1090\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento do grupo (P-O) do término da cadeia do polifosfato e também chamada de frequência de estiramento iônico. A banda em  $1028\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos  $\text{PO}_3$  terminais da cadeia de fosfato. A banda em  $900\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico dos modos P-O-P do meio da cadeia. Refletem a ligação entre dois tetraedros de fosfato. A posição dessa banda é fortemente influenciada pelo grau de condensação do fosfato. As bandas na região de  $722$  e  $783\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de estiramento simétrico dos grupos P-O-P. E finalmente a banda em torno de  $521\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação dos modos P-O no  $\text{PO}_4^{3-}$ .

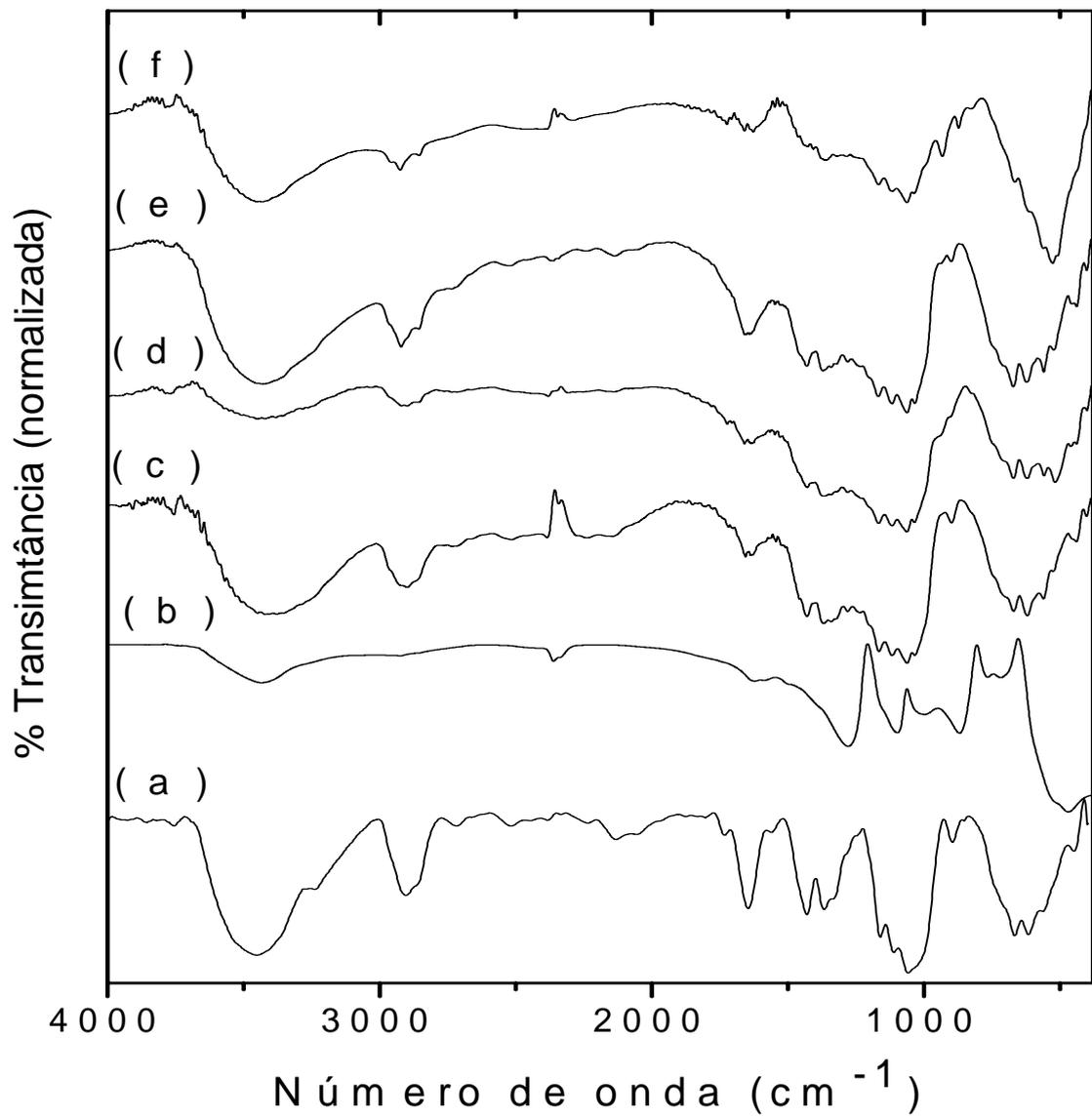
A tabela 8 apresenta as frequências das vibrações características para diferentes espécies de fosfatos.

Os resultados obtidos a partir da espectroscopia na região do infravermelho para os compósitos celulose/fosfato de sódio apresentaram as contribuições dos modos característicos da celulose bacteriana, porém algumas bandas características do polifosfato de sódio deixaram de ser observadas.

Nota-se a presença das bandas em  $560\text{ cm}^{-1}$  referentes a ( $\delta_s\text{ PO}_4^{3-}$ ). A ausência das bandas em  $700$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{ P-O-P}$ ) é um indicativo que o polifosfato de sódio está hidrolisando e formando fosfatos de cadeias menores. A hidrólise do polifosfato é confirmada pelos resultados de Ressonância Magnética Nuclear mostrados a seguir.

A banda em  $900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-O}$ ) está presente em todos os compósitos, entretanto observa-se uma diminuição na intensidade relativa com o acréscimo de polifosfato de sódio. Resultado similar ocorre com as bandas em  $1370\text{ cm}^{-1}$  (ligação C-H),  $1430\text{ cm}^{-1}$  (ligação  $\text{CH}_2$ ), e em  $2900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CH}_2$ ).

As bandas observadas em  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s\text{ HOH}$ ) e  $3500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ OH}$ ) são atribuídas à absorção de água dos compósitos.



**Figura 29** - Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho de: a) Celulose bacteriana; b)  $(\text{NaPO}_3)_n$ ; c) Celulose/ fosfato de sódio 1%; d) Celulose/ fosfato de sódio 20%; e) Celulose/ fosfato de sódio 40%; f) Celulose/ fosfato de sódio 80%.

**Tabela 8:** Freqüências das vibrações características para diferentes espécies de fosfatos [47,63].

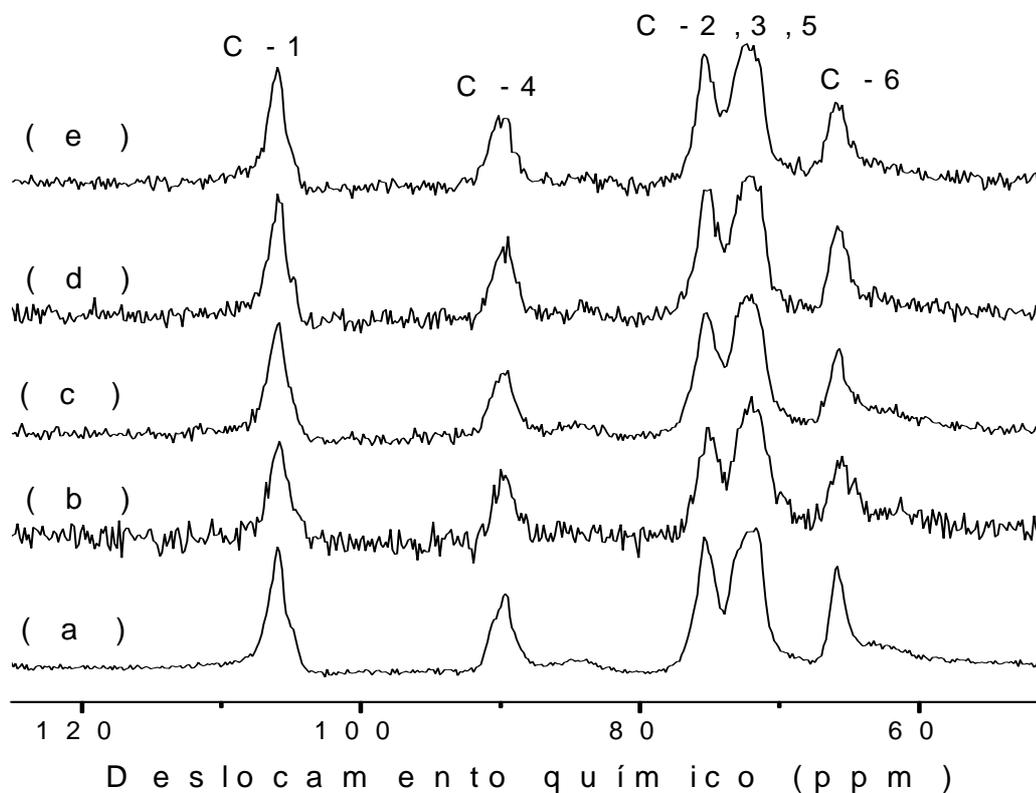
Grupo estrutural	Faixa de freqüência (cm <sup>-1</sup> )
$\delta_s(\text{PO}_4^{3-})$	~560
$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ Linear	900
$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ linear	700
$\nu_s(\text{P-O-P})$	725 e 780
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$ Espécies do meio da cadeia	~1270
$\nu_s(\text{PO}_2)^-$ Espécies do meio da cadeia	~1160
$(\text{PO}_3)$ Terminal	~1030
$(\text{P-O})^-$ Terminal	~1100-1000
P-O-H	~2700

### 3.2.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ .

A ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  tem sido largamente utilizada para estudar a cristalinidade na celulose nativa e nas polpas de celulose. A técnica também permite a investigação de polimorfismo no polissacarídeo.

A figura 30 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para a celulose bacteriana e os compósitos celulose/ fosfato de sódio. Os valores dos deslocamentos químicos da celulose e suas atribuições correspondentes estão apresentados na tabela 9.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para os compósitos celulose/ fosfato de sódio revelaram não haver mudanças significativas nos deslocamentos químicos quando comparados ao da celulose bacteriana . Isto é uma indicativa de que o polifosfato de sódio interage fracamente com os grupos hidroxila da celulose.



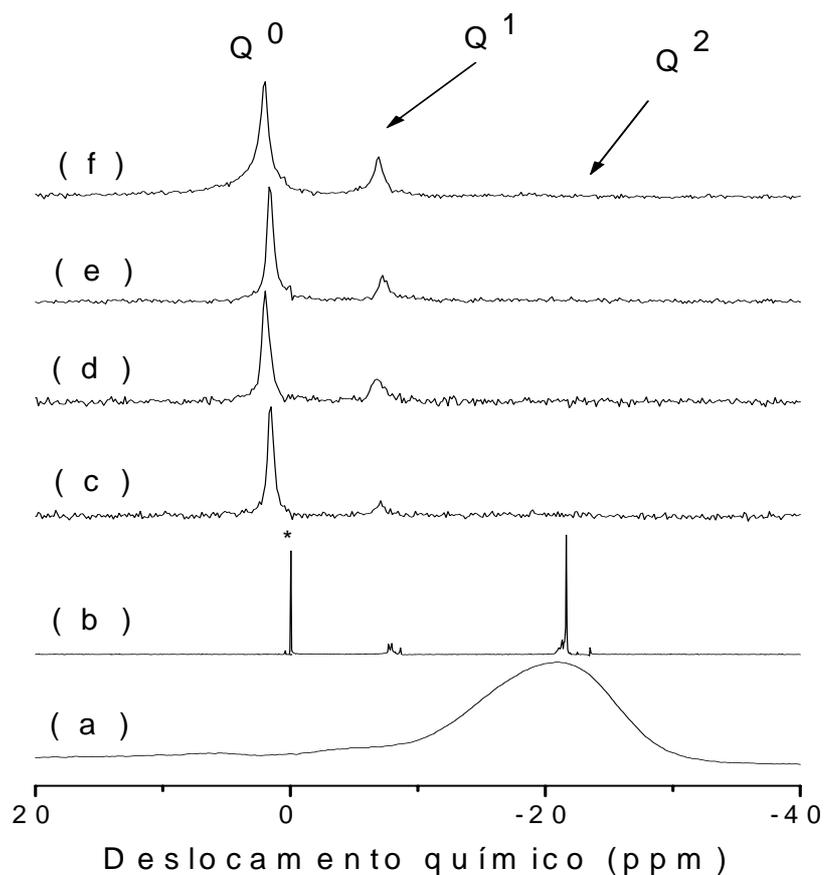
**Figura 30** - Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$ : a) Celulose bacteriana; b)celulose/ fosfato de sódio 1%; c)Celulose/ fosfato de sódio 20%; d)Celulose/ fosfato de sódio 40%; e)Celulose/ fosfato de sódio 80%.

**Tabela 9** - Deslocamento químico e atribuições para celulose [1, 64-65].

Amostra	Deslocamento Químico (ppm)	Atribuições
Celulose	105	C - 1
	89,8	C - 4
Bacteriana	73,0, 72,0 , 71,0	C - 2.3.5
	65,9	C - 6

### 3.2.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear $^{31}\text{P}$

A figura 31 mostra o espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para celulose e compósitos celulose/fosfato de sódio.



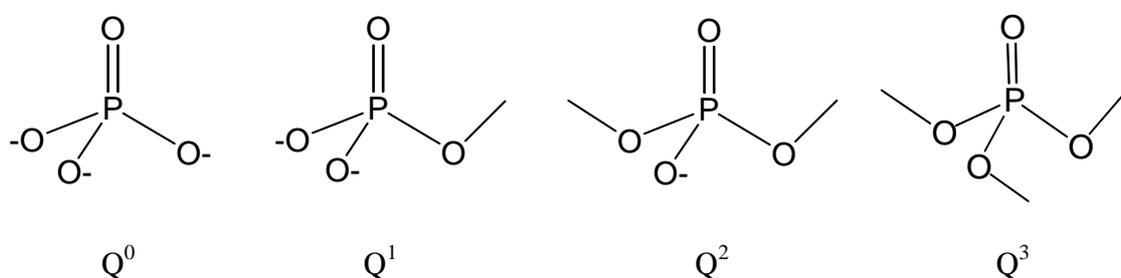
\* ácido fosfórico

**Figura 31** - Ressonância Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  de: a) Polifosfato de sódio; b) Solução de polifosfato de sódio 4M; c)celulose/ fosfato de sódio 1%; d)Celulose/ fosfato de sódio 20%; e)Celulose/ fosfato de sódio 60%; f)Celulose/ fosfato de sódio 80%.

A presença do fósforo nos compósitos pode ser confirmada através da espectrometria de RMN  $^{31}\text{P}$ . O espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  permite ainda estimar o tamanho das cadeias de polifosfato pela razão das áreas dos picos referentes às espécies presentes.

O fósforo pode aparecer em diferentes espécies, em dependência do ambiente químico.

A figura 32 ilustra as espécies de fosfatos existentes em diferentes ambientes químicos, onde  $Q^n$  implica no número de oxigênios utilizados em ponte por um tetraedro de fosfato.



**Figura 32** - Diferentes espécies de fosfatos segundo a notação  $Q^n$ . (Adaptada de 63)

Na figura 31 o espectro (a) é referente ao polifosfato de sódio. Os deslocamentos químicos observados estão em torno de 0 ppm, -10 ppm e -21 ppm mostrando a presença de espécies  $Q^0$  e  $Q^1$  e  $Q^2$ .

A presença das espécies  $Q^2$  demonstra que o sal de Graham é um fosfato polimérico, formado por fosfatos condensados, unidos por repetida condensação (polimerização) de unidades de fosfato tetraédricas  $[\text{PO}_4]$  [63-66].

Entretanto, sabe-se que o sal de Graham é um polímero com espécies de fosfato de diferentes tamanhos, e isto pode ser confirmado pelas espécies  $Q^0$  e  $Q^1$ .

O espectro (b) refere-se à solução de polifosfato de sódio 4M. O espectro traz um indicativo de que o sal de Graham está hidrolisando, mais uma vez há a contribuição das espécies químicas  $Q^0$  e  $Q^1$  e  $Q^2$ .

O pico próximo a zero refere-se ao padrão utilizado de ácido fosfórico.

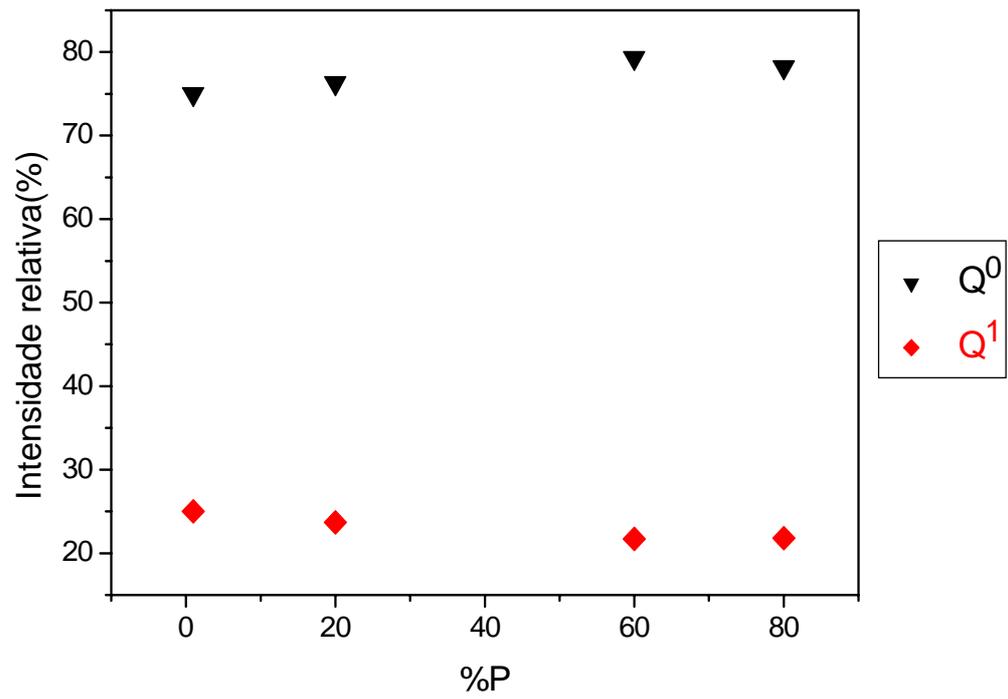
Nesse espectro nota-se um aumento na intensidade do pico que possui deslocamento químico em torno de 0 ppm, referente a espécie  $Q^0$ , evidenciando a formação de espécies não poliméricas.

Para os compósitos celulose/fosfato de sódio os espectros revelam que não há a presença da espécie  $Q^2$ . Sugere-se que o polifosfato de sódio está hidrolisando, e formando espécies de fosfatos de menores tamanhos.

Os espectros para os compósitos celulose/fosfato de sódio revelam a presença das espécies  $Q^0$  e  $Q^1$ , com deslocamentos químicos em 0 ppm e -10 ppm, respectivamente. O acréscimo de polifosfato de sódio está causando um aumento na intensidade do pico das espécies  $Q^0$  e uma diminuição da intensidade das espécies  $Q^1$ , ou seja, favorecimento de espécies menos polimerizadas.

Esses resultados estão de acordo com a espectroscopia no infravermelho e com a difratometria de raios X, onde se observa a formação de espécies de fosfato de menores tamanhos, ou até mesmo cristalino.

A figura 33 apresenta as intensidades relativas das espécies de fosfato  $Q^0$  e  $Q^1$  para os compósitos celulose/fosfato de sódio determinadas através da integral dos respectivos picos. A figura demonstra a tendência da formação de espécies de fosfatos menos polimerizadas, quando há um acréscimo da concentração de polifosfato de sódio.



**Figura 33** - Intensidade relativa das espécies  $Q^0$  e  $Q^1$  para os compósitos: a)celulose/ fosfato de sódio 1%; c)Celulose/ fosfato de sódio 20%; d)Celulose/ fosfato de sódio 60%; e)Celulose/ fosfato de sódio 80%.

## **4. – Preparo e Caracterização de Compósitos de Celulose Bacteriana e Sílica.**

### **4.1. – Preparo dos compósitos.**

As mantas de celulose bacteriana foram fornecidas pela empresa BIONEXT<sup>®</sup>.

Um método simples para a obtenção de compósitos é misturar um polímero orgânico (celulose bacteriana) com alcóxido de silício (TEOS) seguido pela reação sol-gel que envolve a hidrólise e condensação de TEOS.

Amostras de celulose bacteriana em natura foram obtidas nas dimensões (3x6cm), com espessura aproximada de 200-500  $\mu\text{m}$  e imersas em diversas soluções TEOS/etanol. O volume final foi mantido em 3 mL e variou-se a concentração sílica/celulose bacteriana nas seguintes proporções 1%,2%, 4%, 8%, 12%, 16 e 20% (m/m). As amostras foram mantidas a temperatura ambiente, sem agitação mecânica, durante o período de 170 horas, o suficiente para que o etanol evaporasse. Posteriormente, os novos compósitos de celulose/ sílica foram secos em estufa à 50°C por 12 horas.

#### **4.1.1. – Caracterização dos compósitos de Celulose/ sílica.**

##### **4.1.1.1. – Difractometria de raios-X.**

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$ , entre os ângulos  $2\theta$  de 4 a  $70^{\circ}$ , tempo de contagem de 2s e porta-amostra de vidro. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro.

##### **4.1.1.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura.**

As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico modelo JEOL JMF-6700F (Field Emission.Scanning Electron Microscopy) A amostra foi colocada em - suporte de cobre, recoberta com uma camada de ouro com espessura de 1 nm durante 60 segundos; tensão de 3KV e corrente de  $9,5 \mu\text{A}$ . As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Paul Sabatier

##### **4.1.1.3. – Análise Termogravimétrica.**

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments usando uma célula SDT. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de  $10^{\circ} \text{C}$  por minuto. A temperatura inicial foi de  $-50^{\circ} \text{C}$  e a temperatura final de  $400^{\circ} \text{C}$ . Utilizou-se cadinho de alumina.

#### **4.1.1.4. – Análise Térmica Diferencial.**

As curvas DTA foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments usando uma célula SDT. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL, e razão de aquecimento de 10° C por minuto. A temperatura inicial foi de -50° C e a temperatura final de 400° C. Utilizou-se cadinho de alumina.

#### **4.1.1.5. – Análise Termomecânica.**

As curvas TMA foram obtidas utilizando-se um equipamento TMA Thermomechanical Analyser 2970 TA Instruments, com força estática equivalente a 0,05 N. Utilizou-se uma probe de expansão de diâmetro de 4 mm. A temperatura inicial foi de -50 °C e a temperatura final de 200 °C.

#### **4.1.1.6. – Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho.**

Os espectros, vibracionais na região do infravermelho, para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr. Espectros de amostras de celulose bacteriana e compósitos celulose/sílica foram realizado sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 2cm<sup>-1</sup>, na faixa de absorção de 4000-350cm<sup>-1</sup>. As amostras foram trituradas e diluídas em uma pastilha de KBr.

#### **4.1.1.7. – Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .**

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido com polarização cruzada,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS (75,43179 MHz), foram obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 7 segundos, e rotação 4,5 KHZ.

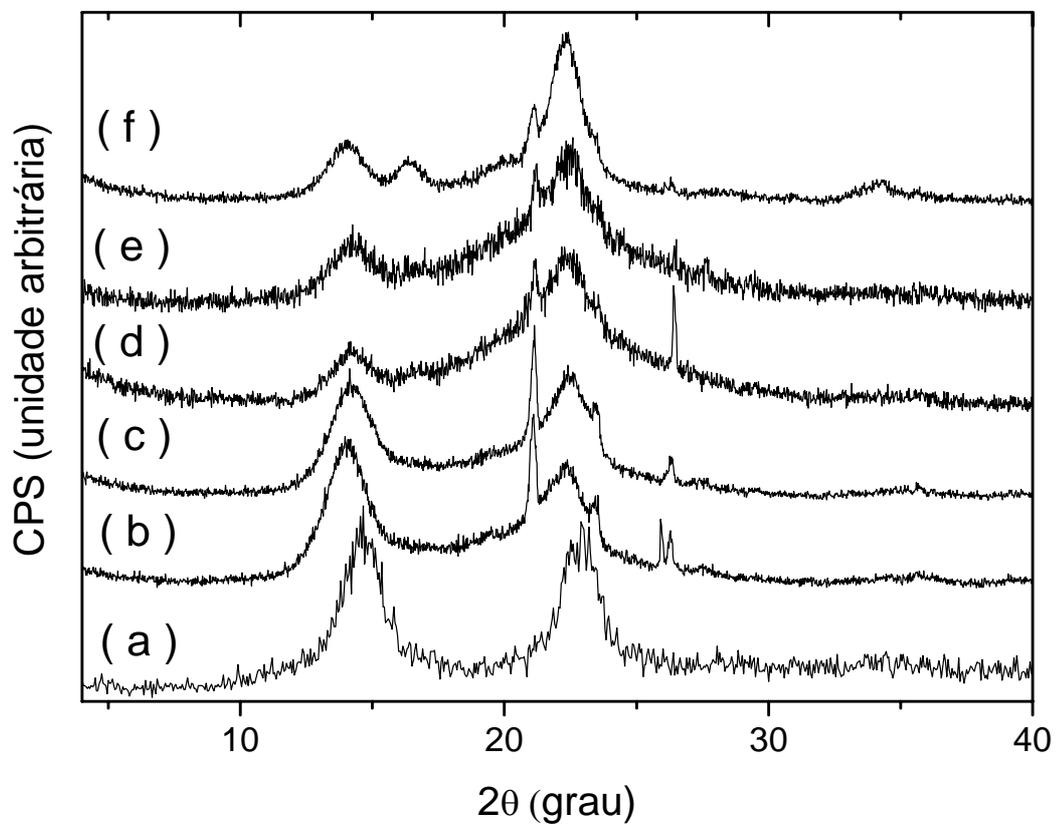
#### **4.1.1.8. – Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ .**

As análises qualitativas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício no estado sólido com polarização cruzada,  $^{29}\text{Si}$ -MAS (59.6 MHz), foram obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 7 segundos, e rotação 4,5 KHZ.

#### 4.1.2. – Resultados e discussão.

##### 4.1.2.1. – Difratometria de raios X.

Os difratogramas de raios-X da celulose bacteriana e dos compósitos de celulose/ sílica são mostrados na figura 34.



**Figura 34** - Difrátograma de Raios-X de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ sílica 1%; c) Celulose/ sílica 4%; d) Celulose/ sílica 12%; e) Celulose/ sílica 16%; f) Celulose/ sílica 20%.

Os difratogramas apresentam a presença de picos em  $15^\circ$  e  $22,5^\circ$  referentes às contribuições das fases cristalinas  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  presentes na celulose bacteriana. Os picos ocorrem devido à sobreposições das reflexões dos planos  $100_{I_\alpha}$ ,  $110_{I_\beta}$  e  $010_{I_\alpha}$  em  $15^\circ$  e dos planos  $110_{I_\alpha}$  e  $200_{I_\beta}$  em  $22,5^\circ$  (sobreposição) [14-17].

O acréscimo de sílica está causando uma diminuição na intensidade dos picos em 15 e 22,5 graus, referentes às contribuições das fases cristalinas da celulose bacteriana. O pico em  $2\theta$  próximo a 17 graus também referente à celulose bacteriana, pôde ser melhor evidenciado ns compósitos que possuem maior concentração de sílica.

Os picos  $2\theta$  em 21 e 26 graus referem-se à difração do material utilizado como suporte para as medidas dos compósitos celulose/ sílica.

#### **4.1.2.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura .**

As figuras 35, 36, 37, 38 e 39 apresentam algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos de celulose/ sílica.

As micrografias comprovam o depósito de partículas de sílica sobre a membrana. Esses resultados foram confirmados através da análise de raios X emitidos pela amostra (Dispersão em energia dos Raios X- “EDS”), onde se comprovou a presença do elemento silício (Si).

O material formado mostrou-se mais rígido que os materiais de partida. A sílica incorporada pode agir como material de reforço para a celulose bacteriana.

Nota-se que as partículas de sílica foram incorporadas sem alterar a morfologia da celulose bacteriana, ou seja, sem destruir as fibras de celulose.

As figuras 35 e 36 referem-se aos compósitos celulose/ sílica 2% e 4%, respectivamente. As micrografias mostraram a formação de aglomerados sobre a membrana celulóica. Sugere-se que esses aglomerados estão relacionados à formação de partículas de sílica.

As partículas de sílica presentes podem estar aumentando as propriedades mecânicas da celulose bacteriana.

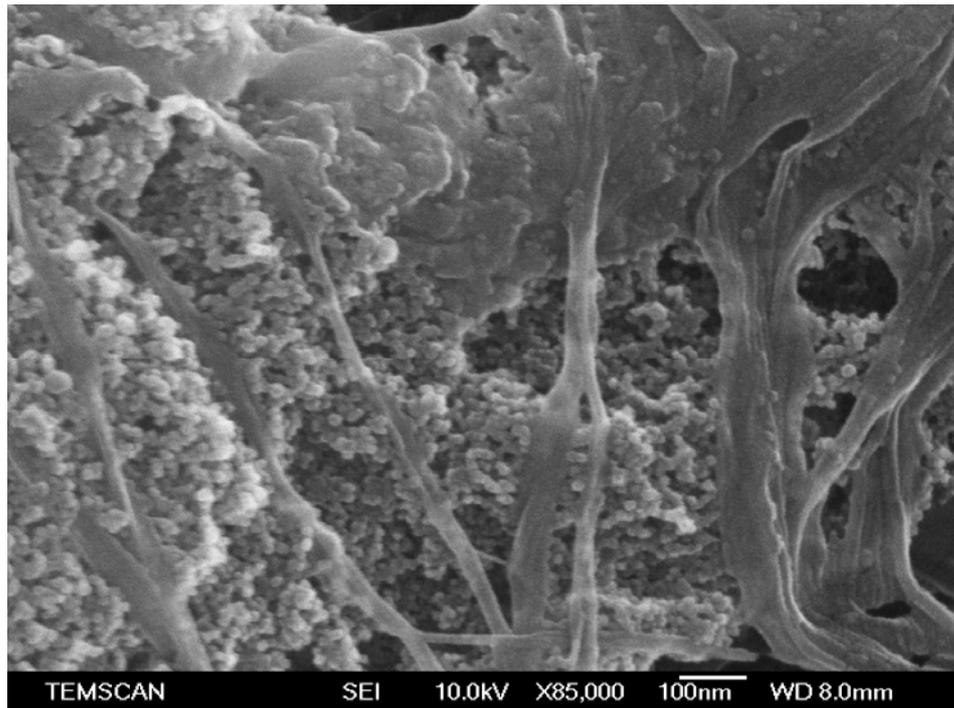
A hidrólise de TEOS dá origem apenas ao polímero inorgânico de silício. O subproduto é o etanol, o qual é eliminado durante o processo de secagem da sílica. Um fator que não pode deixar de ser considerado é que as catálises ácidas e básicas levam a formação de diferentes morfologias.

Sob condições onde o pH está básico, catálise básica (hidrólise rápida) tem-se a tendência de formação de partículas de menores tamanhos (esféricas) [52].

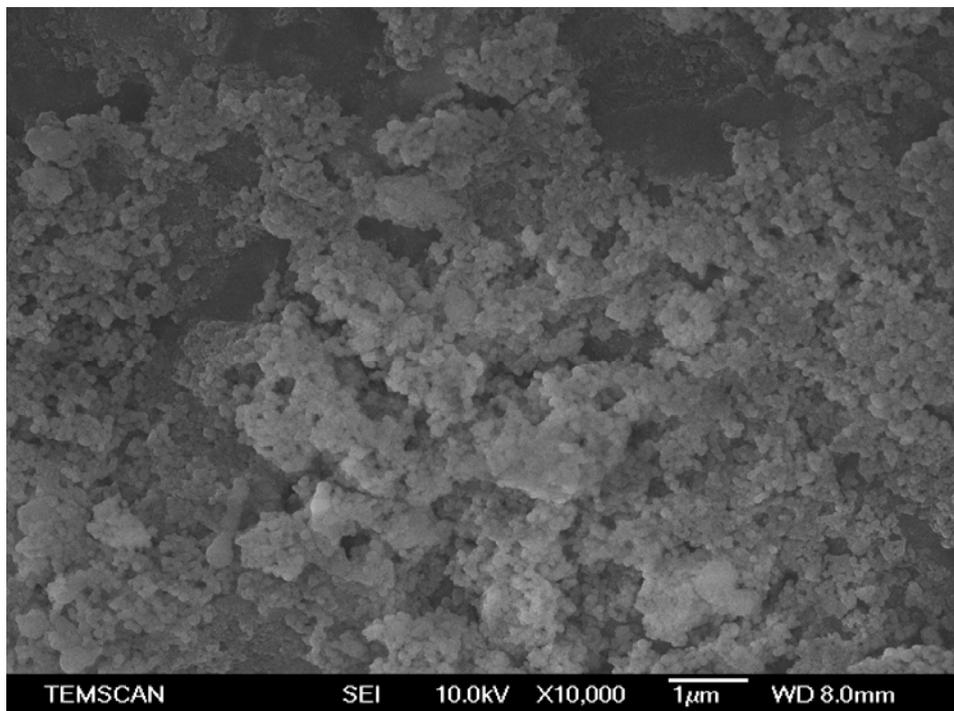
Para o compósito celulose/ sílica 12% observa-se a formação de partículas de sílica monodispersas com morfologia esférica e diâmetro uniforme de aproximadamente 25 nanômetro, figuras 37, 38 e 39.

A estrutura nanométrica das fibras de celulose estão funcionando como um suporte (molde) para as nanopartículas de silício.

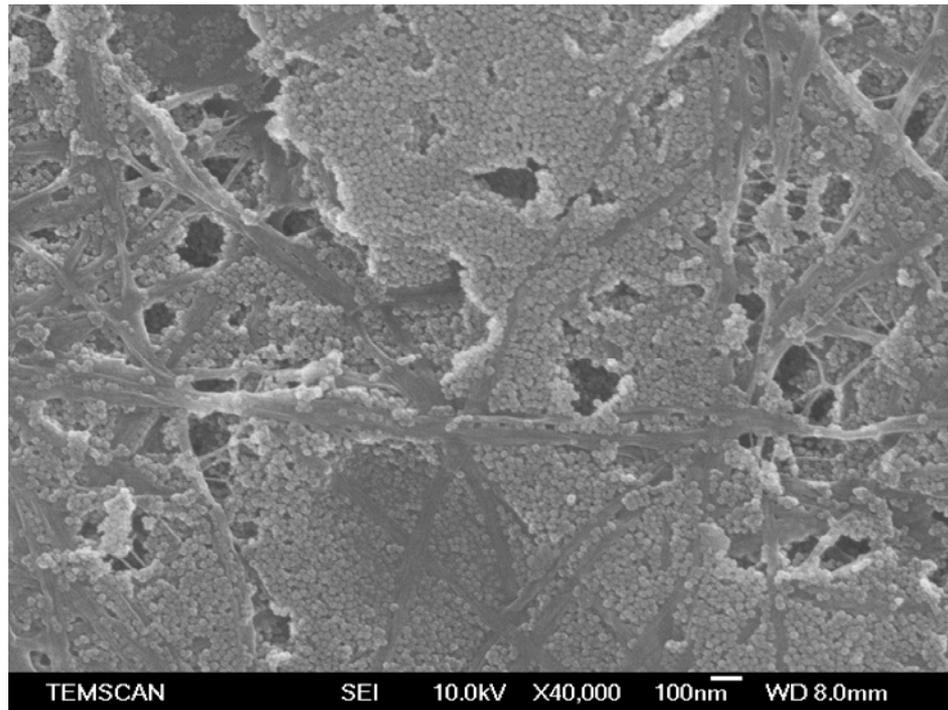
As partículas esféricas coloidais de sílica têm estimulado grande interesse na pesquisa devido a sua óptica ajustável, propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas. Essas excelentes funções fazem esses colóides serem largamente usados em muitos campos, tais como biologia, cristais fotônicos e ciência de materiais. Essa rota simples mostrou-se eficiente no preparo de nanopartículas [67].



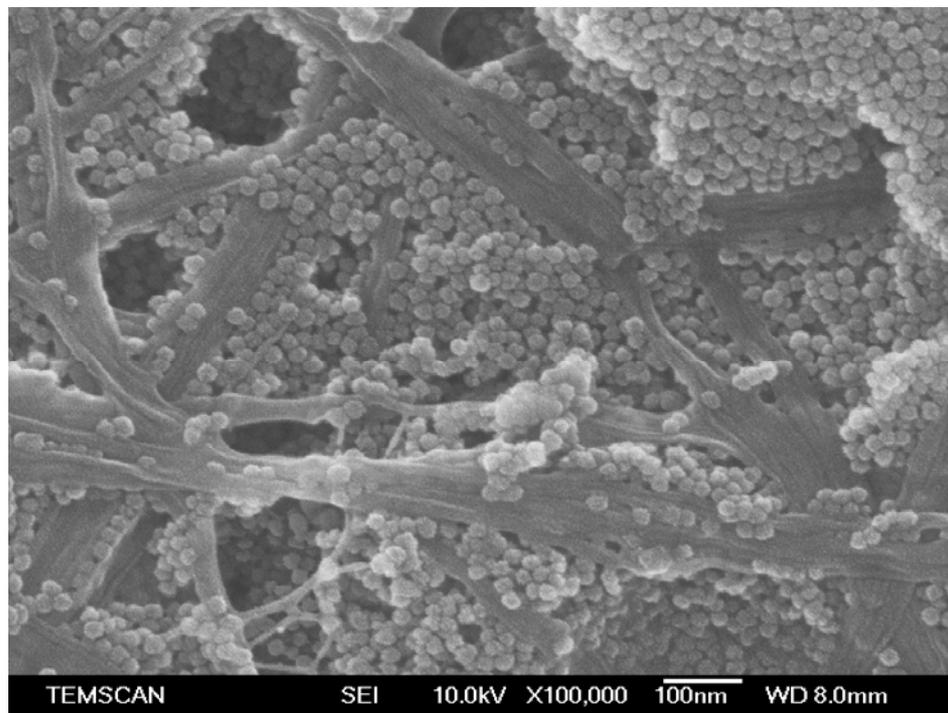
**Figura 35** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 2%.



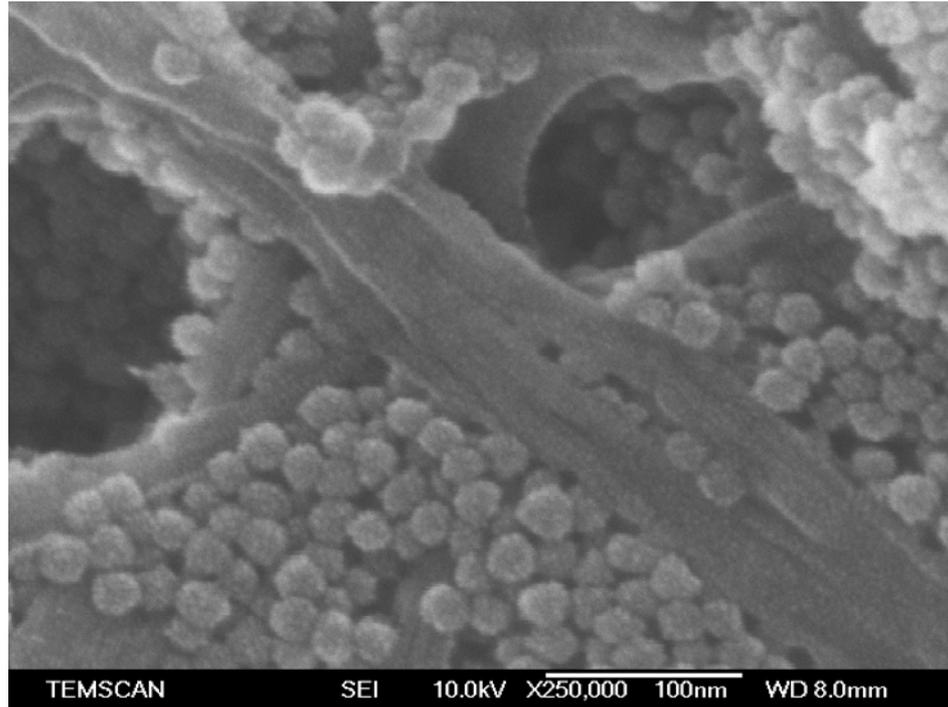
**Figura 36** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 4%.



**Figura 37** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 12% a.



**Figura 38** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 12% b.



**Figura 39** - Microscopia eletrônica de Celulose/ sílica 12% c.

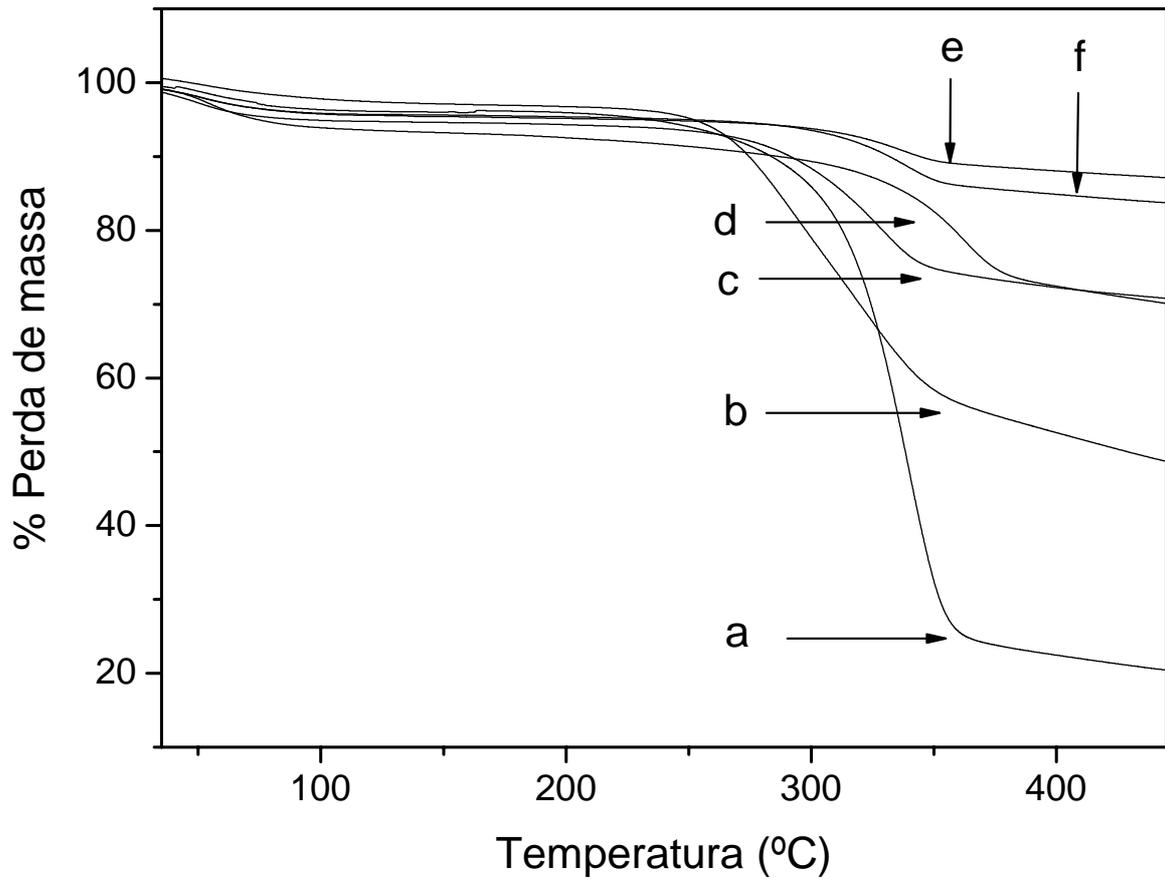
#### 4.1.2.3. – Análise Termogravimétrica.

As curvas TG são mostradas na figura 40 e em todas observa-se perda de água próximo entre 30-200 °C, essa água está presente devido as ligações de hidrogênio existentes na celulose.

A tabela 10 reporta a temperatura “onset” e a % de resíduo á 400 °C para a celulose e compósitos celulose/ sílica.

Nota-se uma variação da estabilidade térmica da celulose com o acréscimo de sílica. As partículas inorgânicas depositadas sobre a celulose levam a formação de compósitos termicamente mais estáveis. Dentre eles destaca-se o compósito celulose/sílica 12% que apresentou um aumento em sua estabilidade térmica de aproximadamente 33 °C.

Para a determinação da porcentagem de resíduos, fixou-se à temperatura em 400 °C, tabela 10. Em geral, os compósitos celulose/ sílica apresentaram um aumento acentuado na porcentagem de resíduo. Esse aumento está relacionado ao acréscimo de sílica, comprovando assim deposição de partículas de sílica sobre a membrana celulósica.



**Figura 40** – Curvas TG de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ sílica 1%; c) Celulose/ sílica 4%; d) Celulose/ sílica 12%; e) Celulose/ sílica 16%; f) celulose/ sílica 20%.

**Tabela 10** - Temperatura “onset”, % resíduo a 400°C para a celulose e compósitos celulose/ sílica.

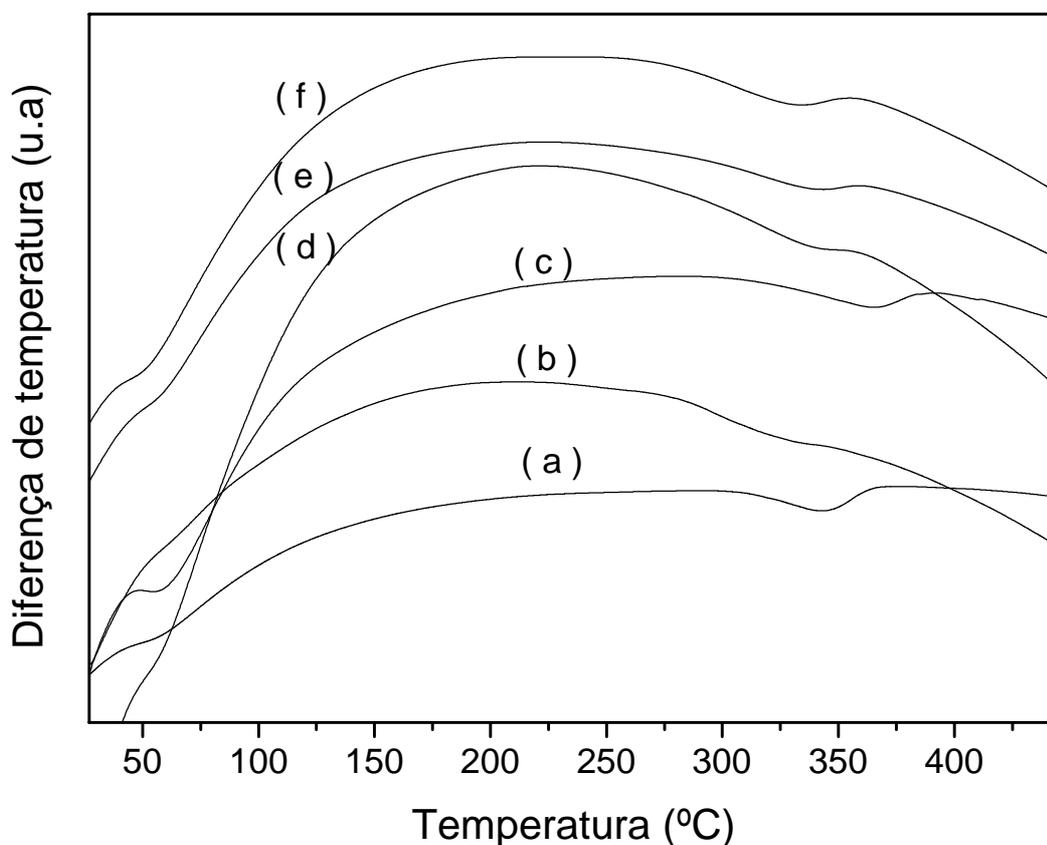
Amostras	Cel	C.B/sílica 1%	C.B/sílica 4%	C.B/sílica 12%	C.B/sílica 16%	C.B/sílica 20%
T onset (°C)	311	254	323	344	325	320
Resíduo (%) 400°C	22,5	52,7	72,3	72,3	87,9	85,3

#### 4.1.2.4 – Análise Térmica Diferencial.

A figura 41 apresenta as curvas DTA para a celulose e compósitos celulose/sílica.

A curva (a) apresenta o perfil térmico da celulose bacteriana. Próximo a 100° C, observa-se um evento endotérmico referente à perda de água. O evento exotérmico em ~ 330° é atribuído à decomposição ou pirólise da celulose bacteriana.

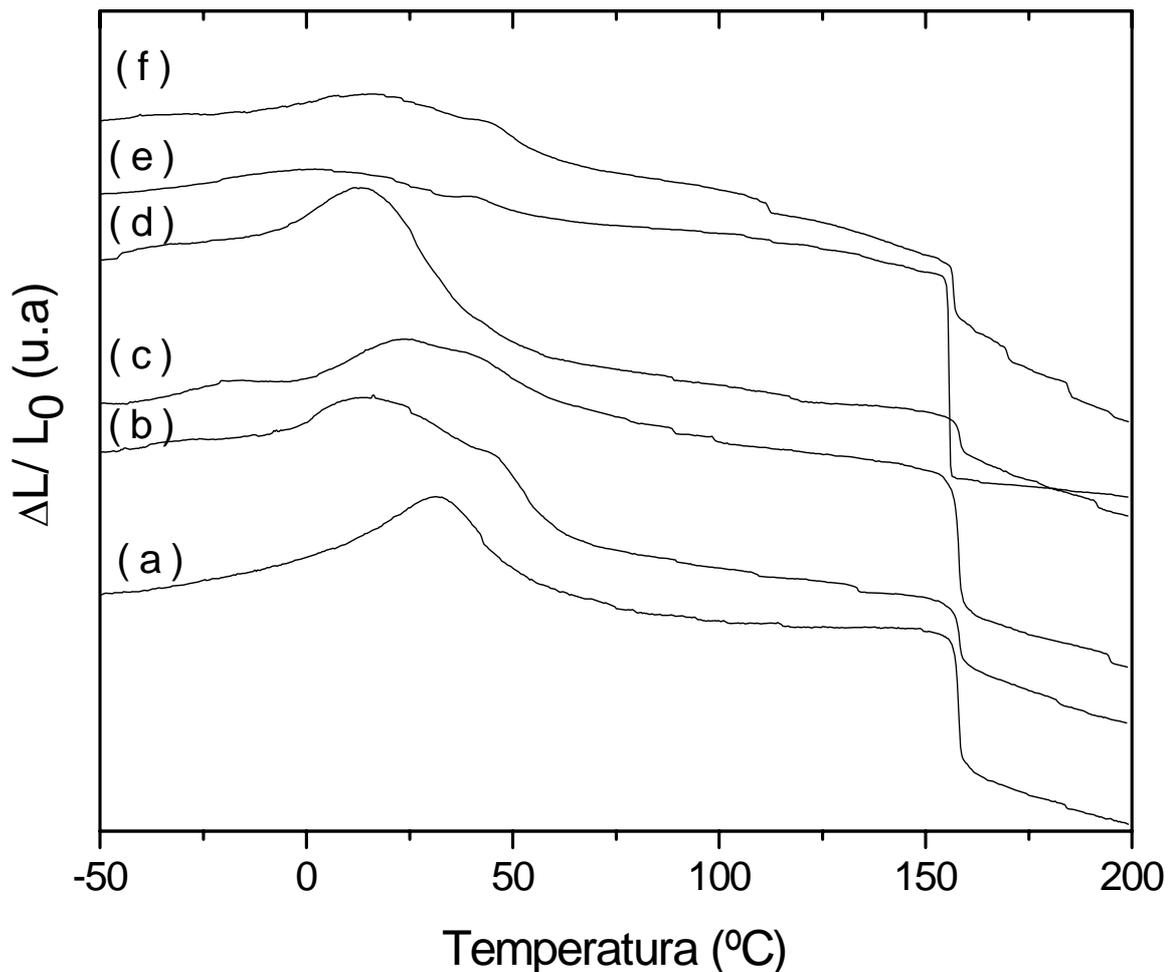
Os compósitos celulose/ sílica apresentaram perda de água próximo a 50 °C. As curvas alguma variação na temperatura de decomposição dos compósitos celulose/sílica quando comparados a celulose bacteriana pura. Pode se destacar que a sílica incorporada está na maioria das vezes aumentando a estabilidade térmica da celulose bacteriana



**Figura 41** – Curvas DTA de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/sílica 1%; c) Celulose/ sílica 4%; d) Celulose/ sílica 12%; e) Celulose/ sílica 16%; f) Celulose/ sílica 20%.

#### 4.1.1.5. – Análise Termomecânica.

A figura 42 apresenta análise termomecânica (TMA) para as amostras de celulose bacteriana, e para os compósitos: Celulose/ sílica 1%, Celulose/ sílica 2%, Celulose/ sílica 4%, Celulose/ sílica 12% e Celulose/ sílica 20%.



**Figura 42** – Curvas TMA de: a) Celulose bacteriana; b) Celulose/ sílica 1%; c) Celulose/ sílica 2%; d) Celulose/ sílica 4%; e) Celulose/ sílica 12%; f) celulose/ sílica 20%.

A curva (a) representa (TMA) da celulose bacteriana. Observa-se a expansão do material e a mudança do coeficiente de expansão indicado na figura, que foi identificado como a transição vítrea do polímero a  $-16^{\circ}\text{C}$ , como anteriormente mencionado no capítulo 3. Com o aumento da temperatura a perda de água de

hidratação leva a uma contração da amostra a partir da temperatura de 35°C. Na temperatura ao redor de 159 °C um evento foi observado que leva a contração da amostra, evento característico da celulose bacteriana.

Para os compósitos celulose/ sílica observa-se comportamento térmico similar ao da celulose. Na temperatura próxima a 159 °C nota-se a presença de um evento que leva a uma contração abrupta dos compósitos.

O acréscimo de sílica está causando um deslocamento no valor da (Tg). Em alguns compósitos as nanopartículas de sílica incorporadas estão aumentando o valor de (Tg), tornando-os mais rígidos quando comparados à celulose bacteriana.

A diminuição da (Tg) pode ser atribuída a regiões não homogêneas das partículas de sílica sobre as fibras de celulose.

A tabela 11 reporta os valores das transições vítreas para a celulose e compósitos celulose/ sílica.

**Tabela 11** - Valores de transição vítrea (Tg) para celulose e compósitos celulose/ sílica.

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
Celulose Bacteriana	-16
Celulose/sílica 1%	-2,48
Celulose/sílica 2%	2,19
Celulose/sílica 4%	-6,00
Celulose/sílica 12%	-28,06
Celulose/sílica 20%	-33,15

#### 4.1.1.6. – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.

A figura 43 apresenta os espectros de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a celulose bacteriana, sílica amorfa e compósitos celulose/ sílica.

No espectro (a), as principais atribuições que caracterizam o polímero de celulose são:  $3500\text{cm}^{-1}$  - estiramento OH;  $2900\text{ cm}^{-1}$  -estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico CH;  $2700\text{ cm}^{-1}$  – estiramento simétrico  $\text{CH}_2$ ;  $1600\text{ cm}^{-1}$  deformação OH;  $1400\text{cm}^{-1}$  - deformação  $\text{CH}_2$ ;  $1370\text{ cm}^{-1}$  deformação  $\text{CH}_3$ ;  $1340\text{ cm}^{-1}$  – deformação OH e  $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$  deformação CO. A tabela 4 apresenta as vibrações características para a celulose [29-31].

O espectro (b) apresenta os modos vibracionais da sílica em  $460\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a  $\delta$  (Si-O-Si),  $785\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s$  (Si-O-Si),  $940\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (Si-OH) e  $1085\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}$  (Si-O-Si). Vibrações originárias da absorção de moléculas de água na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (OH) e  $1635\text{ cm}^{-1}$   $\delta_s$  (HOH) também foram observadas.

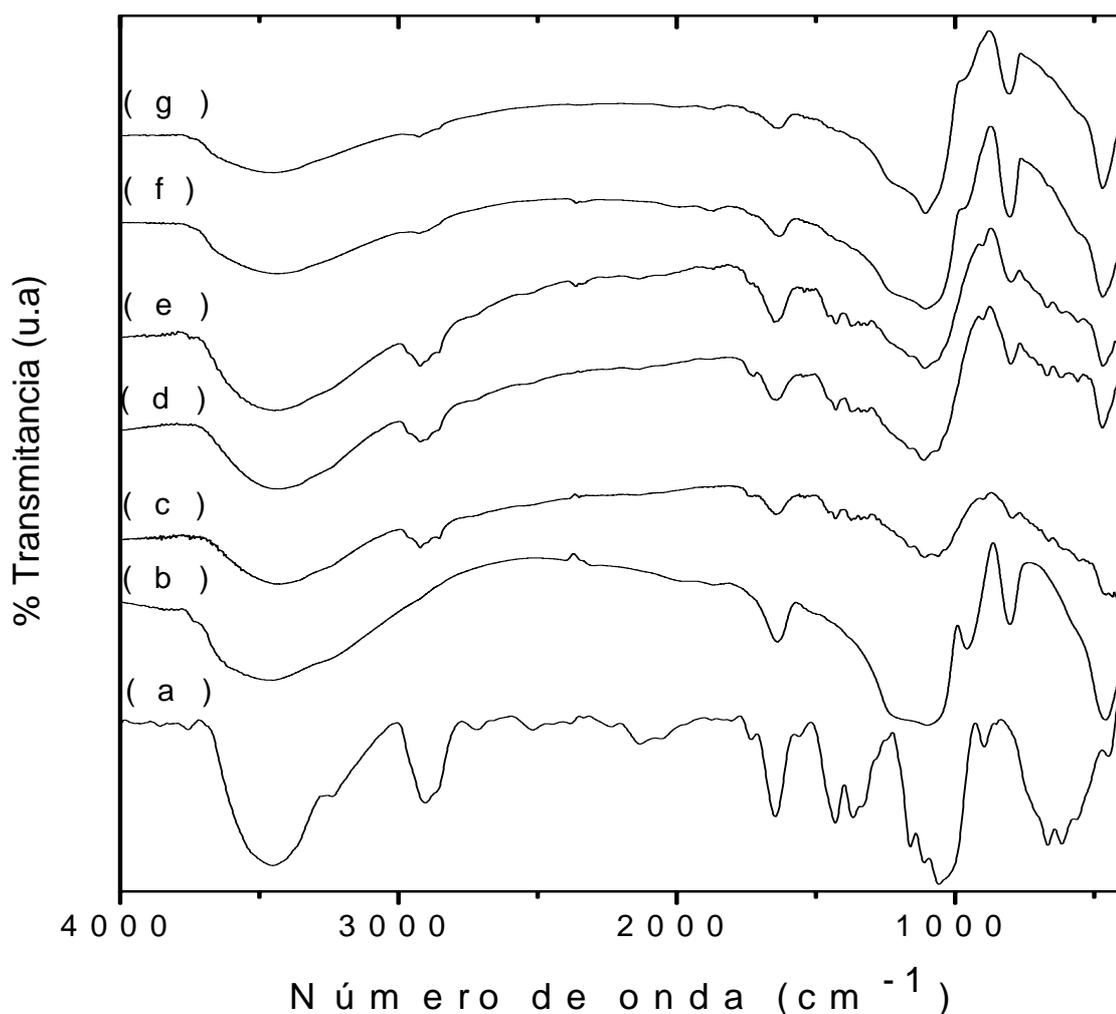
Os resultados obtidos a partir da espectroscopia na região do infravermelho para os compósitos celulose/ sílica apresentaram contribuições da celulose bacteriana e da sílica amorfa.

Como observado nas imagens de microscopia eletrônica, a sílica está incorporada sem destruir as fibras de celulose, ou seja, a possibilidade de fracas interações.

Para a celulose, em geral, observa-se a presença e a diminuição de algumas bandas, em  $900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O), em  $1370\text{ cm}^{-1}$  (ligação C-H),  $1430\text{ cm}^{-1}$  (ligação  $\text{CH}_2$ ), e em  $2900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{CH}_2$ ). Esta diminuição está relacionada à presença dos grupos inorgânicos na superfície da celulose bacteriana

A presença das moléculas inorgânicas de silício depositadas sobre a celulose, foi qualitativamente confirmada através da espectroscopia de absorção no infravermelho.

Nota-se um aumento nas bandas em  $460\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a  $\delta$  (Si-O-Si) e  $785\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s$  (Si-O-Si). Esse aumento está relacionando ao acréscimo de sílica. As bandas em  $940\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (Si-OH) e  $1085\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}$  (Si-O-Si) também foram evidenciadas, principalmente nos compósitos aonde há maior concentração de silício. As bandas observadas em  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s$  HOH) e  $3500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  OH) são atribuídas à absorção de água pelos compósitos celulose/ sílica.

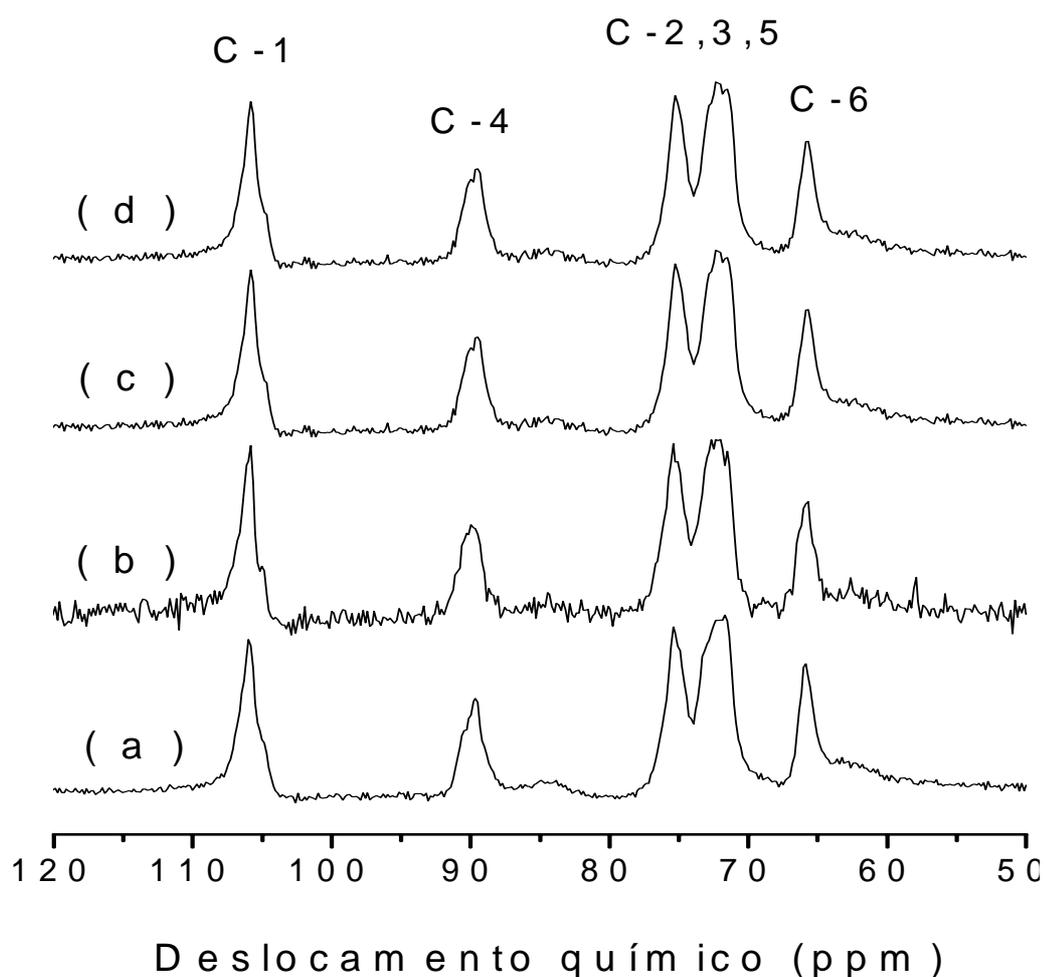


**Figura 43** - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho: a) Celulose bacteriana; b) sílica amorfa; c) Celulose/ sílica 1%; d) Celulose/ sílica 2%; e) Celulose/ sílica 4%; f) Celulose/ sílica 12%, f) Celulose/ sílica 16%.

#### 4.1.1.7– Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .

A figura 44 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para a celulose bacteriana e os compósitos celulose/ sílica. Os valores dos deslocamentos químicos da celulose e suas atribuições correspondentes estão apresentados na tabela 8 (capítulo 3).

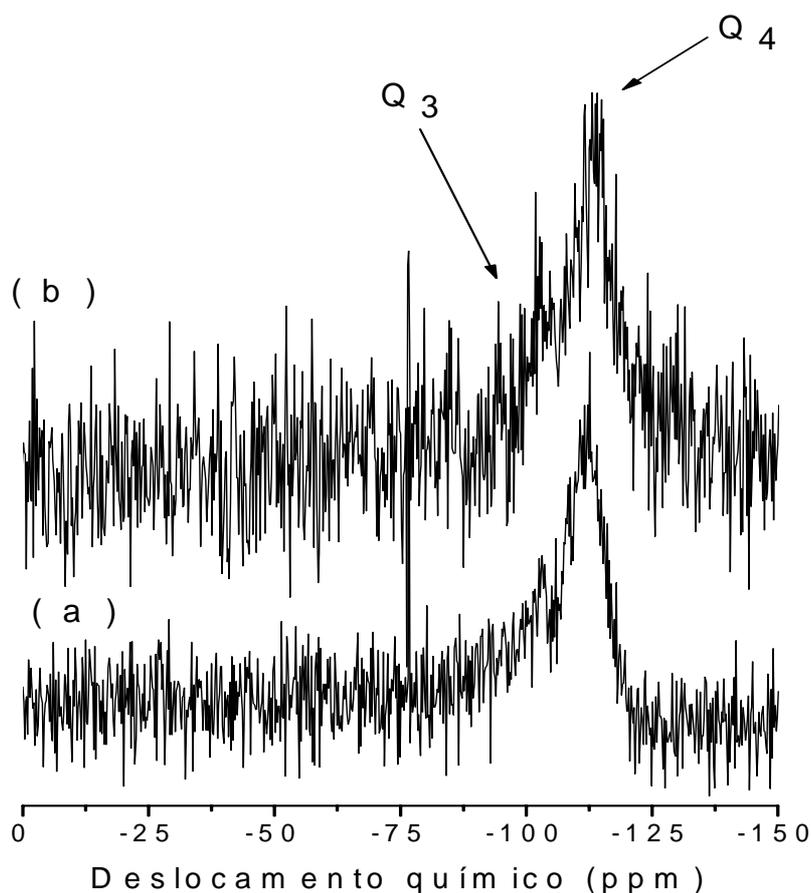
Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para os compósitos celulose/ sílica revelaram não haver mudanças significativas nos deslocamentos químicos quando comparado ao da celulose bacteriana . Isto é uma indicativa que a sílica interage fracamente com os grupos hidroxila da celulose. Esses resultados são confirmados pela espectroscopia na região do infravermelho.



**Figura 44** - Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$ : a) Celulose bacteriana; b)celulose/ sílica 4%; c)Celulose/ sílica 8%; d)Celulose/ sílica 16%.

#### 4.1.1.8– Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ .

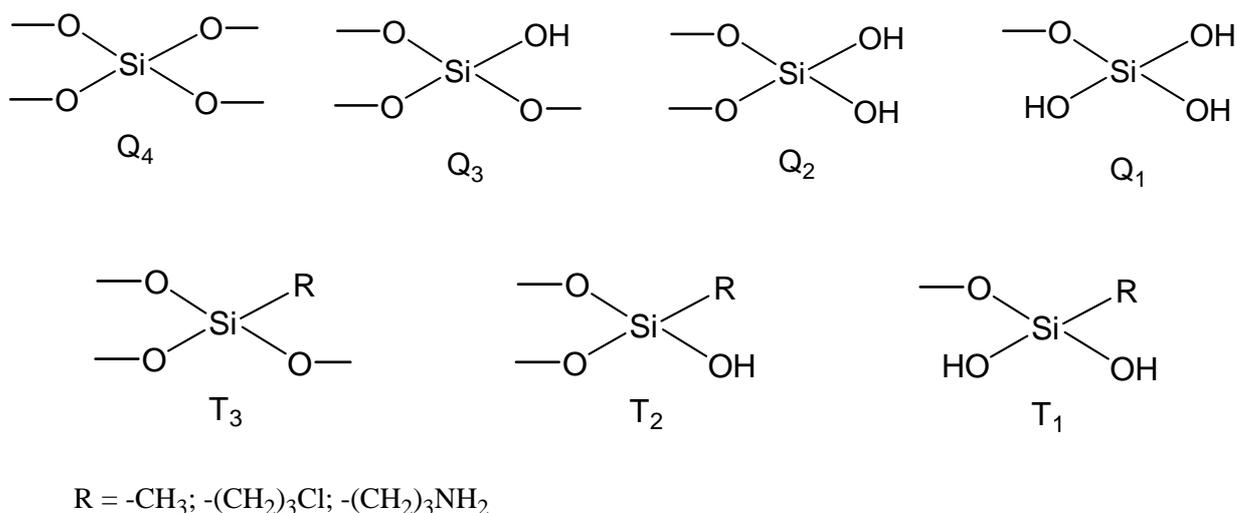
A figura 45 apresenta o espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  para a celulose bacteriana e os compósitos celulose/ sílica 12% e celulose/ sílica 20%.



**Figura 45:** Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$ : a)celulose/ sílica 12%; b)Celulose/ sílica 20%.

A ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  permite estimar o grau de condensação de alcóxidos de silício, e observar os “diferentes” tipos de silício presentes na sílica [51].

A figura 46 ilustra as espécies de sílica existentes em diferentes ambientes químicos.



**Figura 46** - Diferentes espécies de silício presente na sílica. Onde Q indica átomos de silício ligados a átomos de oxigênio. Os índices indicam o número de átomos de oxigênio interligando dois átomos de silício. T indica átomos de silício átomos ligados a átomos de carbono. (Adaptado de 53)

A observação de sinais relativos a átomo de silício  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  e  $Q_4$  é possível devido a deslocamentos químicos da ordem de 10 ppm ( $Q_4 \sim -110$  ppm,  $Q_3 \sim -100$  ppm, etc). A mudança de uma ligação Si-O para Si-C, transforma silício Q em silício T causando uma mudança de aproximadamente 45 ppm e uma separação entre eles também de 10 ppm ( $T_3 \sim -65$  ppm,  $T_2 \sim -55$  ppm).

Os espectros (a) e (b) na figura 42, referem-se aos compósitos celulose/sílica 12% e celulose/sílica 20%, respectivamente. Ambos apresentaram picos referentes somente às espécies de silício. Os espectros apresentam muitos ruídos, entretanto, nota-se um pico com deslocamento químico próximo a -110 ppm, referente à espécie  $Q_4$ .

Esses resultados sugerem que grande parte do alcóxido de partida (TEOS) condensou-se na espécie mais polimérica.

A ausência de espécies de silício T evidenciam que não houve mudança de uma ligação Si-O para Si-C [53]. Esses resultados estão de acordo com a espectroscopia na região do infravermelho que não apresentou o surgimento de nenhuma nova banda nos compósitos celulose/ sílica.

## 5. – Conclusões.

- ✓ A celulose bacteriana fornecida pela empresa Bionext foi caracterizada por diversas técnicas. As diversas técnicas permitiram a observação de propriedades peculiares do polissacarídeo, tais como, regiões de alta cristalinidade, morfologia com fibras de dimensões nanométricas, além de propriedades térmicas diferenciadas da celulose vegetal.
- ✓ Novos compósitos de celulose bacteriana/ fosfato de sódio e celulose bacteriana/sílica foram preparados e caracterizados.
- ✓ O depósito de fosfato de sódio sobre a celulose bacteriana foi comprovado através da Microscopia Eletrônica de Varredura. O acréscimo de fosfato de sódio provocou alterações nas propriedades térmicas (diminuição na estabilidade térmica) e mecânicas (aumento da Tg) da celulose bacteriana.
- ✓ Para o preparo dos compósitos celulose/sílica utilizou-se um procedimento simples utilizando a metodologia sol-gel, partindo da hidrólise do tetraetoxsilano (TEOS). A microscopia Eletrônica de Varredura revelou a formação de partículas esféricas nanométricas de sílica sobre a matriz celulósica.
- ✓ A sílica incorporada está contribuindo para a melhora das estabilidades térmicas e mecânicas da celulose bacteriana. Resultados preliminares de resistência a tração para a amostra celulose/ sílica 20% mostraram resultados

interessantes. O compósito celulose/sílica apresentou  $\sigma = 12,6$  MPa. Esse resultado é promissor, pois a celulose bacteriana apresenta  $\sigma = 8$  MPa.

## 6. – Referências.

- 1 ATALLA, R. H. Celluloses. In: ATALLA, R. H. **Celluloses**. Madison: [s. n.], 1999. cap. 1, p. 529-598.
- 2 KENNEDY, J. F. et al. (Ed.). **Cellulose and its derivatives: chemistry, biochemistry and applications**. Chichester: Ellis Horwood; New York: John Wiley & Sons, 1985. 551 p.
- 3 SJOSTROOM, E. Wood chemistry: fundamental and applications. **Cellulose**. New York: Academic Press, 1981. 1683 p.
- 4 MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**. 2004. 127 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 5 BIELECHI, E. S.; HRYSTYNOWICS, A.; TURKIEWICZ, M.; KALINOWSKA, H. **Biotechnoly of Biopolymers**. [s.l. : s.n. ], 2005.
- 6 MORMINO, R. P. **Evaluation and applications of a rotating disk reactor producing bacterial cellulose**. 2002. 130 f. Thesis (Chemical Engineering) - Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, New York, 2002.
- 7 REGIANI, M. R. **Eletrólitos sólidos à base de polissacarídeos: síntese e caracterização**. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- 8 JING, C. **Analysis of cellulolytic activities of chimeric proteins from *Clostridium cellulovorans***. 2000. 76 f. Dissertação (Departament of Biothechnology) - University of New South Walles, 2000.
- 9 GRUNERT, M. **Cellulose nanocrystals: preparation, surface modification, and application in nanocomposites**. 2002. 205 f. Doctor (Philosophy Degree) - State University of New York, College of Environmental Science and Forestry Syracuse, New York, 2002.
- 10 LETHIO, J. **Functional studies and engineering of family 1 carbohydrate-binding molecules**. 2001. 57 f. Thesis (Departament of Biothechnology) -Royal Institute of Technoloy, Departament of Biotechnoly, Stockholm, 2001.

11 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Polymer Science**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

12 WILLIAMS, W. C.; CANNON, E. R. Alternative environmental roles for cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, p. 2448-2452, 1989.

13 BROW JR., R. M. Cellulose structure and biosynthesis. **Pure Applied Chemistry**, v. 71, p. 767-775, 1999.

14 ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.

15 SARKO, A. **Advances in solid state structural studies of celluloses** – a brief review. Disponível em: < <http://149.119.6.124/ce/confe>>. Acesso em: 30 maio 2004.

16 WADDA, M.; OKANO, T. Localization of I $\alpha$  and I $\beta$  phases in alga cellulose revealed by acid treatments. **Cellulose**, v. 8, p. 173-207, 2001.

17 SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. **Macromolecules**, v. 24, p. 2461-2466, 1991.

18 CHENG, H. P.; WANG, P. M.; CHEN, J. W.; WU, W. T. Cultivation of *Acetobacter xylinum* for bacterial cellulose production in a modified airlift reactor. **Biotechnology Applied and Biochemistry**, v. 35, p. 125–132, 2002.

19 ZIPPORA, G. E.; HESTRIN, S. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. **Journal of Bacteriology**, v. 85, n. 2, p. 284-292. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerreader.fcgi?artid+278131149.119.6.124/ce/confe>>. Acesso em: 13 dez. 2005.

20 VANDAMME, E. J.; VAMBAELEN, A.; JORIS, K.; WULF, P. D. Improved production of bacterial cellulose and its application potential. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 93-99, 1998.

21 JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 101-106, 1998.

22 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.

23 RECOUVREX, D. O. S. **Produção de celulose bacteriana**: identificação do operon bcs e produção de biofilme celulósico por *Chromobacterium violaceum*. 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

24 EICHHORN, S. J.; YOUNG, R. J. The yong's modulus of microcrystalline cellulose. **Cellulose**, v. 8, p. 197-207, 2001.

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

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

27 SHAH, J.; BROWN JR., R. M. Towards electronic paper display made from microbial cellulose. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 66, p. 352-355, 2005.

28 IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose – a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 261-270, 2000.

29 CZAJA, W.; KRYSZYNOWICZ, A.; BIELECK, S.; BROWN JR., R. M. Microbial cellulose: the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, p. 145-151, 2006.

31 MAZUNDAR, S. K. **Composite manufacturing**: material, product, and processing engineering. New York: CRC Press, 1991.

32 TITA, V. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. 1994. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

33 YANO, S.; KEISUKE, I.; KURITA, K. Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process. **Materials Science and Engineering C**, v. 6, p. 75-90, 1998.

34 EICHHORN, S. J. et al. Current international research into cellulosic fibers and composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 2107-2131, 2001.

35 KEMELL, M.; PORE, V.; RITALA, M.; MAKKU, L.; LINDÉN, M. Atomic layer deposition in nanometer-level replication of cellulosic substances and preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub>/cellulose composites. **Journal American Chemical Society**, v. 127, 14178-14179, 2005.

36 BORGES, J. P.; GODINHO, M. H.; MARTINS, A. F.; TRINDADE, A. C.; BELGACEM, M. N. Cellulose based-composite films. **Mechanics of Composite Materials**, v. 37, p. 257-264, 2001.

37 HUTCHENS, S. A.; WOODWARD, J.; EVANS, B. R.; O'NEILL, H. M. **Composite material**. US n. 2004096.509, 15 Nov. 2002.

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

39 NAKAGATOO, A. N.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. **Applied Physics A**, v. 80, p. 93-97, 2005.

40 CAMPOS, E. A.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M. C.; CASTRO, S. C. Preparation and characterization of niobium oxide coated cellulose fiber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 180, p. 453-459, 1996.

41 ZABETAKIS, D.; DINDERMAN, M.; SCHOEN, P. Metal-coated fibers for use in composites applicable to microwave technology. **Advanced Materials**, v. 7, p. 734-738, 2005.

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

43 TANEKA, K.; KOZUKA, H. Sol-gel preparation and mechanical properties of machinable cellulose/silica and polyvinylpyrrolidone/silica composites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, p. 73-77, 2004.

44 NISHINO, T.; MATSUDA, I.; HIRAO, K. All cellulose composite. **Macromolecules**, v. 37, p. 7683-7687, 2004.

45 PERSON, P. **Strategies for cellulose fiber modification**. 2004. 52 f. Thesis (Doctor of Chemistry) – Stockholm, 2004.

46 RASHCHI, F.; FINCH, J. A. Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 13, p. 1019-1035, 2000.

47 FILHO, F. A. D. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato**. 2003. 139 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

48 SCHRÖDER, H. C.; KURZ, L.; MÜLLER, W. E. G.; LORENZ, B. Polyphosphate in Bone. **Biochemistry**, v. 65, p. 353-361, 2000.

49 KULAEV, I.; VAGABOV, V.; KULAKOVSKAYA, T. New aspects of inorganic polyphosphate metabolism and function. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 88, p. 111-129, 1999.

50 KORNBERG, A.; RAO, N. N.; RICHE, D. Inorganic polyphosphate: a molecule of many functions. **Annual Review Biochemistry**, v. 68, p. 89-125, 1999.

51 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, p. 84-88, 2004.

52 BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M.; ALLEN, P. G.; LISENSKY, C. **The sol-gel preparation of silica gel sensors**. [s. l.]: American Chemical Society, 1993.

53 NASSAR, J. E.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, p. 27-31, 2002.

54 DE, G.; KARMAKAR, B.; GANGULI, D. Hydrolysis and condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 2289-2293, 2000.

55 ZOPPI, R. A. Hybrids of cellulose acetate and sol-gel silica: morphology, thermomechanical properties, water permeability, biodegradation evaluation. **Journal of Polymer Science**, v. 84, p. 2196-2205, 2002.

56 ERENO, D. Celulose na pele. **Pesquisa FAPESP**, n. 101, p. 70-73, 2004.

57 CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. [s.l]: **Addison-Wesley**, 1978. 555 p.

58 MANZANI, D. **Determinação da relação das fases I $\alpha$  e I $\beta$  na celulose produzida pela cepa *Glucanoacetobacter xylinus* da empresa BIONEXT<sup>®</sup>**. 2004. 39 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

59 ONDO, T. The assignment of Ir absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. **Cellulose**, v. 4, p. 281-292, 1997.

60 KAKURÁKOVÁ, M.; SMITH, A. C.; GIDLEY, M. J.; WILSON, R. H. Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FR-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 337, p. 1145-1153, 2002.

61 ZHABANKOV, R. G. **Infrared spectra of cellulose and its derivatives**. New York: Consultants Bureau, 1966. 333 p.

62 BARANOV, A. I.; ANISIMOVA, V. N.; KHRIPUNOV, A. K. **Glass transition and dielectric properties of acetobacter xylinum cellulose**. Disponível em : <[http://edu.ioffe.ru/conf/ferro2002/abstr/sf\\_p090.pdf](http://edu.ioffe.ru/conf/ferro2002/abstr/sf_p090.pdf)>. Acesso em: 13 dez. 2005.

63 MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, p. 144-153, 1998.

64 LARSSON, P. T.; HULT, E. L.; WICKHOLM, K.; PETTERSSON, E.; IVERSEN, T. CP/MAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps. **Cellulose**, v. 15, p. 31-40, 1999.

65 MAUNU, S.; LIITIA, T.; KAULIOMAKI, S.; HORTLING, B.; SUNDQUIST, J. <sup>13</sup>CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps. **Cellulose**, v. 7, p. 147-159, 2000.

66 GALEMBECK, F.; LIMA, E. C. O. Thermoreversible gel formation from aqueous aluminum polyphosphate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 309-315, 1994.

67 ZHAO, D.; QIN, W.; WU, C.; QIN, G.; ZHANG, J.; LU, S. Laser selective spectroscopy of europium complex embedded colloidal silica spheres. **Chemical Physics Letters**, v. 388, p. 400-415, 2004.