



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LINCOLN GOZZI MORO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE
CELULOSE/ÁGAR RETICULADAS**

Londrina
2020

LINCOLN GOZZI MORO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE
CELULOSE/ÁGAR RETICULADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE em Química (área de concentração: Físico-química).

Orientador: Prof.^a Dr.^a Gizilene Maria de Carvalho.

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

L738 MORO, LINCOLN.
Obtenção e Caracterização de Blendas de Celulose/ágar Reticuladas / LINCOLN MORO. - Londrina, 2020.
97 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Ágar - Tese. 2. Blenda - Tese. 3. Celulose - Tese. 4. Reticulação - Tese. I. de Carvalho, Gizilene Maria. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

LINCOLN GOZZI MORO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE
CELULOSE/ÁGAR RETICULADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE em Química (área de concentração: Físico-química).

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof.^a Dr.^a. Gizilene Maria de
Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Cesar Augusto Tischer
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof.^a. Dr.^a. Aneli de Melo Barbosa Dekker
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Aos laboratórios de espectroscopia (LABESPEC), análise de raios-X (LARX) e microscopia eletrônica e microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) por fornecer o equipamento e conhecimento técnico para realização de parte das análises deste trabalho.

MORO, Lincoln Gozzi. **Obtenção e caracterização de blendas de celulose/ágar reticuladas**. 2020. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020..

RESUMO

Celulose vegetal é um biopolímero considerado uma fonte de matéria-prima inesgotável e alternativa para substituir materiais convencionais em diversas áreas. Neste estudo a celulose do algodão foi submetida a hidrólise ácida parcial e mercerização para a redução da massa molar e aumento da solubilidade. Foram produzidos filmes de celulose (CEL) e blendas de celulose/ágar (CEL/AG) na proporção 90/10 (m/m), com e sem a adição dos agentes reticulantes tetraborato de sódio (bórax) e trimetafosfato trissódico (STMP), utilizando como solvente uma solução aquosa básica de NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%). A estrutura e as propriedades físicas da celulose e dos filmes produzidos foram determinados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises de intumescimento, teor de solubilidade, teor de umidade, teste de reidratação, cinética de sorção, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e capacidade de movimentação de fluidos (CMF). A solubilidade dos filmes aumentou com a adição do trimetafosfato trissódico e diminuiu com a adição do bórax. A partir dos dados de cinética de sorção verificou-se que todos os filmes apresentam maior teor de umidade em UR de 53%, sendo que o filme de celulose/ágar reticulado com bórax (CEL/AG-B) apresentou maior teor de umidade dentre as amostras avaliadas e maior capacidade de reidratação no tempo de 24 h. Os filmes de CEL/AG e CEL/AG-B intumesceram mais em contato com a solução de exsudato simulado e apresentaram valores mais altos de PVA e CMF quando comparados aos outros filmes analisados. Estes resultados indicam que os filmes de CEL/AG e CEL/AG-B apresentam boa capacidade de reidratação e atendem as indicações de CMF e PVA para serem investigados para produção de curativos para feridas com produção de exsudado de 3 a 5 g/10cm².24h.

Palavras-chave: ágar; bórax; celulose do algodão; filme; trimetafosfato trissódico.

MORO, Lincoln Gozzi. **Obtention and characterization of cross-linked cellulose/agar blends**. 2020. 97 p. Dissertation (Master's Degree) – State University of Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

Vegetable cellulose is a biopolymer considered an inexhaustible and alternative raw material to replace conventional materials in several areas. In this study, cotton cellulose was subjected to partial acid hydrolysis and mercerization to reduce its molar mass and increase solubility content. Cellulose films and cellulose/agar blends were produced in a 90/10 (m/m) proportion, with and without the cross-linking agents sodium tetraborate (bórax) or trimetaphosphate trissodium (STMP), using a basic aqueous solvent NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%). The structure and physical properties of cellulose and cellulose films produced were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), swelling test, solubility content, moisture content, rehydration test, sorption kinetics, water vapor permeability (WVP) and fluid handling capacity (FHC). The solubility content of the films increased with the addition of trissodium trimetaphosphate (STMP) and decreased with the addition of sodium tetraborate. From the sorption kinetics data it was found that all films have a higher moisture content in 53% relative humidity, and the borax cross-linked cellulose/agar (CEL/AG-B) film had a higher moisture content among the evaluated samples and greater rehydration capacity in 24 h. The CEL/AG and CEL/AG-B films swelled more when in contact with the simulated exsudate solution and showed higher values of WVP and FHC when compared with the other samples analyzed. These results indicate that CEL/AG and CEL/AG-B films have good rehydration capacity and meet the FHC and WVP indications to be investigated for wound dressings production for wounds with an exsudate production of 3 to 5 g/10cm².24h.

Keywords: agar; borax; cotton cellulose; cross-link; film; trissodium trimetaphosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Agar. Borax. Cotton Cellulose. Cross-link. Film. Trissodium Trimetaphosphate	19
Figura 2 – Representação de uma microfibrila de celulose destacando-se as regiões amorfas e cristalinas	20
Figura 3 – Rotas de obtenção dos polimorfos da celulose a partir da celulose nativa (tipo I)	20
Figura 4 – Difratoograma de raios-X da (A) celulose nativa (tipo I), (B) celulose de tipo II e (C) celulose de tipo III.....	21
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose destacando-se as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares	27
Figura 6 – Ilustração representativa do afastamento das cadeias de celulose paralelamente interligadas em função da presença do solvente NaOH/Ureia/H ₂ O	28
Figura 7 – Estrutura molecular do ágar destacando-se os dímeros neoagarobiose e agarobiose.....	31
Figura 8 – Representação esquemática da reticulação de moléculas de celulose utilizando trimetafosfato trissódico (STMP)	37
Figura 9 – Demonstração da refração de ondas eletromagnéticas incididas sob uma estrutura cristalina. O comprimento de onda (λ) se difrata formando um ângulo (θ) em relação a superfície do sólido.....	39
Figura 10 – Fluxograma para obtenção das amostras de celulose tratadas	42
Figura 11 – Fluxograma do procedimento para obtenção dos filmes de celulose	44
Figura 12 – Fluxograma do procedimento para obtenção dos filmes de celulose/ágar	45
Figura 13 – Difratoograma de Raios-X obtidos das amostras de celulose do algodão; (CEL1) hidrolisada com HCl 2,5 M à 80°C; (CEL2) mercerizada com NaOH 20% a 0°C; (CEL3) hidrolisada e mercerizada; e (CEL4) mercerizada e hidrolisada	55
Figura 14 – Espectros de infravermelho obtido das amostras de celulose do algodão; (CEL1) hidrolisada com HCl 2,5 M à 80°C; (CEL2)	

	mercerizada com NaOH 20% a 0°C; (CEL3) hidrolisada e mercerizada; e (CEL4) mercerizada e hidrolisada	59
Figura 15	– Imagens fotografadas durante o processo de obtenção do filme da blenda de celulose/ágar onde: a) mistura da blenda em solução; b) solução da blenda com aspecto seco; c) filme formado após processo de regeneração; d) filme de celulose/ágar seco	63
Figura 16	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulada com STMP 10% (CEL-STMP), e celulose reticulada com bórax 2% (CEL-B)	64
Figura 17	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes da blenda de celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B).....	64
Figura 18	– Espectroscopia de infravermelho dos filmes produzidos.....	65
Figura 19	– Variação do teor de umidade (TU) (%) em função do tempo de secagem (h) dos filmes produzidos destacando-se as aparências físicas observadas durante o teste	70
Figura 20	– Imagens fotografadas dos filmes de (A) celulose pura (CEL), (B) celulose reticulada com STMP 10% (CEL-STMP) e (C) celulose reticulada com bórax 2% (CEL-B) após diferentes tempos de secagem na estufa à 40°C	72
Figura 21	– Imagens fotografadas dos filmes dos filmes de (D) celulose/ágar (CEL/AG) e (E) celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) após diferentes tempos de secagem na estufa à 40°C.....	72
Figura 22	– Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 7%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com STMP 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%	74
Figura 23	– Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 33%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG)	

	celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%	75
Figura 24	– Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 53%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%	76
Figura 25	– Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 75%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%	77
Figura 26	– Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 84%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de materiais produzidos à base de celulose utilizados como curativos e suas indicações.....	22
Tabela 2 – Compostos utilizados como reagentes alternativos ao “reagente de Schweizer”.....	23
Tabela 3 – Exemplos de solventes líquidos iônicos encontrados na literatura que tiveram sua capacidade de dissolução de celulose avaliadas.....	25
Tabela 4 – Exemplos de solventes aquosos básicos encontrados na literatura que foram utilizados para dissolver celulose.....	26
Tabela 5 – Umidades relativas obtidas através de soluções salinas saturadas à 25 °C.....	51
Tabela 6 – Resultados obtidos a partir do cálculo do índice de cristalinidade das amostras de celulose e rendimentos dos processos utilizados para redução da massa molar.....	56
Tabela 7 – Valores obtidos a partir dos cálculos de massa molar viscosimétrica média, solubilidade e grau de polimerização das amostras de celulose do algodão pura e tratadas.....	61
Tabela 8 – Resultados obtidos a partir do cálculo do teor de solubilidade dos filmes.....	67
Tabela 9 – Resultados obtidos a partir do teste de intumescimento por 1h e 24h dos filmes produzidos.....	68
Tabela 10 – Quantidade de água absorvida (%) pelos filmes durante o teste de reidratação.....	73
Tabela 11 – Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulado com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulado com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) nas umidades relativas de 7%, 33% e 53%, respectivamente.....	80
Tabela 12 – Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulado com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulado	

com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) nas umidades relativas de 75% e 84%, respectivamente81

Tabela 13 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulado com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulado com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B)82

Tabela 14 – Resultados obtidos a partir dos cálculos de taxa de permeação de vapor úmido (TPVU), capacidade de absorção (CA) e capacidade de movimentação de fluidos (CMF) dos filmes na presença do exsudato simulado.....84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BÓRAX	Tetraborato de Sódio
CA	Capacidade de Absorção
CEL1	Celulose Hidrolisada
CEL2	Celulose Mercerizada
CEL3	Celulose Hidrolisada e Mercerizada
CEL4	Celulose Mercerizada e Hidrolisada
CEL	Filme de Celulose Pura
CEL-B	Filme de Celulose Reticulado com Tetraborato de Sódio (Bórax)
CEL-STMP	Filme de Celulose Reticulado com Trimetafosfato Trissódico (STMP)
CEL/AG	Filme de Celulose/Ágar
CEL/AG-B	Filme de Celulose/Ágar Reticulado com Tetraborato de Sódio
CMF	Capacidade de Movimentação de Fluidos
DRX	Difração de Raios-X
EDGE	Éter Diglicidílico de Etileno Glicol
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GP	Grau de Polimerização
IC	Índice de Cristalinidade
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LI	Líquido Iônico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m/m	Massa/massa
MMv	Massa Molar Viscosimétrica Média
NMMO	N-Metilmorfolina
PVC	Policloreto de Vinil
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
STMP	Sodium Trimetaphosphate (Trimetafosfato Trissódico)
TPS	Amido Termoplástico
TPVU	Taxa de Permeação ao Vapor Úmido
TU	Teor de Umidade
UR	Umidade Relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CELULOSE	19
2.1.1	Dissolução e Solubilidade	22
2.1.2	Mecanismos de Dissolução	26
2.2	ÁGAR	30
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS	32
2.4	ADITIVOS	35
2.4.1	Agentes Plastificantes	35
2.4.2	Agentes de Reticulação	36
2.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	37
3	OBJETIVO	40
3.1	OBJETIVO GERAL	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	MÉTODOS	41
4.2.1	Redução da Massa Molar da Celulose do Algodão	41
4.2.2	Dissolução da Celulose	43
4.2.3	Dissolução do Ágar	43
4.2.4	Preparo dos Filmes de Celulose e Celulose/Ágar	43
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
4.3.1	Celulose do Algodão	45
4.3.2	Filmes	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE DO ALGODÃO	54
5.1.1	Difração de Raios-X	54
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	58

5.1.3	Massa Molar Viscosimétrica Média e Solubilidade.....	59
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	62
5.2.1	Análise Subjetiva	62
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
5.2.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	65
5.2.4	Solubilidade.....	66
5.2.5	Intumescimento	67
5.2.6	Teor de Umidade (TU)	69
5.2.7	Teste de Reidratação	73
5.2.8	Cinética de Adsorção	73
5.2.9	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	82
5.2.10	Capacidade de Movimentação de Fluidos	83
6	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

A utilização da celulose de fonte vegetal pelas indústrias farmacêutica, médica e biomédica tem crescido cada vez mais em função de sua abundância, biodegradabilidade, não toxicidade e facilidade de descarte (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Mais especificamente, a produção de curativos à base de celulose para tratamentos como úlcera, queimaduras, lesões e enxerto de pele, na maioria das vezes, são utilizadas matéria-prima de fonte microbiológica (PANERARI et al., 2008; CAVALCANTI et al., 2017; HENRIQUE et al., 2010; MAIA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2019). Porém, apesar da celulose bacteriana apresentar maior índice de cristalinidade e pureza quando comparado à celulose vegetal, seu custo de obtenção é mais elevado. Por outro lado, celulose vegetal é um biopolímero produzido a partir de biossíntese e considerado uma fonte de matéria-prima inesgotável para atender as necessidades da humanidade (KLEMM et al., 2005).

Para ser utilizado como curativo o material deve ser atóxico, possuir boa adesão à pele, não possuir tendência a aderir a ferida, possuir alta elasticidade resistência mecânica, capacidade de absorver líquidos ou exsudados produzidos em excesso pela ferida, ser permeável ao oxigênio, apresentar atividades antimicrobianas e possuir boa transparência para facilitar o monitoramento do processo de cicatrização. Neste contexto, a celulose de algodão é um material com grande potencial para a produção de membranas, sendo a dissolução da celulose é uma etapa essencial. Em função de seu elevado peso molecular e alto índice de cristalinidade, a celulose apresenta teor de solubilidade em água próximo a 0%. Sendo assim, diversos métodos para redução da massa molar e diminuição no índice de cristalinidade da celulose foram estudados por pesquisadores, dentre eles, destacam-se os processos de mercerização e hidrólise parcial (LENGOWSKI et al., 2012; MORGADO, 2009; TAIPINA, 2012; FARIA-TISCHER et al., 2015). Outra questão a considerar são as propriedades mecânicas da celulose vegetal, que são inferiores as da celulose bacteriana. Para contornar este problema, foram propostos diversos processos que buscam modificar a estrutura química da celulose de forma a adequar suas características às aplicações requeridas, entre eles, cita-se processos como reticulação, acetilação (WU et al., 2004; CIOLACU et al., 2016), e a adição de

fármacos e bactericidas (FERREIRA et al., 2017; CORREA, COLTRO e FARINA JUNIOR, 2016; CAVALCANTI et al., 2017; LATOUR, 2019).

A mistura de diferentes polímeros com o ágar, um biopolímero com capacidade de formar filmes de alta fragilidade e alta permeabilidade ao vapor de água (THE et al., 2008), pode produzir materiais de maior resistência à tração e elasticidade (ELHEFIAN et al., 2010; SHAMSURI, ABDULLAH e RUSLI, 2012; PHAN et al., 2005).

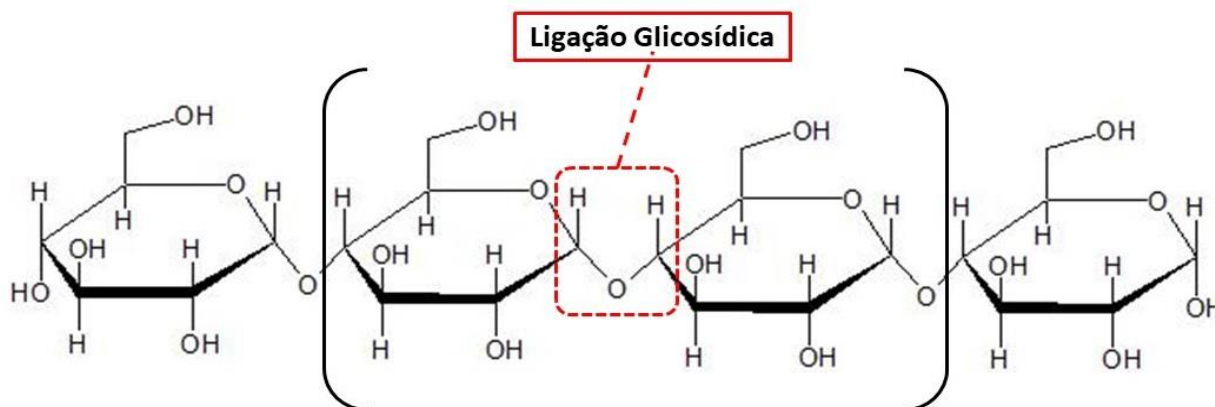
Consciente das complicações envolvidas no descarte de polímeros sintéticos e da utilização de solventes tóxicos, este projeto teve por objetivo avaliar a solubilidade da celulose do algodão em função do tratamento prévio para a produção de filmes e blendas com ágar utilizando solvente aquoso básico NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%), e estudar suas propriedades de transporte, estruturais, morfológicas e explorar potencial aplicação do material para produção de curativos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CELULOSE

Celulose é o biopolímero mais abundante encontrado na natureza, representando cerca de $1,5 \cdot 10^{12}$ toneladas da produção anual total de biomassa, considerada uma matéria-prima de fonte inesgotável para atender a busca por materiais ambientalmente amigáveis e às necessidades humanas (KLEMM et al., 2005). Toda celulose é produzida através de biossíntese na presença ou ausência de luz. Trata-se de um biopolímero linear de condensação onde unidades repetitivas do dímero anidro-celobiose são unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (Figura 1) (GRUMEZESCU e GRUMEZESCU, 2019).

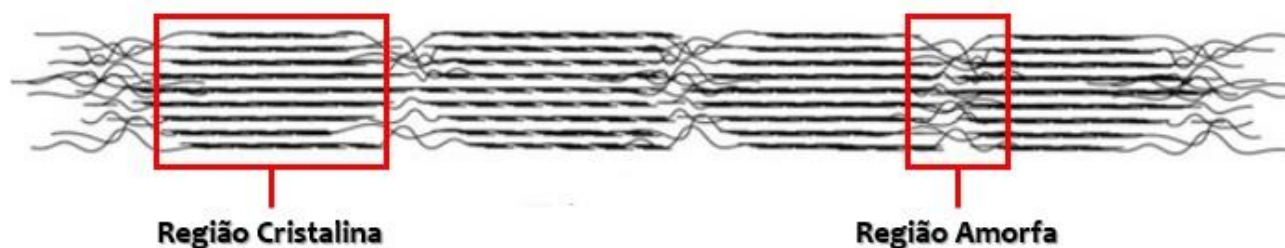
Figura 1 – Estrutura molecular da celulose.



Fonte: próprio autor.

Em sua estrutura molecular, a celulose apresenta regiões cristalinas e amorfas onde as regiões menos ordenadas (amorfas) apresentam uma orientação aleatória (Figura 2), porém, em sua maior parte, a estrutura se apresenta altamente ordenada e cristalina devido à estabilidade estrutural adquirida em consequência das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Estruturalmente, pode-se classificar a celulose em tipos I, II, III e IV, variando de acordo com a cristalinidade da molécula e ao tratamento na qual é submetida (OH et al., 2005).

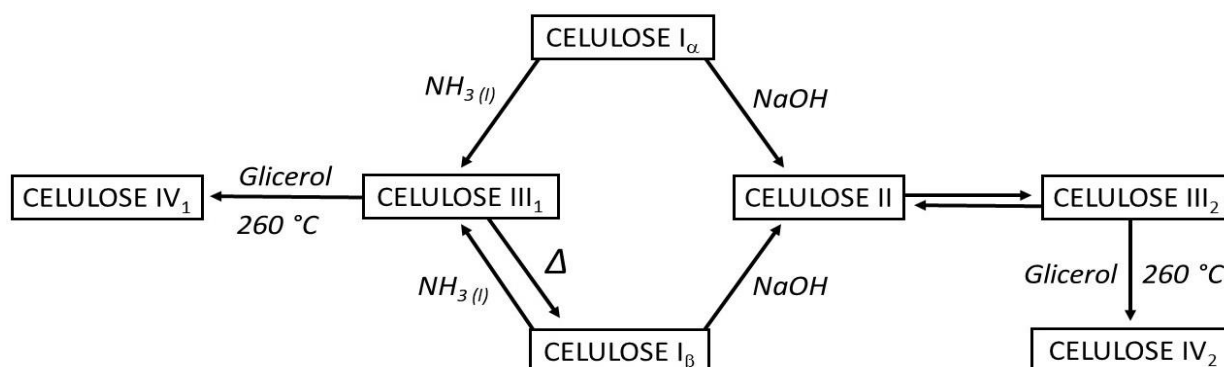
Figura 2 – Representação de uma microfibrila de celulose destacando-se as regiões amorfas e cristalinas.



Fonte: adaptado de LA PORTA e TAFT, 2020.

Os diferentes 'polimorfos' da celulose podem ser obtidos a partir de tratamentos químico e/ou térmicos capazes de modificar sua estrutura. A Figura 3 apresenta os procedimentos básicos para obtenção de diferentes polimorfos a partir da celulose nativa (KLEMM, SCHMAUDER e HEINZE, 2002).

Figura 3 – Rotas de obtenção dos polimorfos da celulose a partir da celulose nativa (tipo I).

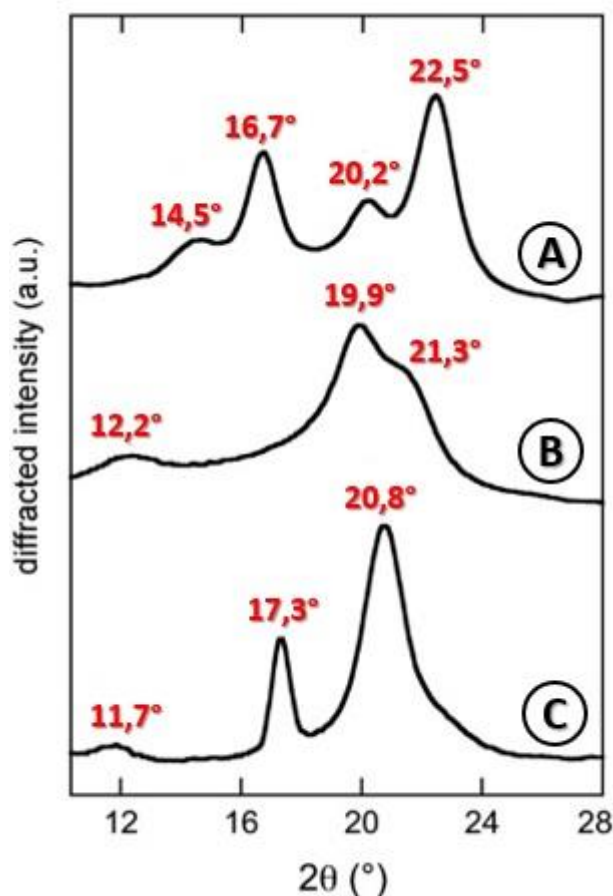


Fonte: adaptado de KLEMM, SCHMAUDER e HEINZE, 2002.

Em função de sua elevada massa molecular, o tamanho da cadeia de celulose pode ser expressa em graus de polimerização (GP), característica que varia de acordo com a fonte e ao tratamento em que a matéria-prima é submetida. A celulose da polpa da madeira possui GP geralmente de 300 a 1700 unidades, no caso da celulose do algodão e de outras plantas fibrosas os valores de GP variam de 800 a 10.000, sendo estes valores similares aos observados na celulose bacteriana (FILHO, 2008).

Dentre os métodos utilizados para redução da massa molar da celulose, destacam-se os processos de mercerização e hidrólise ácida parcial. Faria-Tischer e colaboradores (2015) submeteram celulose de fonte microbiológica à mercerização utilizando NaOH 20% e a partir de análises de difração de raios-X (Figura 4) e ressonância magnética nuclear de ^{13}C foi possível verificar uma mudança de estrutura da celulose do tipo I (nativa) para tipo II, uma estrutura de menor cristalinidade quando comparado a celulose nativa (FARIA-TISCHER et al., 2015). Por sua vez, Taipina (2012) submeteu celulose da fibra de carauá à hidrólise ácida parcial utilizando ácido sulfúrico 65% a fim de estudar a morfologia das fibras em seu processo de degradação. Através de análise por microscopia FESEM foi verificado que a hidrólise promove inicialmente um processo de fibrilação seguida pela separação destas fibras em fibras menores (TAIPINA, 2012).

Figura 4 – Difratoograma de raios-X da (A) celulose nativa (tipo I), (B) celulose de tipo II e (C) celulose de tipo III.



Fonte: adaptado de FARIA-TISCHER et al., 2015.

A celulose é um biopolímero utilizado como matéria-prima em diversas áreas, dentre elas, cita-se o uso da celulose para produção de curativos para tratamentos como úlcera, queimaduras, lesões e enxerto de pele (Tabela 1), sendo na maioria das vezes utilizado matéria-prima de fonte microbiológica (PANERARI et al., 2008; CAVALCANTI et al., 2017; HENRIQUE et al., 2010; MAIA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2019). Todavia, a celulose também é utilizada como matéria-prima para produção de materiais utilizados como embalagens e cobertura de alimentos (ALMEIDA et al., 2013; LI et al., 2015), como membrana para desinfecção de águas contaminadas (KIM, JEONG e LEE, 2014) e até como material supercondutor (MA et al., 2018).

Tabela 1 – Exemplos de materiais produzidos à base de celulose utilizados como curativos e suas indicações.

Composto	Indicações
Acetato de celulose e vaselina	Queimaduras, lacerações e áreas doadoras de enxerto de pele
Celulose, poliuretano, gelatina e pectina	Úlceras de pressão e lesão parcial da pele
Celulose oxidada e colágeno bovino	Feridas crônicas e alérgicas
Celulose bacteriana	Áreas doadoras de enxerto de pele e feridas superficiais

Fonte: adaptado de HENRIQUE et al., 2010.

2.1.1. Dissolução e Solubilidade

A busca por materiais biodegradáveis cresce cada vez mais nos tempos atuais, situação na qual a celulose se apresenta como uma opção bastante viável. Porém, dissolver a celulose se torna uma etapa essencial quando se deseja obter filmes, fibras e entre outros materiais preparados a partir da celulose ou de seus derivados (XU et al., 2016).

Em 1857 foi descoberto um método que tornava possível dissolver celulose utilizando uma solução de sal de cobre e amônia ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), reagente que posteriormente viria ser conhecido como ‘Reagente de Schweizer’, em homenagem ao químico que o obteve. O pesquisador verificou que ao utilizar o reagente em

excesso, com o auxílio de agitação, era possível obter uma solução aquosa homogênea azul escura contendo a celulose dispersa, permitindo ainda a separação entre o material e o solvente através de filtração seguida de neutralização. Uma vez que a celulose era dissolvida no composto, era possível observar com o auxílio de um microscópio que todas as fibras da estrutura molecular do biopolímero estavam rompidas (KAUFFMAN, 1984). A descoberta desencadeou um imenso avanço nas áreas relacionadas à utilização e produção de materiais à base de celulose, e podemos encontrar diversos compostos utilizados como uma alternativa ao reagente de Schweizer (SAALWÄCHTER et al., 2000). Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Compostos utilizados como reagentes alternativos ao “reagente de Schweizer”.

Nome	Estrutura
Cuoxen	$([\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2][\text{OH}]_2)$
Nioxam	$([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{OH}]_2)$
Zinkoxen	$([\text{Zn}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3][\text{OH}]_2)$
Cadoxen	$([\text{Cd}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3][\text{OH}]_2)$
Nitren	$([\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}][\text{OH}]_2)$
Pden	$([\text{Pd}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)][\text{OH}]_2)$

Fonte: adaptado de LIEBERT, SCHILLER e JENA, 2010.

Além de solventes a base de sais de cobre e amônia, pesquisas envolvendo o uso de solventes líquidos iônicos (LI) para dissolução de celulose também foram desenvolvidas (HUMMEL, 2015). Por sua vez, Wu e colaboradores (2004) investigaram a acetilação da celulose com o auxílio de anidrido acético, utilizando como solvente o cloreto de 1-álil-3-metilimidazólio ([Amin]Cl). Os pesquisadores demonstraram que utilizar [Amin]Cl como solvente para acetilação da celulose apresenta vantagens sob o método tradicional (utilizando ácido sulfúrico ou ácido perclórico) pois trata-se de uma reação de natureza homogênea, não necessita de catalisadores e demonstra ser eficaz mesmo quando o material possui alto grau de polimerização, sugerindo que este solvente ainda possa vir a ser empregado em

outros processos que buscam modificar a estrutura química da celulose como halogenação e esterificação (WU et al., 2004). Posteriormente, como demonstrado por Wendler et al. (2011), a N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO) e 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Ac) são ótimos solventes para dissolver a celulose, permitindo ainda a produção e obtenção de blendas de celulose contendo outro polissacarídeo em sua composição (WENDLER et al., 2011).

Sabe-se que a solubilidade de polímeros não-iônicos (como a celulose) pode aumentar consideravelmente na presença de íons, mais especificamente, grandes ânions e pequenos cátions de forte polarizabilidade (MEDRONHO e LINDMAN, 2015). Líquidos iônicos contendo cátions 1-butil-3-metilimidazólio ([C4min]⁺), como cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C4min]Cl) também tiveram sua capacidade de dissolução de celulose avaliada sob diferentes condições de processo. O autor verificou que ao utilizar este solvente, com auxílio de aquecimento por micro-ondas, era possível obter uma solução viscosa e límpida mesmo quando a concentração de celulose em solução era muito alta (> 10%). Foi possível verificar também que líquidos iônicos não são capazes de dissolver celulose à temperatura ambiente (20-25°C), ressaltando uma maior eficiência de dissolução ao realizar o processo em temperaturas próximas à 100-110°C (SWATLOSKI et al., 2002). A Tabela 3 apresenta solventes líquidos iônicos encontrados na literatura que tiveram sua capacidade de dissolução de celulose avaliadas.

Tabela 3 – Exemplos de solventes líquidos iônicos encontrados na literatura que tiveram sua capacidade de dissolução de celulose avaliadas.

Solvente	Fonte
DMAc/LiCl	MATSUMOTO et al., 2002; LUDMILA A. RAMOS et al., 2005; NAYAK, CHEN e KIM, 2008.
DMSO/TBAF • 3 H₂O	L. A. RAMOS et al., 2005; KÖHLER e HEINZE, 2007.
DMSO/BTMAF • H₂O	KÖHLER and HEINZE, 2007.
[BMIM]Cl	GERICKE, LIEBERT e HEINZE, 2009.
[C4MIN]Cl	SWATLOSKI et al., 2002.
[EMIM]Ac	WENDLER et al., 2011.
[AMIM]Cl	WU et al., 2004.

Fonte: próprio autor.

Estudos utilizando ZnCl₂/H₂O para dissolver celulose também foram realizados e foi possível observar que a concentração de água no solvente influencia diretamente sua capacidade de dissolução, na qual a melhor eficiência foi verificada ao utilizar ZnCl₂ de concentração entre 64-72% e em temperatura de 65°C (XU et al., 2016). Além deste, solventes de LiCl/H₂O sob condições e concentrações variadas também tiveram sua capacidade de dissolução avaliadas, e segundo os pesquisadores, na presença deste solvente foi possível observar apenas o intumescimento das fibras de celulose e não sua dissolução completa (LEIPNIR et al., 2000). Entretanto, utilizar este tipo de solvente apresenta algumas desvantagens, pois, apesar dos líquidos iônicos serem considerados não-voláteis e não apresentarem riscos de contaminar a atmosfera, seu descarte em ambientes aquáticos e terrestres apresenta diversas complicações em função da sua toxicidade, como por exemplo, líquidos iônicos de cadeias cíclicas e longas que provaram ser altamente tóxicos para os organismos aquáticos. Conseqüentemente, a busca por solventes ambientalmente amigáveis se torna um assunto cada vez mais discutido entre os estudiosos da área (PERIC et al., 2012).

Solventes aquosos básicos como NaOH, NaOH/Ureia e NaOH/Tioureia, sob diferentes concentrações, também foram estudados e demonstraram boa capacidade de dissolução de celulose além de apresentarem menor toxicidade e maior facilidade

de manuseio quando comparado aos solventes líquidos iônicos (CAI et al., 2008; QI et al., 2011). A Tabela 4 apresenta estudos encontrados na literatura que investigaram a dissolução de celulose utilizando solventes aquosos básicos sob diferentes condições e concentrações.

Tabela 4 – Exemplos de solventes aquosos básicos encontrados na literatura que foram utilizados para dissolver celulose.

Solvente	Concentração (%)	Celulose	MMv (g/mol)	Fonte
NaOH	10	Algodão	19,4.10 ⁴	KAMIDE et al., 1984.
NaOH/Ureia	6-8/0-8	Algodão & Bagaço	10.10 ⁴ & 15,9.10 ⁴	ZHOU e ZHANG, 2000.
NaOH/PEG	9/1	Em pó	13,2.10 ⁴	YAN e GAO, 2008.
NaOH	8-9	Microcristalina	30.780 & 32.400 & 14,5.10 ⁴	A. ISOGAI e ATALLA, 2016.
NaOH/Tioureia	12-18/4-6	Algodão	92.340	QI et al., 2011.
NaOH/PEG	14-18/2-4	Microcristalina	92.340	

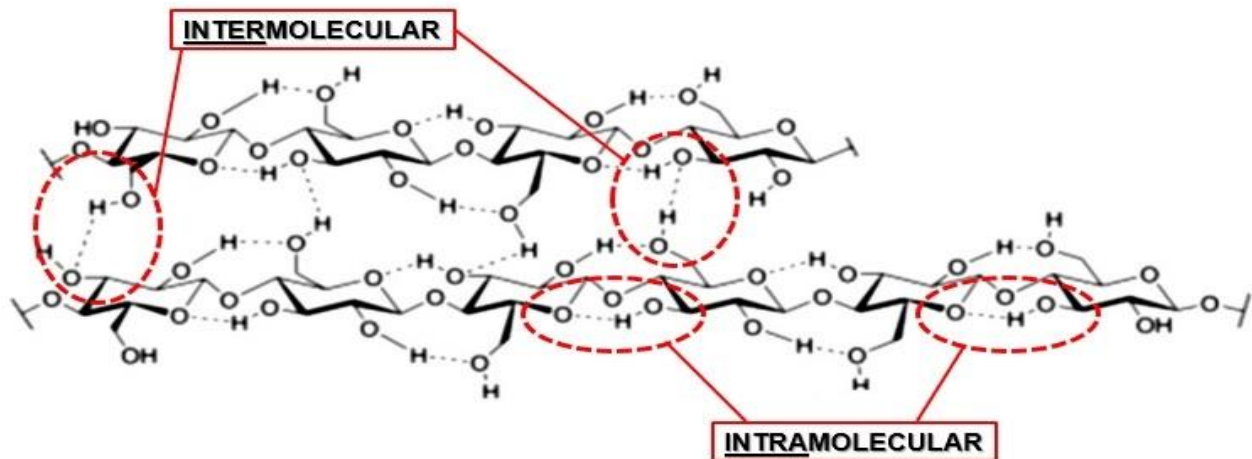
Fonte: próprio autor.

2.1.2. Mecanismos de Dissolução

A grande quantidade de hidroxilas presentes na estrutura molecular da celulose permite que ela estabeleça ligações de hidrogênio paralelas com outras moléculas idênticas (Figura 5) conferindo-lhes caráter altamente cristalino, o que dificulta sua dissolução em meios aquosos (ZHANG e LYND, 2004). Sabe-se que a solubilidade da celulose também está relacionada com a quantidade e a estabilidade das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares presentes ao longo de sua matriz polimérica, e

utilizar de procedimentos que possam enfraquecer ou romper totalmente estas ligações tornaria o processo de dissolução mais eficiente (KAMIDE et al., 1984).

Figura 5 – Estrutura molecular da celulose destacando-se as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

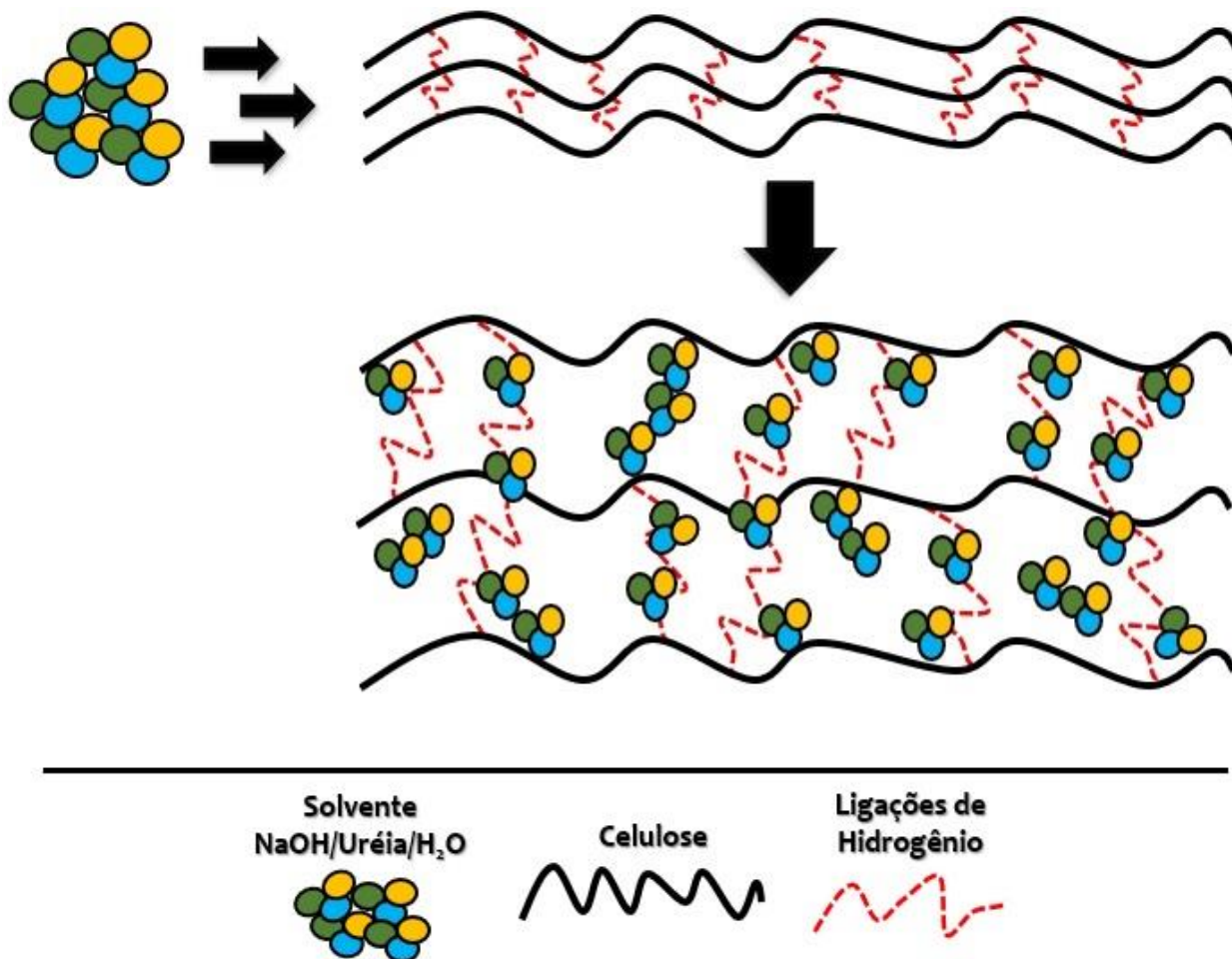


Fonte: adaptado de MEDRONHO e LINDMAN, 2015.

Basicamente, a dissolução da celulose ocorre quando as moléculas do solvente penetram por entre as moléculas do polímero, aumentando a distância das ligações intermoleculares entre cadeias paralelas (Figura 6) e conseqüentemente alterando suas propriedades físicas (MEDRONHO e LINDMAN, 2014).

Kihlman e colaboradores (2013) demonstraram que realizar o tratamento da celulose utilizando ácido acético reduz consideravelmente sua massa molar e viscosidade, o que de um ponto de vista cinético, proporciona maior facilidade de dissolução pois o solvente consegue penetrar mais facilmente por entre as fibras da celulose, permitindo assim uma dissolução completa do polímero (KIHLMAN et al., 2013).

Figura 6 – Ilustração representativa do afastamento das cadeias de celulose paralelamente interligadas em função da presença do solvente NaOH/Ureia/H₂O.



Fonte: próprio autor.

Como proposto por Medronho et al. (2012), a estrutura molecular da celulose apresenta ligações de C—H nas posições axial e equatorial, conferindo-lhe caráter anfifílico e baixo teor de solubilidade em água devido à presença de grupos hidrofóbicos ao longo da molécula, ressaltando a hipótese de que a insolubilidade da celulose em soluções aquosas não se deve exclusivamente à presença de ligações de hidrogênio em sua estrutura (MEDRONHO et al., 2012). Comportamento semelhante a este pode ser verificado em outras moléculas de poliglicose, como a ciclodextrina, que possui elevado índice de solubilidade em água ao mesmo tempo que é possível solubilizar substâncias apolares em seu interior (LINDMAN, KARLSTRÖM e STIGSSON, 2010).

Estudos utilizando acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([C2mim][OAc]) como solvente demonstram que os líquidos iônicos são solventes capazes de dissolver celulose a partir do rompimento grande parte das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes em sua estrutura. Isso acontece, pois, os ânions provenientes do sal de imidazólio são capazes de estabelecer novas ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes na molécula de celulose (LIU et al., 2010).

Soluções aquosas de NaOH são capazes de romper a maior parte das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes na estrutura molecular da celulose e interagir com as hidroxilas da fração hidrofílica da molécula, entretanto, a fração hidrofóbica permanece 'exposta' permitindo que a molécula restabeleça ligações de hidrogênio intermoleculares, promovendo uma dissolução incompleta do polímero. Por outro lado, utilizar NaOH/Ureia como solvente apresenta maior capacidade de dissolução pois as moléculas de ureia se acumulam próximas à região hidrofóbica (exposta) da molécula de celulose impedindo que esta reestabeleça suas ligações de hidrogênio intermoleculares, obtendo-se assim uma solução mais solúvel e estável (ZHAO e ZHANG, 2014).

Mais especificamente, solventes aquosos básicos como NaOH/Ureia 7/12 (%) (m/m) pré-resfriados à -12°C são capazes de dissolver celulose nativa a partir de um mecanismo baseado em duas etapas. Primeiramente, à -12°C , temperatura próxima do ponto de fusão do solvente, as hidroxilas presentes no NaOH são atraídas mais facilmente à estrutura da celulose, rompendo maior parte das ligações de hidrogênio já existentes no polímero e formando um complexo 'NaOH–Celulose'. Em seguida, os hidratos provenientes da ureia se agregam na superfície das novas ligações de hidrogênio formadas pelo complexo 'NaOH–Celulose–Ureia', envolvendo-as e formando uma espécie de camada que estabiliza a estrutura do complexo. Todavia, através da análise de difração de raios-X de alto ângulo, foi possível verificar no difratograma uma maior intensidade no pico referente à presença de complexos Celulose–NaOH–Ureia ao realizar o processo sob temperatura de -10°C , sugerindo que, a partir de um ponto de vista termodinâmico, realizar o processo de dissolução nesta faixa de temperatura favorece a estabilidade dos complexos soluto–solvente em solução aquosa (CAI et al., 2008). Pesquisas envolvendo a utilização de outros solventes aquosos básicos como NaOH/Tioureia e NaOH/PEG partindo do mesmo mecanismo de dissolução proposto também foram realizadas (QI et al., 2011).

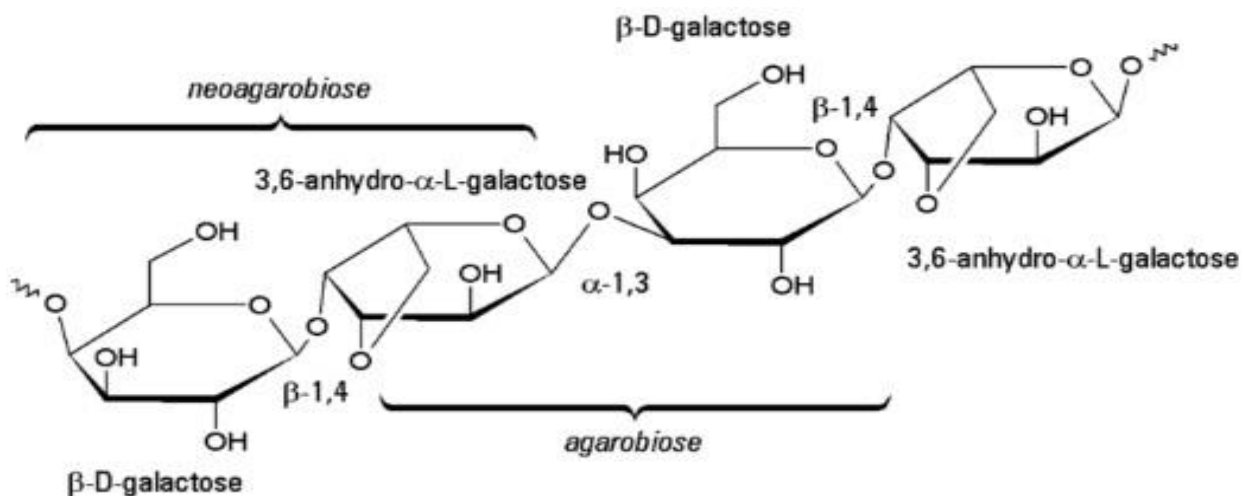
A influência da temperatura no processo de dissolução de fibras de celulose do algodão e da madeira utilizando solventes aquosos básicos também foram estudadas. Os resultados obtidos sugerem que utilizar NaOH de concentração entre 7-9 (%) em temperatura de -5°C apresenta maior capacidade de dissolver celulose, pois nestas condições as fibras de celulose formam uma espécie de 'balão' em função do intumescimento das fibras causado pelo solvente, onde a dissolução da celulose ocorre dentro destes balões (CUISSINAT e NAVARD, 2006). Por sua vez, Chen e colaboradores (2015) utilizaram solvente NaOH/Ureia para verificar o comportamento de polimorfos da celulose (tipo I, II, III, IV) na tentativa de dissolução em meio aquoso básico onde, por fim, foi verificado que todos os polimorfos podem ser dissolvidos por esta classe de solvente, e que a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose utilizada influenciam diretamente em sua solubilidade, pois cada polimorfo apresenta características específicas na forma em que suas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares são distribuídas ao longo da cadeia (CHEN et al., 2015).

Em contrapartida, utilizar solventes aquosos básicos como os de NaOH apresenta algumas desvantagens como: necessidade de se realizar o processo em temperaturas baixas, o que demanda maior custo de processamento; necessidade da adição de aditivos ao solvente, o que dificulta consideravelmente o processo de regeneração; e dificuldade para dissolver celulose de alto peso molecular (BUDTOVA e NAVARD, 2017).

2.2. ÁGAR

Ágar (ou agarose) é o composto majoritário presente na parede celular da classe das algas vermelhas, composto por uma mistura heterogênea de galactanos de 3,6-anidro-L-galactose e β -D-galactose unidas alternadamente por ligações do tipo β -1,4 e α -1,3 (Figura 7), açúcares na quais podem ser separados por hidrólise feita geralmente por microrganismos em condições levemente alcalinas (CHI, CHANG e HONG, 2012).

Figura 7 – Estrutura molecular do ágar destacando-se os dímeros neoagarobiose e agarobiose.



Fonte: ZUCCA, FERNANDEZ-LAFUENTE e SANJUST, 2016.

Trata-se de um composto utilizado há muito tempo como aditivo em alimentos diet e como agente gelificante na produção de gomas de mascar, esmaltes, queijos processados, geleias e marshmallows. Na década de 90, estudos revelaram diversas funções biológicas de oligossacarídeos preparados a partir do ágar na qual poderiam ampliar suas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia num futuro próximo (KOBAYASHI et al., 1997).

Diversos polissacarídeos são considerados promissores para serem usados na produção de filmes para revestimentos edíveis de alimentos. Dentre eles, o ágar se mostra como uma opção viável pois ajuda a preservar a integridade do alimento e prolongar seu tempo de prateleira (PINHEIRO et al., 2010). Posteriormente, pesquisadores demonstraram que polissacarídeos derivados de algas marinhas também apresentavam atividades antivirais, anticoagulantes, antioxidantes e anticancerígenas (WIJISEKARA, PANGESTUTI e KIM, 2011).

O ágar pode formar filmes frágeis, de alta permeabilidade ao vapor de água, conter pequena parcela de impurezas no produto final e apresentar alterações na viscosidade e cristalinidade em função da umidade e temperatura do processo de preparo (EL-HEFIAN et al., 2010; SILVA et al., 2014). Estas características impedem a utilização do ágar em setores onde propriedades mecânicas como resistência à tensão são requeridas, por outro lado, desde que a celulose apresenta excelentes

propriedades mecânicas, a obtenção de blendas à base de celulose com a adição do ágar pode vir a agregar propriedades destes dois materiais, maximizando o desempenho do material e ampliando as suas aplicações (THE et al., 2008).

Onofre e colaboradores (2008) produziram filmes de ágar incorporados com nanopartículas de prata e sugeriram que o material possa ser utilizado como curativo com ação antimicrobiana (ONOFRE et al., 2008). Todavia, um outro estudo mostra que filmes produzidos à base de ágar também podem ser utilizados como pele substituta a fim de auxiliar o processo de cicatrização e regeneração de tecidos lesionados e até prevenir infecções cutâneas. Neste estudo, para produção dos filmes de ágar, foi feita a dissolução de 1 g de ágar em 10 mL de água à 100°C e prosseguiu-se com a obtenção dos filmes a partir do método *casting* seguido da adição de extratos de *Anacardium occidentale* (um agente antimicrobiano) ao material obtido. Os filmes com maior concentração de ágar (g/cm² de material) apresentavam aspectos mais volumosos e menos flexíveis quando comparado aos filmes com menor concentração de ágar, que por sua vez se apresentavam mais finos e flexíveis. Por fim, foi verificado um comportamento antimicrobiano ativo do material frente a bactérias como *Staphylococcus aureus* e *Micrococcus luteus* (SILVA et al., 2014). Sendo assim, o ágar se mostra como um componente promissor a ser utilizado na produção de diversos materiais de aplicações variadas.

2.3. BLENDA POLIMÉRICAS

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), blenda é o nome atribuído à mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies de polímeros diferentes (WORK et al., 2004). No livro 'Polymers Alloys and Blends', o autor ressalta o interesse despertado por pesquisadores nas últimas décadas em busca de novos materiais com propriedades específicas e economicamente viáveis, situação na qual as misturas poliméricas têm se mostrado uma excelente alternativa visto que é possível modelar as propriedades destes materiais de acordo com sua finalidade (UTRACKI, 1990).

As características de uma blenda variam de acordo com as características individuais e a concentração percentual de cada componente utilizado na sua

produção. Dentre eles, polissacarídeos como quitosana, amido, pectina e derivados da celulose têm se mostrado bons componentes a serem utilizados na obtenção de filmes biodegradáveis (GARCÍA et al., 2004). Por exemplo, blendas de amido/ágar foram produzidas e utilizadas como embalagens de alimentos, ajudando a preservar a integridade do produto e do próprio filme, além de apresentar boas propriedades mecânicas (PHAN et al., 2005). Blendas de colágeno/quitosana também foram estudadas, sugerindo que o material obtido poderia vir a ser utilizado na forma de gel ou membrana pela indústria farmacêutica para revestimento de fármacos com liberação controlada (TONHI e PLEPIS, 2002).

Miscibilidade é a característica termodinâmica que duas macromoléculas adquirem quando a mistura entre elas chega ao grau molecular, ou seja, uma mistura na qual as estruturas moleculares, por estarem muito próximas, apresenta uma única fase com comportamento físico-químico intermediário comparado ao comportamento de cada componente isolado. A miscibilidade do material depende também da temperatura e tipo de solvente utilizado. Por outro lado, a compatibilidade é a característica de uma mistura de polímeros que apresenta duas ou mais fase distintas (o sistema é imiscível) estabilizadas pela adição de um outro componente, ou seja, um compatibilizante que se aloja entre a interface dos materiais. A adição de um agente compatibilizante estabiliza a estrutura da molécula e evita que esta venha sofrer alterações morfológicas consequentes de futuros processamentos aos quais o material possa ser submetido (CANEVAROLO, 2006).

A combinação de materiais a base de celulose com outros polímeros para a obtenção de blendas poliméricas apresentam vantagens devido à obtenção de materiais de baixas densidade, alta elasticidade, força, rigidez, danos insignificantes durante o processamento, pequenos requisitos em relação ao manuseio e utilização dos equipamentos, processamento e a principal característica: biodegradabilidade (ZADORECKI e MICHELL, 1989).

Almeida e colaboradores (2013) produziram blendas de celulose bacteriana/fécula de batata em diferentes proporções e verificaram que as blendas com maiores concentrações de celulose apresentavam maiores valores de espessura e permeabilidade ao vapor de água ao mesmo tempo que apresentava valores reduzidos de solubilidade, densidade e intumescimento, características que tornam possível a aplicação deste material na indústria alimentícia como embalagens,

cobertura de alimentos ou qualquer outro setor que requeira maior controle de umidade (ALMEIDA et al., 2013).

Blendas de celulose/m-aramida (50/50) (%) também foram produzidas e utilizadas como membrana a fim de estudar sua eficácia para desinfecção de águas contaminadas. Para o estudo da desinfecção, foram utilizadas amostras de 100 mL de água contaminada com *Escherichia coli* KCTC 2441 e *Staphylococcus aureus* KCTC 1621 e blendas de celulose/n-aramida (50/50) (m/m) cloradas (1,2%) e não cloradas, na forma de membrana. Através da análise por raios-X foi possível observar bandas referentes à presença de nitrogênio na blenda produzida, lembrando que uma molécula de celulose pura não possui nitrogênio em sua estrutura, isso remete ao fato de que houve a formação de um material miscível. Foi verificado que as membranas produzidas a partir da blenda não clorada reduziram parcialmente o número de bactérias na amostra de água contaminada, ao mesmo tempo que foi observado uma redução total na quantidade de bactérias presentes na amostra após processo de filtração ao utilizar membranas de celulose/m-aramida cloradas. Sendo assim, uma vez que o material não necessita do auxílio de pressão durante a filtração, foi sugerido que este possa ser aplicado nas áreas de tratamentos de água principalmente após chuvas fortes em regiões onde não há saneamento básico (KIM, JEONG e LEE, 2014).

Filmes de celulose/glucomanana (uma fibra derivada da raiz de konjac) também foram produzidos e verificou-se uma maior resistência mecânica e estabilidade térmica nos filmes da blenda quando comparado aos filmes de glucomanana puros, ressaltando a possibilidade de utilizar o material obtido como embalagem para alimentos (LI et al., 2015). Além desta, blendas de acetato de celulose/poliacrilonitrila também foram estudadas, na qual os pesquisadores ressaltaram a potencial aplicação do material como supercondutor (MA et al., 2018).

2.4. ADITIVOS

2.4.1. Agentes Plastificantes

Agentes plastificantes são substâncias adicionadas à um polímero ou blenda com o objetivo de reduzir a dureza do produto acabado, alterando fortemente seu comportamento mecânico. A água, por exemplo, funciona como um agente plastificante em polímeros como náilons e poliuretanos, onde a absorção preferencial de água ocorre em função da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos oxigenados da cadeia polimérica, diminuindo o número de ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero em questão e consequentemente reduzindo as forças intermoleculares (CANEVAROLO, 2006).

Em 2005, pesquisadores verificaram a eficiência do uso de formaldeído como agente plastificante em hidrogéis de quitosana a fim de melhorar sua capacidade de adsorção de metais (LI e BAI, 2005). Madaleno e colaboradores (2009) estudaram a influência da adição de plastificantes de origem renovável (óleo vegetal modificado e óleo vegetal modificado epoxidado) e plastificantes petroquímicos tradicionais (di(2-etilhexil)ftalato e di(2-etilhexil)adipato) em diferentes formulações de PVC (poli-cloreto de vinila). De acordo com os resultados obtidos, o óleo vegetal modificado epoxidado apresentou melhores propriedades físicas, químicas e visuais quando comparados aos plastificantes petroquímicos, sugerindo a possibilidade de substituir os plastificantes tradicionais (MADALENO, 2009). A influência da adição de glicerol e de óleo de buriti como agentes plastificantes em blendas de poliestireno/amido termoplástico (PS/TPS) também foram estudadas, na qual foi relatado que óleo de buriti proporciona melhor estabilidade térmica aos materiais à base de amido quando comparado ao material plastificado com glicerol (SCHLEMMER, SALES e RESCK, 2010).

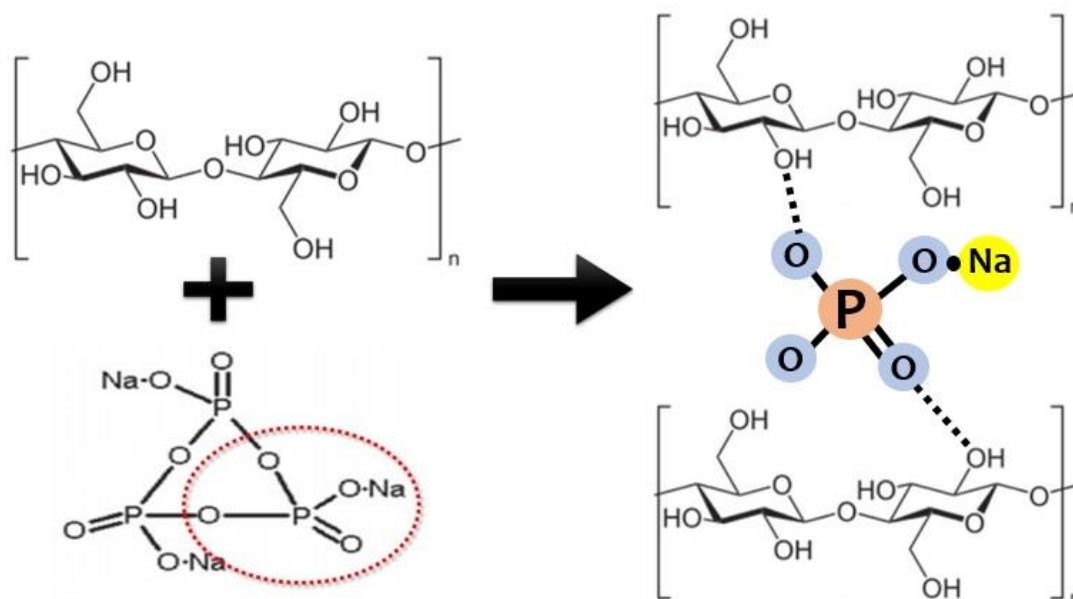
2.4.2. Agentes de Reticulação

Reações de reticulação são utilizadas quando se busca modificar propriedades de um material tais como a permeabilidade, resistência à dissolução em meio ácido e melhoria em propriedades mecânicas como estabilidade química e térmica. São reações capazes de unir sítios ativos de cadeias poliméricas através de ligações tridimensionais intermoleculares, dependendo diretamente das condições de reação e concentração do agente reticulante utilizado (LEE et al., 2001; BERGER et al., 2004; NETO et al., 2005).

Diversas substâncias foram utilizadas como agentes reticulantes por pesquisadores que buscavam modificar as propriedades e a estrutura molecular de um determinado composto. Martins e colaboradores (2005) utilizaram ácido bórico 0,64M como agente reticulante para hidrogéis de polivinilalcool e verificaram uma diminuição na capacidade de intumescimento do material por consequência da diminuição do grau de liberdade das moléculas do polímero após o processo de reticulação (MARTINS, BARRAK e QUEIROZ, 2005). A utilização de trimetafosfato trissódico (STMP) como agente reticulante para produção de micropartículas de xilana também foi estudado (COSTA, 2011). A Figura 8 esquematiza a reticulação de moléculas de celulose com os íons fosfatos provenientes da adição de STMP.

Sacco e colaboradores (2017), por sua vez, estudaram a influência do ácido bórico como agente reticulante para soluções de quitosana modificada, na qual foi verificado um aumento na repulsão eletrostática em função das cargas negativas geradas pela presença dos íons borato na estrutura do polímero (SACCO et al., 2017).

Figura 8 – Representação da reação de reticulação de moléculas de celulose utilizando trimetafosfato trissódico (STMP).



Fonte: próprio autor.

A influência do uso de glutaraldeído como agente reticulante na produção de microesferas de quitosana também foi estudado e foi possível observar que as microesferas de quitosana reticuladas eram menores e menos rugosas quando comparadas ao material produzido a partir da quitosana pura (GUPTA e JABRAIL, 2006). Além destes, pesquisadores também investigaram métodos para reticulação de hidrogéis de quitosana utilizando como agente reticulante o éter diglicídico de etileno glicol (EDGE) (LI e BAI, 2005); e genipina (MUZARELLI, 2009).

2.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

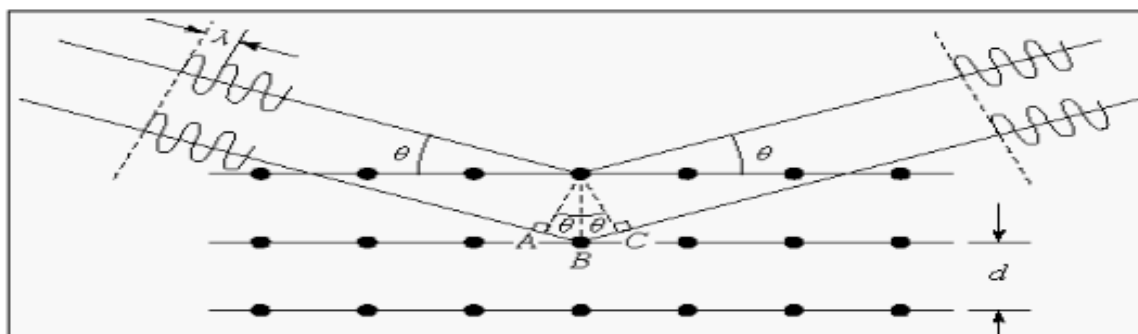
Dentre os métodos conhecidos, a caracterização de materiais por espectroscopia de infravermelho (FTIR) baseia-se na observação da frequência e intensidade de radiação infravermelho absorvida pela amostra quando um feixe desta radiação passa por ela. Em termos práticos, espectros da amostra podem fornecer informações quanto a composição química, configuração e também indicações de forças interatômicas devido à presença de interações moleculares do analito, sendo este o método mais utilizado para caracterização de polímeros (CANEVAROLO,

2006). Lengowski et al. (2012) observaram que quando uma amostra de celulose é submetida a determinado tratamento e sua estrutura cristalina é alterada, o seu perfil espectral também era alterado, sendo possível observar a redução, aumento e até o desaparecimento de bandas quando comparados com o espectrograma do material puro (LENGOWSKI et al., 2012). Blendas de celulose/colágeno e colágeno/quitosana também foram investigadas por espectrometria de infravermelho (CHENG et al., 2014; TONHI e PLEPIS, 2002).

Ao mesmo tempo, a difração de raios-X (DRX) mostrou-se como um poderoso instrumento em análise qualitativa orgânica e um meio conveniente para identificar qualquer composto que possa ser obtido na forma pura e sólida. Como os raios-X são ondas eletromagnéticas da mesma natureza que a luz, podemos interpretar sua difração de modo semelhante, sendo assim, torna-se um método de maior interesse analítico quando aplicada a substâncias cristalinas, ou seja, substâncias que formem cristais em que a distância entre os planos da rede cristalina seja idêntica para todas as direções (EWING, 1972). A Figura 9 apresenta um esquema básico da difração de uma onda eletromagnética incidida sob o plano de um sólido.

Ciolacu e colaboradores (2011), por sua vez, utilizaram o método de difração de raios-X para verificar e caracterizar as regiões amorfas de amostras de celulose de fontes variadas (microcristalina, do algodão e da polpa) dissolvidas em SO₂-dietilamina-dimetilsulfoxido e regeneradas com etanol (CIOLACU, CIOLACU e POPA, 2011). Por outro lado, Lengowski et al. (2012) utilizaram deste método para investigar a estrutura cristalina da celulose e as possíveis modificações em sua estrutura molecular após ser submetida à moagem e tratamentos ácidos e alcalinos onde, por fim, puderam utilizar os resultados obtidos para classificar as amostras de celulose em diferentes tipos (I, II, III, IV) (LENGOWSKI et al., 2012).

Figura 9 – Demonstração da refração de ondas eletromagnéticas incididas sob uma estrutura cristalina. O comprimento de onda (λ) se difrata formando um ângulo (θ) em relação a superfície do sólido.



Fonte: LENGOWSKI et al., 2012.

Por outro lado, as propriedades de transporte de um material podem ser avaliadas a partir de métodos além destes baseados na espectroscopia de infravermelho ou difração de raios-X. Dentre eles, cita-se a análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA), capaz de nos fornecer dados a respeito da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água (E96-95, 1995).

Um material biodegradável quando exposto a certa umidade, ganha ou perde água para se ajustar a uma condição de equilíbrio com o ambiente, isso ocorre quando a pressão de vapor de água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água do ar que o envolve (LIMA et al., 2008). A relação existente entre a água e os outros componentes de um produto define a sua higroscopicidade, e é uma característica fundamental a influenciar os processos de manuseio, processamento, estocagem e consumo (KAMALYAN, 2010).

Baseando-se nessas observações, este trabalho pretende contribuir com informações a respeito da dissolução da celulose do algodão em solvente aquoso básico e sobre a utilização de celulose vegetal como matéria-prima base para produção de filmes, possibilitando a ampliação da aplicação da celulose nas áreas biomédicas e farmacêuticas. Todavia, pretende-se também obter informações a respeito da utilização do ágar como componente adicional para produção de blendas de celulose/ágar, e sobre a influência da adição dos agentes reticulantes (bórax e STMP) na obtenção dos filmes, uma vez que estes acrescentam propriedades específicas ao produto final.

3. OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo produzir filmes de celulose e de blendas de celulose/ágar (90/10) (%) reticuladas com trimetafosfato trissódico 10% (STMP) e/ou tetraborato de sódio 2% (bórax).

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Reduzir a massa molar da celulose através de hidrólise ácida parcial e mercerização.
- b) Dissolver a celulose previamente tratada em solvente aquoso básico NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%).
- c) Produzir filmes de celulose puros e reticulados com bórax e/ou STMP a partir do método *casting*.
- d) Dissolver e adicionar ágar à solução de celulose para produzir filmes de celulose/ágar (90/10) (%) (m/m) puros e reticulados com bórax e/ou STMP a partir do método *casting*.
- e) Regenerar os filmes produzidos utilizando solução tampão ácido acético/acetato de sódio (5/5) (%).
- f) Estudar as propriedades de transporte, estruturais e morfológicas dos materiais produzidos utilizando diferentes métodos de análise.
- g) Explorar potencial aplicação dos materiais para produção de curativos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Hidróxido de sódio (NaOH ACS, micropérolas, CINÉTICA); ácido clorídrico (HCl ACS, Dinâmica); ácido acético glacial (CH₃COOH, pureza >95%, BIOTEC); acetato de sódio (CH₃COONa•3H₂O cristal, pureza >95%, Dinâmica); ureia (CH₄N₂O, CINÉTICA); trimetafosfato trissódico (pureza >95%, Sigma-Aldrich); ágar-agar (comprado no comércio local); celulose do algodão (comprado no comércio local, pureza > 95%, APOLO); tetraborato de sódio decahidratado (Na₂[B₄O₅(OH)₄]·10H₂O ACS, Dinâmica).

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Redução da Massa Molar da Celulose do Algodão

Para o processo de redução da massa molar da celulose do algodão foram realizados quatro procedimentos separadamente (Figura 10):

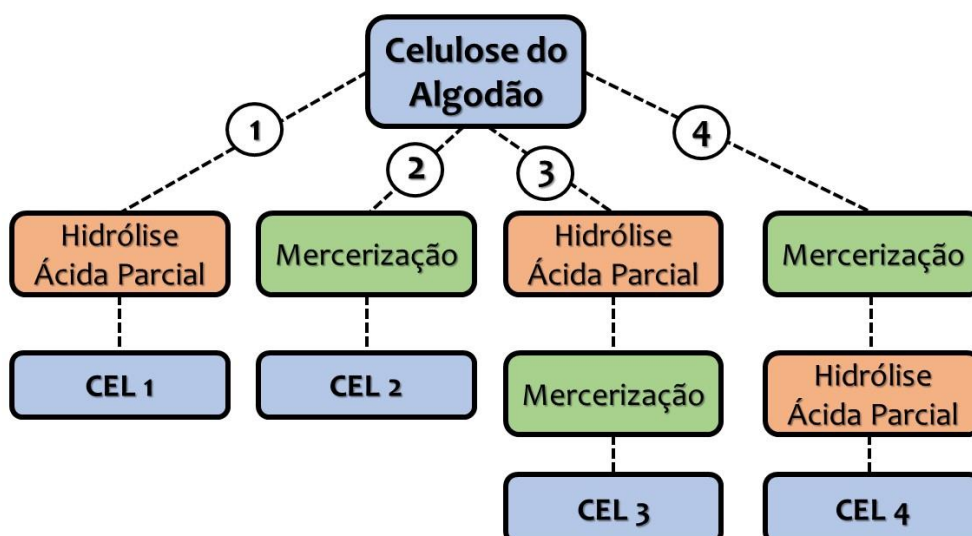
(1) Hidrólise ácida parcial (adaptado de TAIPINA, 2012): Foi preparado 1 L de solução de ácido clorídrico 2,5 M e pesado 4 g de celulose do algodão em um béquer de 1 L. Adicionou-se 200 mL de ácido clorídrico 2,5 M sob o algodão e o béquer foi colocado sob um agitador magnético onde permaneceu por 1 h sob agitação constante de 60 RPM e temperatura de 80°C. Em seguida a amostra foi retirada, filtrada à vácuo e lavada com água destilada até pH aproximadamente 7. As amostras obtidas a partir do procedimento 1 foram denominadas **CEL1**.

(2) Mercerização alcalina (MORGADO, 2009): Foi preparado 1 L de uma solução de NaOH 20% (m/m) e pesado 4 g de celulose do algodão em um béquer de 1 L. Inseriu-se 200 mL da solução de NaOH 20% sob o béquer e este foi submetido a agitação magnética constante de 60 RPM à 0°C por 1 h. A amostra foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada até pH aproximadamente 7. As amostras obtidas a partir do procedimento 2 foram denominadas **CEL2**.

(3) Hidrólise ácida parcial/Mercerização alcalina: Foi feito a hidrólise ácida da celulose do algodão utilizando HCl 2,5 M (procedimento (1)). Após a etapa de secagem, 4 g de celulose hidrolisada foram submetidas à mercerização alcalina utilizando NaOH 20% (procedimento (2)). As amostras obtidas a partir do procedimento 3 foram denominadas **CEL3**.

(4) Mercerização alcalina/Hidrólise ácida parcial: Foi feito a mercerização da celulose do algodão utilizando NaOH 20% (procedimento (2)). Após a etapa de secagem, 4 g de celulose mercerizada foram submetidas à hidrólise ácida utilizando HCl 2,5 M (procedimento (1)). As amostras obtidas a partir do procedimento 4 foram denominadas **CEL4**.

Figura 10 – Fluxograma do processo de obtenção das amostras de celulose tratadas.



4.2.2. Dissolução da Celulose

Foi pesado 1 g de celulose em um béquer e adicionado 25 mL do solvente NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%). A amostra foi então colocada sob um agitador magnético à 60 RPM onde permaneceu por 30 minutos com o auxílio de um banho de gelo. A amostra foi então conduzida até o congelador à 0°C onde permaneceu por 20 h. Passado o tempo, a amostra foi retirada do congelador e colocada sob agitação magnética por 1 h à temperatura ambiente e em seguida submetida à centrifugação de 3200 RPM por 50 minutos. Por fim o sobrenadante foi coletado para produção dos filmes e o precipitado descartado.

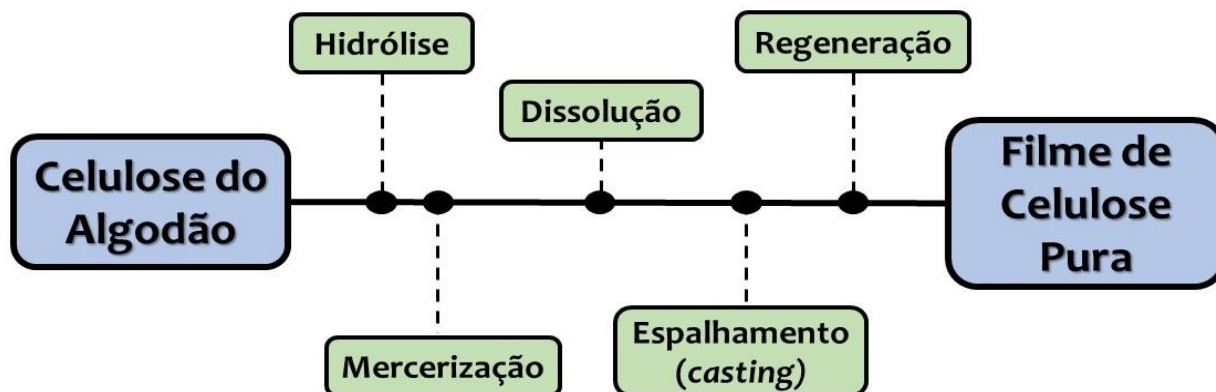
4.2.3. Dissolução do Ágar

Foi pesado 1 g de ágar em um béquer e adicionado 40 mL de água destilada. O béquer foi colocado sob um agitador magnético à 60 RPM onde permaneceu por 1 h à 80°C. Em seguida a solução foi centrifugada à 3200 RPM por 50 minutos, o sobrenadante foi coletado e o precipitado descartado.

4.2.4. Preparo dos Filmes de Celulose e Celulose/Ágar

(a) Celulose Pura (CEL): O sobrenadante coletado (seção 4.2.2) foi transferido para um béquer, adicionou-se 10 gotas de glicerol e a amostra permaneceu sob agitação magnética por 20 minutos. Passado o tempo, a solução foi transferida para duas placas de petri e estas foram conduzidas à estufa 40°C por 5 h até que a solução apresentasse aspecto seco. As amostras foram retiradas da estufa e regeneradas com uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (5/5) (%) seguida de lavagens sucessivas com água destilada até pH aproximadamente 7. Os filmes de celulose regenerada foram secos à 40°C por 72 h. A Figura 11 apresenta o fluxograma para obtenção do filme de celulose pura.

Figura 11 – Fluxograma do processo para obtenção dos filmes de celulose.



(b) Celulose reticulada com tetraborato de sódio (bórax) (CEL-B): O filme de celulose regenerado e neutralizado foi imerso em uma solução de bórax 2% para processo de reticulação onde permaneceu por 2 h à temperatura ambiente. Após o procedimento, foi feito lavagens sucessivas com água destilada até pH aproximadamente 7. As amostras foram conduzidas novamente à estufa 40°C por 72 h para secagem completa.

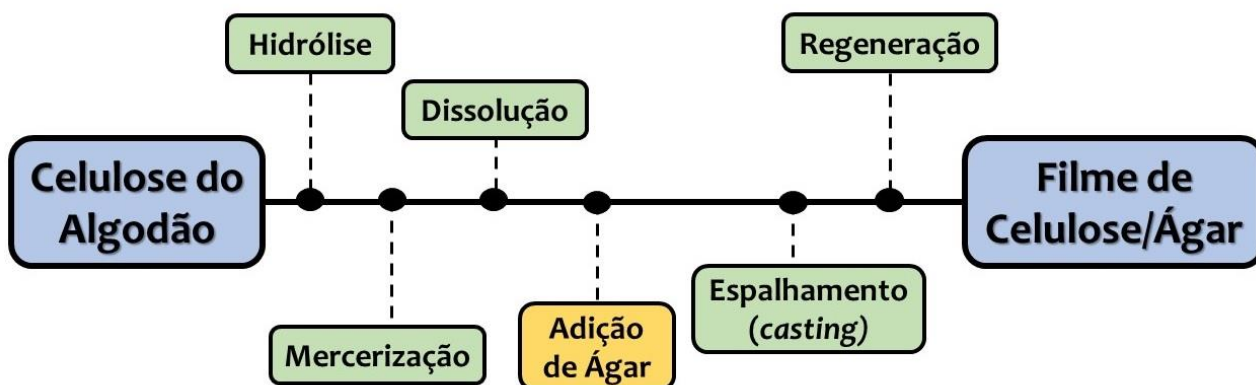
(c) Celulose reticulado com trimetafosfato trissódico (CEL-STMP): Para a obtenção dos filmes de celulose reticulados com trimetafosfato trissódico (STMP), primeiramente foi adicionado 0,03 g de sulfato de sódio ao sobrenadante coletado (seção 4.2.2) e a solução permaneceu sob agitação magnética à 60 RPM por 10 minutos. Em seguida foi adicionado STMP em quantidade equivalente a 10% da massa total de polímeros presentes em solução e a amostra foi submetida novamente à agitação magnética de 60 RPM por 1 h à 40°C. Por fim a amostra foi transferida para duas placas de petri e prosseguiu-se com a obtenção do filme a partir do mesmo procedimento descrito no item (a).

(d) Celulose/Ágar (CEL/AG): foram dissolvidos 1 g de celulose hidrolisada e mercerizada (seção 4.2.2) e 1 g de ágar (seção 4.2.3). Após os procedimentos, adicionou-se ágar em quantidade equivalente a 10% (m/m) da massa total da solução de celulose e a mistura foi submetida a agitação magnética de 60 RPM por 20 minutos para homogeneização. Em seguida prosseguiu-se com a obtenção do filme a partir do

mesmo procedimento descrito no item (a). A Figura 12 descreve o procedimento para obtenção dos filmes de celulose/ágar.

(e) Celulose/Ágar reticulados com bórax (CEL/AG-B): O filme de celulose/ágar regenerado e seco (item (d)) foi imerso em uma solução de bórax 2% seguindo o mesmo procedimento descrito no item (b).

Figura 12 – Fluxograma do processo para obtenção dos filmes de celulose/ágar.



4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1. Celulose do Algodão

Difração de Raios-X: A análise foi realizada em um difratômetro de raios-X (PANanalytical, X'Pert PRO), detector monocromador de xenônio, ângulo de 2-60°, passo angular de 0,05° e passo tempo de 2 segundos, pertencente ao Laboratório de Análises de Raios-X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

O índice de cristalinidade (IC) de uma amostra pode ser obtido a partir de um modelo matemático que utiliza de dados apresentados no difratograma de raios-X de uma determinada amostra para quantificar o teor de cristalinidade (%) da mesma. Este modelo é apresentado na Equação 1:

$$IC = ((I_{002} - I_{am})/I_{002}) * 100 \text{ (Eq. 1)}$$

Onde I_{002} = sinal referente ao halo cristalino (próximo à região de $22,3 \text{ } 2\theta$); e I_{am} = sinal referente ao halo amorfo (próximo à região de $18,3 \text{ } 2\theta$).

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR): As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21; faixa espectral de 1.280-28.570 nm e laser de He-Ne com sistema óptico composto por feixe único pertencente ao Laboratório de Espectroscopia (LABSPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Massa Molar Viscosimétrica (MMv) e Grau de Polimerização (GP): A determinação da massa molar viscosimétrica média foi feita seguindo o procedimento descrito na norma ABNT NBR 7730 para determinação de viscosidade de amostras de celulose. Foram pesados 0,25 g de cada amostra de celulose: (1) hidrolisada; (2) mercerizada; (3) hidrolisada e mercerizada; (4) mercerizada e hidrolisada. Após pesagem, as amostras foram levadas para estufa a 105°C por 1 h para secagem. Em seguida foi adicionado 25 mL de cuproetilenodiamina e 25 mL de água deionizada e a amostra permaneceu sob agitação magnética por 1 h. Por fim foram conduzidas à uma sala de temperatura próxima à 25°C . Em seguida, realizou-se as medidas com o auxílio de um viscosímetro capilar de Ostwald (Paragon Scientific: CFR05NC) onde cada amostra foi medida cinco vezes. Uma quantidade da amostra dissolvida foi inserida no viscosímetro e seu tempo de escoamento entre um menisco e o outro foi anotado. Feito isso, utilizou-se de modelos matemáticos para calcular as viscosidades relativa e específica a partir do tempo de escoamento das amostras dissolvidas e do solvente puro (Equação 2):

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \text{ (Eq. 2)}$$

Onde η_r = viscosidade relativa; t = tempo de escoamento da amostra dissolvida; t_0 = tempo de escoamento do solvente puro.

A partir do valor obtido da viscosidade relativa (η_r) é possível calcular a viscosidade específica (η_{sp}) através da Equação 3:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \text{ (Eq. 3)}$$

Para calcular a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi utilizado o método do ponto único, segundo a Equação 4 (SOLOMON e CIUTA, 1962):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2} (\eta_{sp} - \ln \eta_r)}{C} \text{ (Eq. 4)}$$

Onde C é uma constante adimensional com valor de 0,005.

A viscosidade intrínseca está diretamente relacionada ao grau de polimerização (GP) do material pela Equação 5:

$$GP^{0.905} = 0.75 x [\eta] \text{ (Eq. 5)}$$

Por fim, considerando a massa molar da unidade glicosídica (162 g/mol), a massa molar viscosimétrica da celulose de acordo com a Equação 6:

$$MM_v = GP \times 162 \text{ (Eq. 6)}$$

Solubilidade: Em um béquer foi pesado 1 g de celulose do algodão e em seguida adicionado 25 mL de solvente NaOH/Ureia (7/12) (%) pré-resfriado a -12°C. A solução foi então colocada sob um agitador magnético onde permaneceu sob agitação de 60 RPM por 30 minutos mantendo temperatura próxima a 0°C utilizando banho de gelo. Após a agitação deixou-se a solução no congelador a 0°C por 20 h. Passado o tempo, a solução foi retirada do congelador e submetida a agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente. Em seguida a solução foi centrifugada a 3200 RPM por 50 minutos. Verteu-se o sobrenadante em uma placa de petri deixando-o secar em estufa a 40°C por 5 h sendo então regenerado e neutralizado (seção 4.2.4). A amostra foi novamente conduzida a estufa 40°C por 72 h para secagem completa sua massa anotada. A solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$\% \text{ Solubilidade} = \frac{M_i - M_f}{M_f} \times 100 \text{ (Eq. 7)}$$

4.3.2. Filmes

Análise Subjetiva: Durante o processo de produção dos filmes pelo método de casting foi realizada uma análise qualitativa dos materiais obtidos, na qual observou-se a homogeneidade da superfície, capacidade de manuseio e sua integridade física durante a etapa de secagem. Nesta análise, os filmes que não se romperam ou não apresentaram rachaduras foram considerados adequados para o uso e prosseguiram para as análises subsequentes.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A morfologia dos materiais foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no microscópio FEI modelo Quanta 200 do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina. Cada amostra foi coberta por uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 15 Kv.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR): As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21; faixa espectral de 1.280-28.570 nm e laser de He-Ne com sistema óptico composto por feixe único pertencente ao Laboratório de Espectroscopia (LABSPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Solubilidade: A análise da solubilidade dos filmes foi realizada em triplicata para todas as formulações, onde foram utilizados filmes de celulose e celulose/água secos por 12 h. Foram cortadas amostras de tamanho 1,5 cm X 1,5 cm e estas foram secas na estufa a 40°C por 72 h e tiveram sua massa anotada (m_i). Em seguida, as amostras foram imersas em diferentes erlenmeyers contendo 50 mL de água destilada à temperatura de 25°C. Após 24 h, as amostras foram retiradas da água e secas na estufa a 40°C por 72 h e tiveram sua massa anotada (m_f). A solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 7.

Intumescimento: Este ensaio foi realizado em triplicata para todas as formulações. Foram cortadas amostras de 1,5 cm X 1,5 cm para cada composição e estas foram secas em estufa à 40°C durante 72 h, anotou-se a massa seca. Em seguida 3 amostras foram imersas em diferentes erlenmeyers contendo 50 mL de água destilada por 1 h e outras 3 amostras por 24 h. Feito isto, as amostras foram removidas e colocadas sob folhas de papel toalha por 1 minuto a fim de remover o excesso de água da superfície dos filmes. Cada amostra foi pesada novamente para calcular a quantidade de água absorvida pelos filmes durante o período de análise.

Por fim calculou-se o índice de intumescimento (SW) relacionando a massa de água absorvida pela amostra e a quantidade inicial de sólido seco (Equação 8):

$$SW = \frac{\text{massa de água absorvida}}{\text{massa de sólidos iniciais}} \times 100 \text{ (Eq. 8)}$$

Teor de Umidade: Foram realizados ensaios em triplicata utilizando amostras de 1,5 cm X 1,5 cm para cada formulação. Anotou-se inicialmente a massa das amostras e então elas foram secas em estufa a 40°C durante 72 h, onde a massa das amostras foi verificada em diferentes períodos durante o processo de secagem. Calculou-se então o teor de massa úmida (TU) em relação à quantidade de massa seca (Equação 9):

$$TU = \frac{\text{teor de massa úmida}}{\text{teor de massa seca}} \text{ (Eq. 9)}$$

Teste de Reidratação: Para o teste de reidratação foram produzidos filmes a partir de 15 mL da solução de cada formulação pré-estabelecida. Os filmes secos a 40°C por 72 h foram pesados (M_s) e imersos em água destilada a temperatura ambiente por diferentes tempos. Ao final de cada tempo, os filmes foram retirados e seco superficialmente com papel e pesados novamente (M_u). Por fim calculou-se a quantidade de água absorvida pelos filmes em função de diferentes tempos a partir da Equação 10:

$$\text{Água Absorvida (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \text{ (Eq. 10)}$$

Cinética de Sorção: As curvas de cinéticas de sorção em diferentes umidades relativas (Tabela 5) foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade (%) *versus* o tempo de armazenamento (t), com o auxílio do modelo de Peleg (1988) (Equação 11) (MALI et al., 2005) para o ajuste dos dados:

$$M_{(t)} = M_0 + \left\{ \frac{t}{K_1 + K_2 t} \right\} \text{ (Eq. 11)}$$

Onde $M_{(t)}$ é a umidade em diferentes tempos; M_0 é o teor de umidade inicial; t é o tempo medido em horas; k_1 é a constante de velocidade de Peleg; e k_2 é a constante de capacidade de Peleg (g sólidos/g de água) (PELEG, 1988).

Tabela 5 – Umidades relativas obtidas através de soluções salinas saturadas à 25°C.

Soluções Salinas	UR (%) à 25 °C
Hidróxido de sódio (NaOH)	7
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	33
Nitrato de Magnésio (Mg[NO ₃] ₂ .6H ₂ O)	53
Cloreto de Sódio (NaCl)	75
Cloreto de Potássio (KCl)	84

Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA): Este ensaio foi realizado em triplicata. Foram cortadas amostras circulares com 2 cm de diâmetro. As amostras foram presas em celas metálicas contendo CaCl₂ em quantidades suficientes e então colocadas no dessecador previamente saturado, 24 horas antes, com água destilada. A massa das amostras foi anotada em intervalos de 1 hora durante 8 horas e 24 horas depois do início do teste. A taxa de PVA foi calculada a partir da Equação 12:

$$PVA = \frac{g \times 24}{t \times a} \text{ (Eq. 12)}$$

Sendo “g” a massa de água da amostra; “t” o tempo em horas no qual foi realizada a leitura; e “a” a área do filme (MARTINS, PEREIRA e JÚNIOR, 2017)(MARTINS, PEREIRA e JÚNIOR, 2017).

Capacidade de Movimentação de Fluidos (CMF): Para realização da análise da capacidade de movimentação de fluidos foi adaptado o método utilizado por Thomas, Hughes e Fram (2005). O ensaio foi realizado em triplicata para todas as amostras produzidas. Para obtenção das amostras os filmes foram recortados em pedaços de 2 cm de diâmetro e inseridos em 15 celas metálicas diferentes. Anotou-se a massa inicial (M_i). Em seguida foi inserido 20 mL de uma solução salina contendo 0,142 mols/L de cloreto de sódio e 0,0025 mols/L de cloreto de cálcio (concentração média encontrada no fluido de exsudato de feridas) em cada uma das celas metálicas. Em seguida as celas metálicas foram colocadas em posição invertida, a fim de manter o contato entre a solução salina e as amostras dentro de um dessecador contendo sílica (micropérolas) previamente seca, onde permaneceram por 24 h à temperatura ambiente. Após 24 h as amostras foram retiradas do dessecador, a solução remanescente foi retirada das celas metálicas e as amostras pesadas novamente (M_f) (THOMAS, HUGHES E FRAM, 2005). A taxa de permeação ao vapor úmido (TPVU), capacidade de absorção (CA) e capacidade de movimentação de fluidos (CMF) foram calculadas de acordo com as Equações 15, 16 e 17, respectivamente (MARTINS, PEREIRA e JÚNIOR, 2017):

$$TPVU = \frac{x - y}{t. \text{área}} \text{ (Eq. 15)}$$

$$CA = \frac{b - a}{t. \text{área}} \text{ (Eq. 16)}$$

$$CMF = CA + TPVU \text{ (Eq. 17)}$$

Sendo “x” a massa final do conjunto por completo; “y” a massa inicial do conjunto por completo; e “t” o tempo; “b” é a massa inicial do filme; “a” a massa final do filme.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE DO ALGODÃO

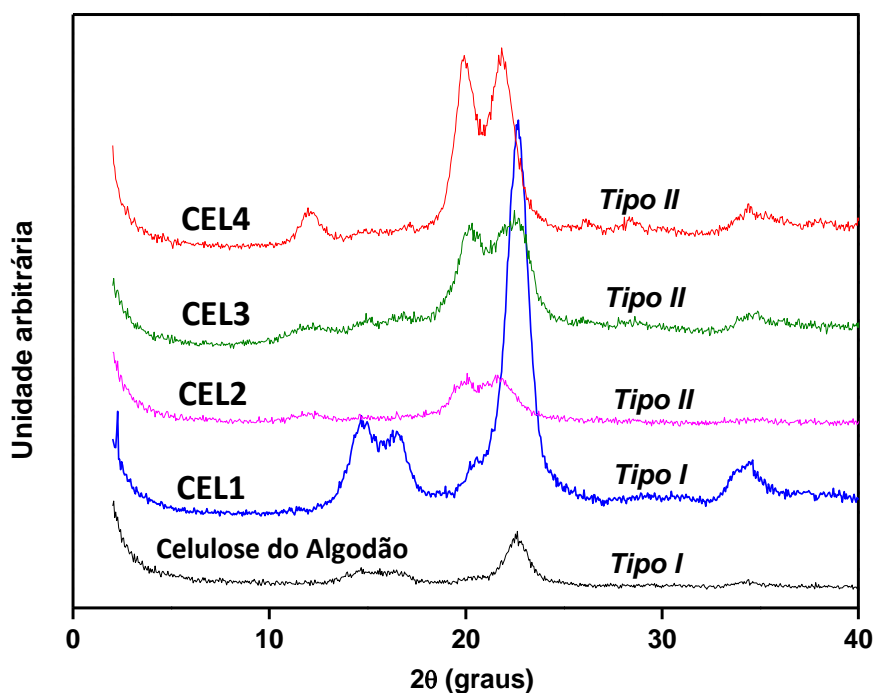
A celulose do algodão foi submetida a quatro tratamentos diferentes para redução da massa molar: (1) hidrólise, (2) mercerização, (3) hidrólise seguida de mercerização, e (4) mercerização seguida de hidrólise; Após a redução da massa molar as amostras foram analisadas com relação à cristalinidade por DRX, FTIR, viscosidade capilar e solubilidade no solvente NaOH/Ureia.

5.1.1. Difração de Raios-X

A Figura 13 apresenta o difratograma de raios-X obtido a partir das amostras celulose do algodão pura e tratadas. Pode-se observar no gráfico que a amostra de celulose do algodão pura apresenta picos referentes ao halo amorfo e cristalino da molécula situados entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$. Estes picos são característicos de celulose do tipo I onde neste tipo enquadram-se as celuloses que apresentam maior parcela cristalina em sua estrutura (LENGOWSKI et al., 2012).

No difratograma de raios-X da amostra CEL1 foi possível observar um aumento na intensidade do pico situado na região entre $21^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ e uma maior distinção entre os picos situados na região próxima de $12^\circ \leq 2\theta \leq 16^\circ$. Uma possível hipótese para este fato se dá em consequência da temperatura, concentração do ácido e tempo de tratamento, que mostraram-se capazes de enfraquecer as ligações inter e intramoleculares presentes na matriz polimérica da celulose e reduzir seu índice de cristalinidade. A partir da amostra CEL2 verifica-se que após o tratamento alcalino houve a mudança de estrutura da celulose de tipo I para tipo II, uma estrutura característica de menor cristalinidade.

Figura 13 – Difratoograma de Raios-X obtidos das amostras de celulose do algodão; (CEL1) hidrolisada com HCl 2,5 M à 80°C; (CEL2) mercerizada com NaOH 20% a 0°C; (CEL3) hidrolisada e mercerizada; e (CEL4) mercerizada e hidrolisada.



No gráfico observa-se um deslocamento dos picos para regiões de menor 2θ quando comparados às amostras de celulose pura, onde passaram a situar-se nas regiões próximas de $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ e dois picos em $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$, indicando uma diminuição na cristalinidade da amostra, característica de celulose do tipo II (LENGOWSKI et al., 2012). Este fenômeno foi observado possivelmente em consequência das modificações na estrutura da celulose causadas pelo enfraquecimento das ligações inter e intramoleculares após o tratamento com alta concentração de NaOH à 0°C.

A amostra CEL3 foi hidrolisada e mercerizada e a amostra CEL4 foi mercerizada e hidrolisada com o intuito de verificar a influência da ordem em que são feitos os tratamentos. Com os difratogramas de raios-X apresentados, pode-se observar que a ordem em que os tratamentos são feitos influenciam na estrutura e cristalinidade da amostra, onde cada amostra avaliada apresenta algumas particularidades como a intensidade dos picos nas mesmas regiões e o surgimento

de um pico situado na região de $11 \leq 2\theta \leq 14$ da amostra CEL4. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos a partir do cálculo do índice de cristalinidade (Equação 1) das amostras avaliadas e rendimentos dos processos.

Tabela 6 – Resultados obtidos a partir do cálculo do índice de cristalinidade das amostras de celulose e rendimentos dos processos utilizados para redução da massa molar.

Amostra	Índice de Cristalinidade (IC) (%)	Rendimento (%)
Celulose do Algodão	89	-
CEL1	94	84
CEL2	74	97
CEL3	76	57
CEL4	86	68

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que a celulose hidrolisada com HCl 2,5 M (CEL1) teve um aumento de 5% em seu índice de cristalinidade. Isso pode ter ocorrido pois, durante o processo de hidrólise ácida parcial, a solução do ácido atua preferencialmente por entre as regiões amorfas da estrutura da celulose para redução da sua massa molar, onde as regiões cristalinas permanecem praticamente inalteradas, fazendo com que a molécula apresente maior índice de cristalinidade em função da maior parcela de regiões cristalinas remanescentes. Valores semelhantes na variação do índice de cristalinidade de amostras de celulose em função da hidrólise ácida foram relatadas na literatura (TAIPINA, 2012).

Ao mesmo tempo, observa-se que a celulose mercerizada com NaOH 20% CEL2 apresenta o menor índice de cristalinidade dentre os métodos avaliados, reduzindo o valor em 15% quando comparado à celulose do algodão não tratada. Valores semelhantes na redução do índice de cristalinidade em função da mercerização alcalina também foram verificados por outros pesquisadores (VERT et al., 2014; FIDALE et al., 2002). Isso se deve ao fato de que a principal alteração

observada após processo de mercerização é a mudança de estrutura da celulose de tipo I para tipo II, um processo irreversível que resulta numa molécula de estrutura molecular de menor cristalinidade (KROON-BATENBURG e KROON, 1997).

Todavia, a partir do índice de cristalinidade apresentado pela amostra CEL3 foi possível observar que hidrolisar e em seguida mercerizar a celulose do algodão reduz o índice de cristalinidade em 13% quando comparado a mercerizar e em seguida hidrolisar o material (CEL4), que apresentou uma redução de apenas 8% no índice de cristalinidade do material puro. Propõe-se que iniciar o tratamento da celulose do algodão com a hidrólise ácida faz que as ligações inter e intramoleculares presentes ao longo da estrutura da celulose sejam enfraquecidas permitindo que o solvente do tratamento seguinte (mercerização) penetre com maior facilidade por entre as moléculas do polímero, removendo principalmente as regiões amorfas residuais presentes devido ao processo anterior (TAIPINA, 2012). Os resultados obtidos a partir do índice de cristalinidade apresentados na Tabela 6 sustentam esta hipótese.

Sendo assim, observa-se que, ao iniciar o tratamento da celulose com a hidrólise ácida, a parcela de regiões amorfas do material é reduzida, fazendo com que as regiões cristalinas fiquem mais expostas, permitindo com que a solução de NaOH do tratamento seguinte (mercerização alcalina) seja capaz de atuar por entre as regiões cristalinas e causar a degradação das ligações glicosídicas das cadeias do polímero, reduzindo sua massa molar e cristalinidade (MORGADO, 2009). Por outro lado, ao iniciar o tratamento da celulose com a mercerização alcalina, o reagente atua inicialmente causando o intumescimento das fibras e mudando sua estrutura cristalina de tipo I para tipo II, seguida de uma degradação parcial das cadeias de celulose. A hidrólise ácida parcial ocorre preferencialmente sob a parcela de regiões amorfas do material, fazendo com que a molécula volte a apresentar uma maior proporção de regiões cristalinas e conseqüentemente apresente um valor ligeiramente maior no índice de cristalinidade.

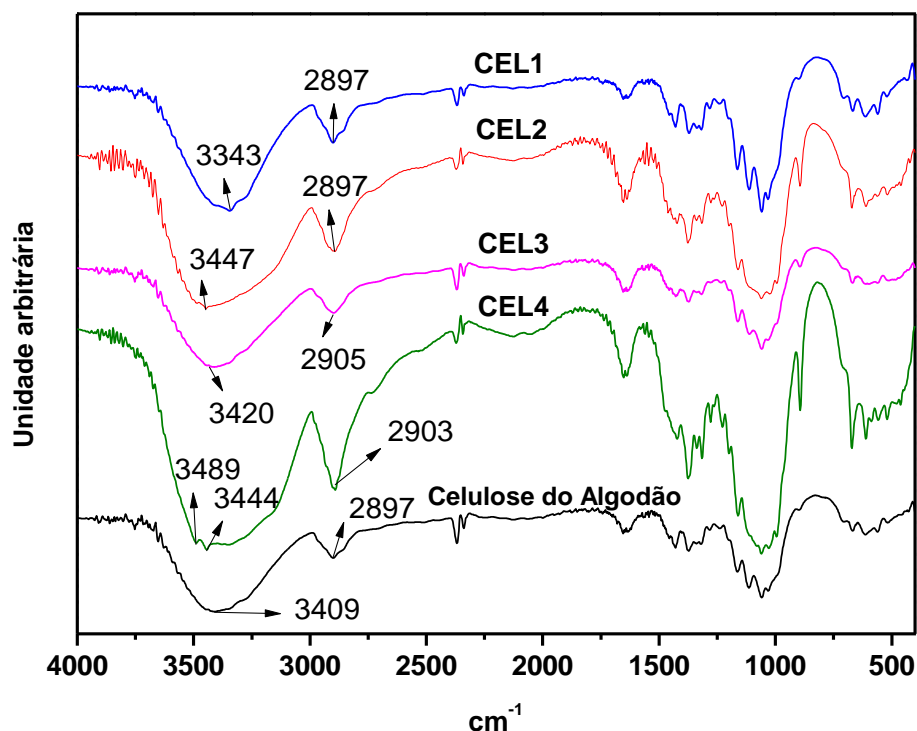
5.1.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada com o objetivo de verificar possíveis alterações na cristalinidade da estrutura molecular da celulose tratada por diferentes métodos. Uma vez que o grau de ordenação da celulose é alterado, espera-se que o espectro resultante também seja alterado através do surgimento ou desaparecimento de bandas características da celulose e ao aumento ou diminuição da intensidade destas bandas.

De acordo com a Figura 14, foi possível observar através do espectro obtido a partir da amostra CEL1 um deslocamento da banda situada entre as regiões de 3600-3100 cm^{-1} , referentes ao estiramento vibracional –OH, para valores mais baixos de número de onda quando comparado ao espectro apresentado pela celulose do algodão pura. De acordo com Ciolacu et al. (2011), a banda situada entre 3600-3100 cm^{-1} diz respeito às ligações de hidrogênio existentes entre as hidroxilas das moléculas de celulose e, qualquer alteração na banda desta região indicaria uma possível mudança (enfraquecimento ou enrijecimento) na estrutura cristalina do material, mais especificamente, o deslocamento para valores mais baixos de número de onda é verificado caso ocorra um aumento no índice de cristalinidade do material, o que confirma o aumento no valor de IC da amostra CEL1. Por outro lado, observa-se o contrário em caso de amostras que apresentem menor cristalinidade quando comparado ao material puro. De acordo com os espectros obtidos a partir das amostras CEL2, CEL3 e CEL4, observa-se o deslocamento da banda referente ao estiramento vibracional –OH para regiões de maior comprimento de onda, indicando que houve uma redução da cristalinidade do material em função dos métodos utilizados para tratamento da celulose (CIOLACU, CIOLACU e POPA, 2011).

Além destas alterações, observa-se uma redução na intensidade na banda situada em 1430 cm^{-1} caso haja diminuição na cristalinidade da molécula de celulose. Ao mesmo tempo, o contrário pode ser observado a partir dos espectros apresentados pelas amostras CEL2, CEL3 e CEL4, na qual houve uma diminuição da intensidade na banda, sugerindo uma diminuição do índice de cristalinidade destes materiais (CIOLACU, CIOLACU e POPA, 2011). As análises de FTIR corroboram com os dados obtidos do cálculo do índice de cristalinidade por difração de raios-X apresentados na Tabela 6.

Figura 14 – Espectros de infravermelho obtido das amostras de celulose do algodão; (CEL1) hidrolisada com HCl 2,5 M à 80°C; (CEL2) mercerizada com NaOH 20% a 0°C; (CEL3) hidrolisada e mercerizada; e (CEL4) mercerizada e hidrolisada.



5.1.3. Massa Molar Viscosimétrica Média e Solubilidade

Visto que a celulose apresenta teor de solubilidade em água próximo de 0%, a busca por estratégias e métodos que possam facilitar a dissolução deste material em meios aquosos tem se tornado um assunto bastante discutido entre pesquisadores da área (MEDRONHO e LINDMAN, 2014).

Trygg e Fardim (2011) demonstraram que o sistema de solvente NaOH/Ureia/ H_2O não é capaz de dissolver completamente o amido nativo (molécula semelhante à celulose), sendo necessário realizar tratamentos que causem o rompimento das fibras do polímero, para que o solvente possa penetrar por entre as moléculas de amido, aumentando a distância entre elas e resultando num material de maior solubilidade.

Neste trabalho as quatro amostras de celulose obtidas (CEL1, CEL2, CEL3 e CEL4) foram avaliadas com relação a massa molar por viscosimetria capilar e solubilidade no solvente NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, foi possível observar que a hidrólise ácida com HCl 2,5 M (CEL1) foi capaz de reduzir consideravelmente a massa molar da celulose do algodão, resultando num material de baixo teor de solubilidade. Isso se deve ao fato de que a hidrólise ácida atua preferencialmente sob as regiões amorfas da estrutura molecular da celulose. Conseqüentemente, apesar de reduzir sua massa molar, o tratamento leva a um aumento no índice de cristalinidade do material em função da presença de uma maior parcela de regiões cristalinas que permanecem inalteradas na cadeia polimérica, fenômeno que influencia diretamente no teor de solubilidade do material.

Como demonstrado por pesquisadores, o tratamento alcalino causa uma degradação parcial das ligações glicosídicas da cadeia de celulose, diminuindo assim sua massa molar. Entretanto, para uma macromolécula, esta variação de massa molar não influencia em extensão significativa as propriedades físico-químicas da molécula assim como na sua solubilidade (LINDMAN, KARLSTROM e STIGSSON 2010). Taipina (2012) verificou as alterações na estrutura molecular da celulose de diferentes fontes após submetê-las à mercerização alcalina com NaOH 10% e hidrólise ácida com HCl 4 M. Neste estudo, foi possível observar que durante o processo de hidrólise ácida, as regiões amorfas da molécula de celulose não são totalmente hidrolisadas e que o tratamento básico remove preferencialmente as parcelas de hemicelulose e/ou lignina presente no material, visto a baixa reatividade das ligações glicosídicas da celulose em condições de alcalinidade elevada. Entretanto, realizar o tratamento com uma base de alta concentração (> 10%) permite transformar a celulose de tipo I em tipo II, independente da associação de elevadas temperaturas, como observado a partir do difratograma de raios-X (Figura 13) apresentado pelas amostras de celulose tratadas. Isso acontece, pois os íons sódio provenientes do NaOH são capazes de interagir com a lignina e as hemiceluloses, reduzindo a intensidade das ligações de hidrogênio existentes na estrutura do polímero (TAIPINA, 2012).

O tratamento utilizado para a amostra CEL2 resultou em um material com teor solubilidade próximo de 0% e baixíssima eficiência para redução da massa molar. Por

outro lado, a mesma amostra apresentou o menor índice de cristalinidade (Tabela 6) dentre os métodos avaliados. Sendo assim, sugere-se que a mercerização alcalina com NaOH 20% é um método capaz apenas de enfraquecer as ligações inter e intramoleculares presentes ao longo da cadeia polimérica da celulose, causando menor ordenação da estrutura cristalina da molécula sem afetar consideravelmente sua massa molar e solubilidade em meios aquosos.

Tabela 7 – Valores obtidos a partir dos cálculos de massa molar viscosimétrica média, solubilidade e grau de polimerização das amostras de celulose do algodão pura e tratadas.

Amostra	MM_v (g/mol) (x1000)	Solubilidade (%)	Grau de Polimerização (GP)
Celulose do Algodão	242	-	1498
CEL1	14	40	88
CEL2	241	1.2	1485
CEL3	22	69	135
CEL4	10	57	66

O tratamento realizado na amostra CEL4 apresentou o maior índice de redução de massa molar, tendo reduzido a massa molar do material em aproximadamente 95% e índice de solubilidade próximo a 60%. Por outro lado, a amostra CEL3 apresentou o maior teor de solubilidade dentre os métodos avaliados e uma redução de aproximadamente 91% na massa molar do material. Sendo assim, propõe-se que a ordem com que se realiza os tratamentos da celulose do algodão influencia na redução de massa molar e solubilidade do material.

Por fim, optou-se por utilizar o procedimento da amostra CEL3 para redução da massa molar da celulose do algodão e produção dos filmes, pois este apresentou um material de maior solubilidade (Tabela 8).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.2.1. Análise Subjetiva

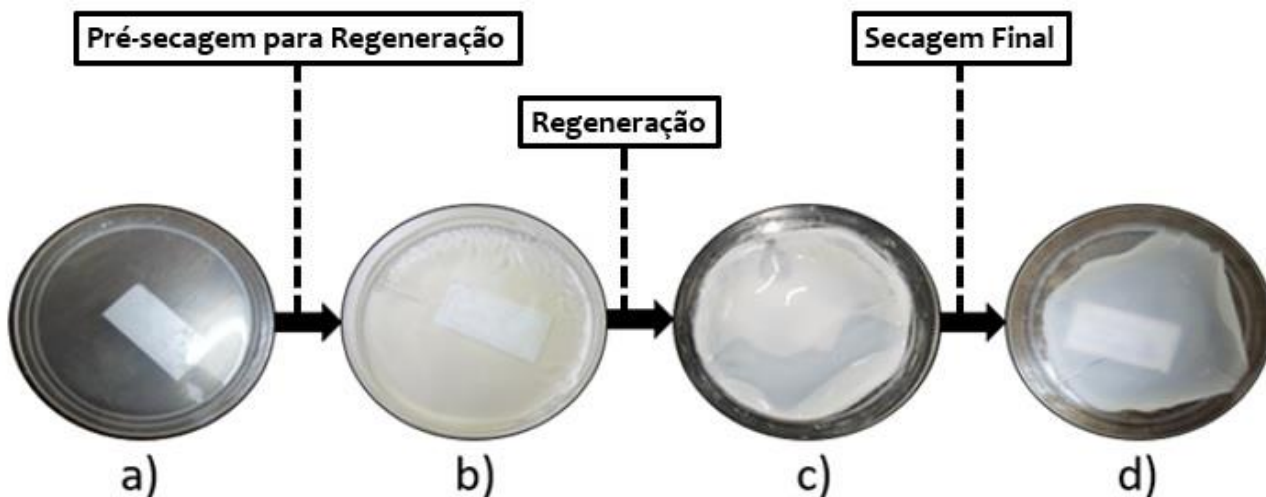
Filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulada com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulada com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG), celulose/ágar reticuladas com STMP 10% (CEL/AG-STMP) e celulose/ágar reticuladas com bórax 2% (CEL/AG-B) foram obtidos e avaliados qualitativamente.

Todos os filmes se apresentaram translúcidos quando úmidos ou secos (Figura 15).

Os filmes de CEL obtidos apresentaram boa integridade física durante o processo de secagem, não apresentando rachaduras ou rompimentos em sua superfície. Depois de totalmente secos mostraram-se rígidos e manuseáveis e após reidratação se tornam flexíveis novamente. Ao mesmo tempo, os filmes de CEL-STMP e CEL-B também apresentaram boa integridade física durante o processo de secagem, entretanto, apresenta uma superfície não-uniforme e de coloração heterogênea. Após secos totalmente, os filmes de CEL-STMP e CEL-B mostram-se rígidos e manuseáveis, sendo necessário realizar a reidratação, assim como o filme de CEL, para que o material se torne flexível novamente.

Os filmes de CEL/AG e CEL/AG-B, por sua vez, se apresentaram mais frágeis logo após a etapa de regeneração, pois era possível romper facilmente sua superfície na tentativa de manuseá-los. Entretanto, após totalmente secos, os filmes passaram a apresentar uma superfície uniforme, homogênea e com maior flexibilidade quando comparado aos filmes CEL, CEL-B e CEL-STMP, sendo possível manuseá-los nestas condições sem causar o rompimento do material.

Figura 15 – Imagens fotografadas durante o processo de obtenção do filme da blenda de celulose/ágar onde: a) mistura da blenda em solução; b) solução da blenda com aspecto seco; c) filme formado após processo de regeneração; d) filme de celulose/ágar seco.



Em contrapartida, durante a produção do filme da blenda de celulose/ágar reticulado com trimetafosfato trissódico 10% foi verificado que este não apresenta boas propriedades para formação de filmes, resultando numa solução viscosa e dispersa. Sendo assim, o filme CEL/AG-STMP foi considerado inadequado para ser analisado pelos demais métodos.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas da fratura dos filmes produzidos e foram ampliadas 5000 vezes.

A partir das imagens obtidas (Figuras 16 e 17), não foi possível observar a presença de fibras de celulose em nenhuma das amostras em consequência do processo de regeneração na qual os materiais foram submetidos. A amostra CEL-STMP apresentou uma fratura de superfície com pouca formação de poros e aglomerados, sendo a superfície mais homogênea dentre os filmes de celulose avaliados. A fratura da amostra CEL-B mostra uma superfície bastante heterogênea, apresentando poros e aglomerados ao longo de toda sua matriz.

Por outro lado, a amostra CEL/AG-B, apesar da adição do tetraborato de sódio, apresentou uma superfície de fratura mais homogênea quando comparado a amostra CEL-B, sugerindo que a adição do ágar na obtenção do filme favorece a reticulação do material, resultando numa superfície mais homogênea com menor formação de poros e aglomerados. Ao mesmo tempo, verifica-se que a superfície de fratura da amostra CEL/AG se apresentou levemente mais homogênea do que a imagem obtida a partir do filme de celulose pura (CEL), apresentando menor quantidade de poros e aglomerados em sua matriz.

Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulada com STMP 10% (CEL-STMP), e celulose reticulada com bórax 2% (CEL-B).

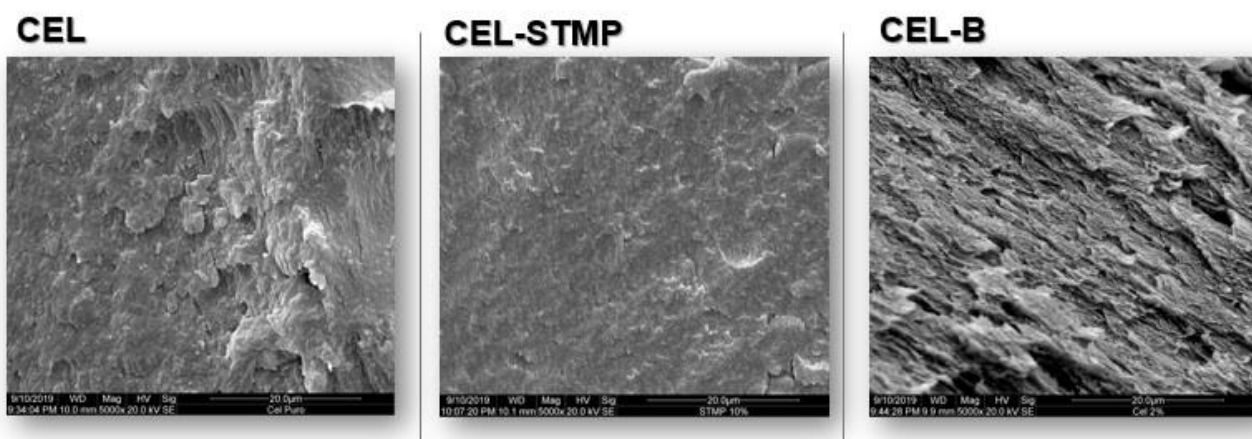
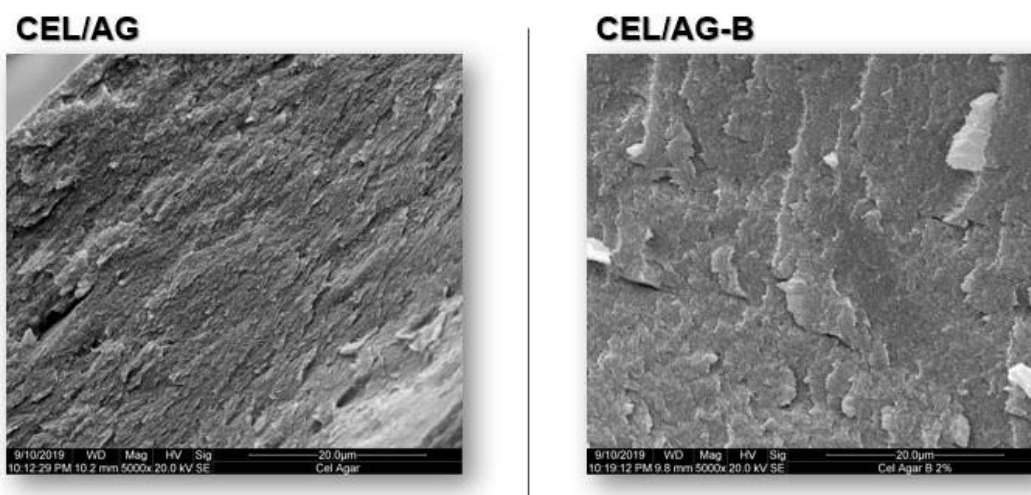


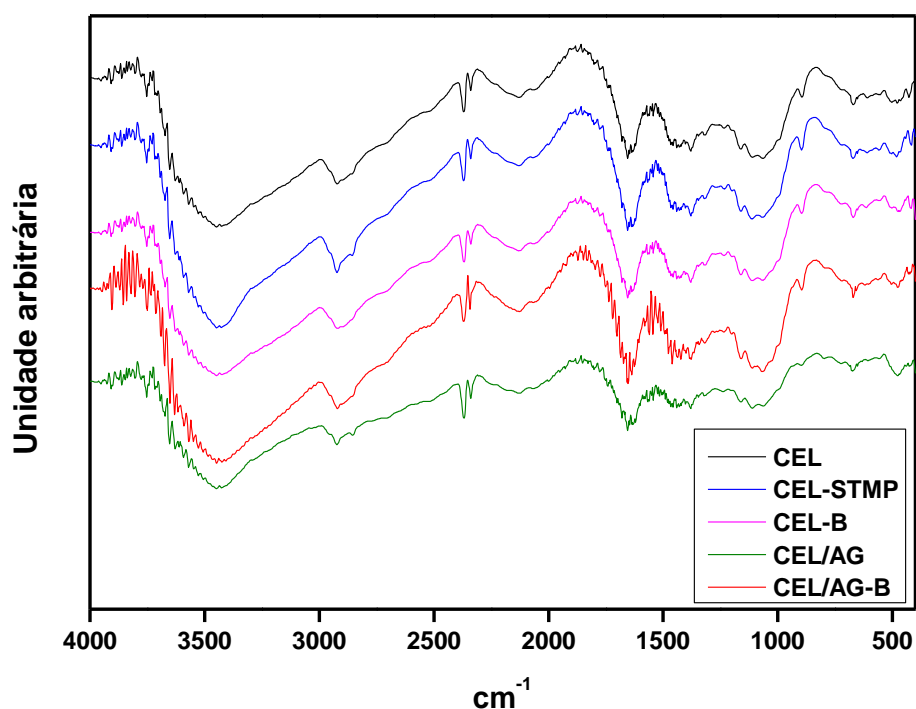
Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos filmes da blenda de celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B).



5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os grupos funcionais presentes nas amostras avaliadas foram identificados a partir de suas bandas específicas. A Figura 18 apresenta os espectros obtidos a partir dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulada com bórax 2% (CEL-B), celulose reticulada com STMP 10% (CEL-STMP) e das blendas de celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulada com bórax 2% (CEL/AG-B).

Figura 18 – Espectroscopia de infravermelho dos filmes produzidos.



Na figura, observa-se a presença de uma banda de grande intensidade situada na região entre 3675 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} no espectro de todas as amostras avaliadas, referente ao alongamento das ligações -OH dos grupos álcool presentes nas estruturas da celulose e do ágar. Além desta, verifica-se também uma banda de baixa intensidade situada na região entre 2971 cm^{-1} e 2835 cm^{-1} , referentes a presença das ligações C-H e a banda situada entre as regiões de $1170\text{-}1148\text{ cm}^{-1}$, referentes às ligações C-O presentes nos polímeros avaliados. Nota-se também a presença de

duas bandas de baixa intensidade situadas entre 1660-1640 cm^{-1} , atribuídas a uma pequena absorção de água pelos filmes (SHAMSURI, ABDULLAH e RUSLI, 2012).

Por fim, a presença de todos os grupos funcionais das amostras avaliadas foi confirmada através dos espectros de infravermelho obtidos. Considerando que a molécula de ágar é semelhante à molécula de celulose, não foi possível observar diferenças significativas entre os espectros apresentados pela celulose pura e dos materiais produzidos, sugerindo que as alterações em função adição do ágar para formação das blendas e a presença dos agentes reticulante não causam mudanças nos espectros de FTIR das amostras com relação ao espectro da celulose pura. Resultados semelhantes para as blendas de celulose/ágar foram verificados por Shamsuri e colaboradores (2012).

5.2.4. Solubilidade

O estudo da solubilidade dos filmes foi feito a fim de obter informações a respeito da estabilidade e a integridade física dos materiais quando em contato com água.

A partir dos resultados obtidos (Tabela 8), observa-se que o filme CEL apresenta teor de solubilidade em água de aproximadamente 15%. Por outro lado, o filme CEL-STMP apresenta um teor de solubilidade ligeiramente maior quando comparado ao filme produzido a partir do material puro. Estes resultados sugerem que a presença do trimetafosfato trissódico (STMP) faz com que sejam adicionados grupos fosfatos à molécula do polímero, fazendo com que o material adquira caráter mais hidrofílico devido a possibilidade de estabelecer mais ligações de hidrogênio com as moléculas de água em solução (BUNHAK et al., 2015), consequentemente aumentando seu índice de solubilidade.

Sabe-se que o bórax é utilizado como agente de reticulação para polímeros que apresentam grupos hidroxilas em sua estrutura (GAO, GUO e NISHINARI, 2008; CHAGAS, 2013; SANTOS, 2019). Mais especificamente, em meio aquoso, a reação de reticulação ocorre entre os íons borato provenientes do agente reticulante e as hidroxilas presentes na molécula do polímero, reação denominada como complexação “*cis*-diol” (GAO, GUO e NISHINARI, 2008). De acordo com os resultados, observa-se

que o filme de celulose reticulado com bórax 2% e a blenda de celulose/ágar reticulado com bórax 2% apresentaram teor de solubilidade próximo de 0%. Estes resultados sugerem que houve uma diminuição do grau de liberdade das moléculas de celulose, pois, os íons borato provenientes da dissociação do bórax estabelecem ligações com os grupos hidroxilas (-OH) presentes na cadeia polimérica da celulose, fazendo com que a molécula adquira maior estabilidade ao mesmo tempo com que impede que as moléculas do solvente penetre por entre as moléculas do polímero, resultando num material de baixo teor de solubilidade em meios aquosos.

Tabela 8 – Resultados obtidos a partir do cálculo do teor de solubilidade dos filmes.

Filmes	Solubilidade (%)
CEL	16,21 (± 1)
CEL-B	0 ($\pm 1,8$)
CEL-STMP	23,86 ($\pm 4,9$)
CEL/AG	0 ($\pm 0,8$)
CEL/AG-B	1,7 ($\pm 1,2$)

Ao mesmo tempo, observa-se que a o filme CEL/AG apresenta teor de solubilidade de aproximadamente 0% mesmo na ausência do agente reticulante. Este fenômeno nos sugere que houve interação química entre as moléculas de celulose e ágar através de possíveis ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes na estrutura molecular dos polímeros. Em função da estabilidade promovida por estas ligações, as moléculas de água não conseguem penetrar por entre as moléculas dos polímeros, resultando num material de menor solubilidade em meios aquosos.

5.2.5. Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado com o objetivo de verificar a quantidade de água que pode ser absorvida pelos filmes secos em até 24 h. Com os resultados obtidos, foi possível observar que os filmes avaliados não apresentam diferenças consideráveis nos índices de intumescimento entre os períodos de 1 h e 24 h.

De acordo com a Tabela 9, os filmes de CEL/AG e CEL/AG-B apresentam índices de intumescimento de aproximadamente 15% maiores quando comparado ao filme produzido a partir da celulose pura (CEL). Como verificado no teste de solubilidade, possivelmente ocorre uma interação química entre as moléculas de celulose e ágar, na qual as hidroxilas presentes na estrutura molecular dos polímeros se unem através de ligações de hidrogênio, formando uma espécie de material “reticulado”. Pode-se sugerir que ocorre um aumento no índice de intumescimento em função da maior quantidade de hidroxilas disponíveis devido à presença da do ágar na formulação dos filmes, permitindo com que este possa adsorver maior quantidade de moléculas de água.

Tabela 9 – Resultados obtidos a partir do teste de intumescimento por 1 h e 24 h dos filmes produzidos.

Amostra	Intumescimento (%)	
	1 h	24 h
CEL	57,05 (\pm 2,9)	59,01 (\pm 6,37)
CEL-B	60,17 (\pm 3,9)	67,36 (\pm 0,8)
CEL-STMP	63,33 (\pm 2,7)	65,37 (\pm 3,3)
CEL/AG	72,63 (\pm 2,4)	69,69 (\pm 2,4)
CEL/AG-B	72,10 (\pm 0,2)	79,17 (\pm 4)

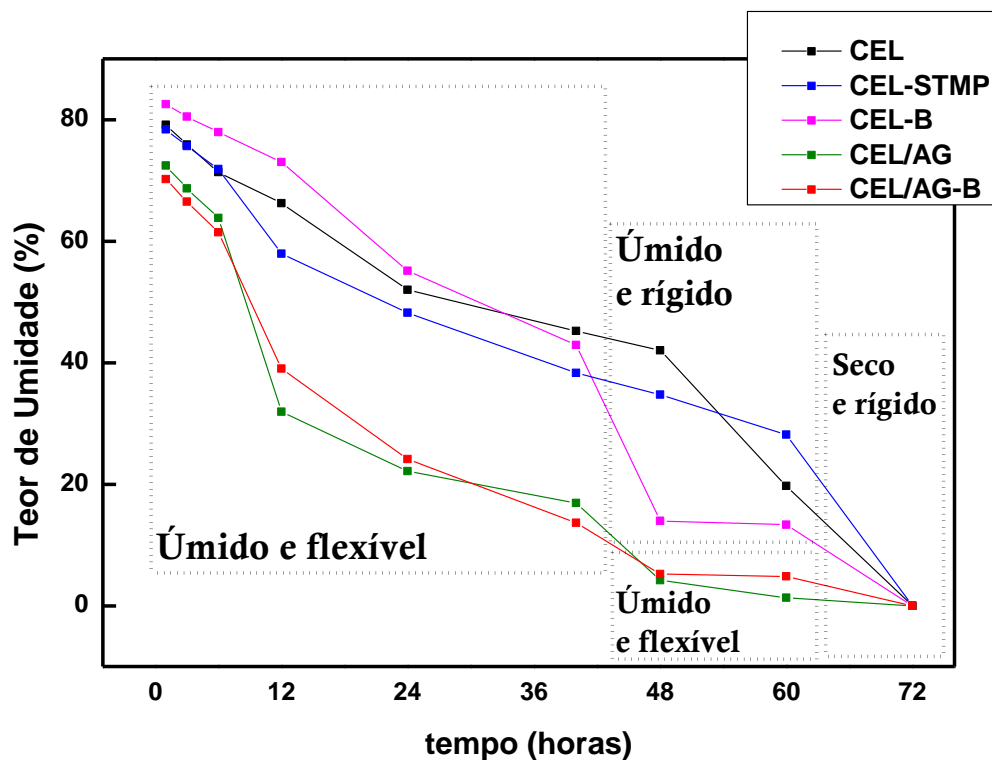
Todavia, a presença dos agentes reticulante na obtenção dos filmes de celulose, CEL-B e CEL-STMP, influenciam com um ligeiro aumento no índice de intumescimento do material quando comparado ao filme produzido a partir da celulose pura. No caso do filme CEL-B, sugere-se que a presença dos íons borato na estrutura molecular interage, em função de sua carga negativa, com átomos de hidrogênio das moléculas de água ao seu redor, ao mesmo tempo que impede a penetração do solvente por entre as moléculas do polímero em função da maior estabilidade adquirida. O mesmo pode ser observado para o filme CEL-STMP, na qual a presença dos íons fosfato permite com que o mesmo fenômeno aconteça.

5.2.6. Teor de Umidade (TU)

A análise do teor de umidade (TU) foi realizada durante o processo de secagem dos filmes na estufa à 40°C por 72 h. Este teste teve por objetivo determinar o tempo de secagem completa do filme e o tempo necessário para obter o filme com uma determinada umidade, além da avaliação subjetiva das condições físicas dos materiais produzidos.

A partir da Figura 19, observa-se que logo no início do teste os filmes CEL, CEL-B e CEL-STMP apresentam maior teor de umidade do que os filmes produzidos a partir da blenda de celulose/ágar (CEL/AG e CEL/AG-B). Mais especificamente, o filme CEL-B apresenta o maior teor de umidade no início do teste dentre as amostras avaliadas, e atinge a maior redução no teor de umidade entre os tempos de 40 h e 48 h. Observa-se também que os filmes CEL e CEL-STMP apresentam valores próximos na redução do teor de umidade em função do tempo de secagem, atingindo maior diferença na variação a partir de 48 h de análise. Por outro lado, os filmes CEL/AG e CEL/AG-B apresentam menor teor de umidade logo no início do teste quando comparado aos filmes de celulose pura. Além disso, a redução no teor de umidade dos dois filmes ao longo da análise se mostra uniforme apresentando maior variação de massa entre os tempos de 6 h e 12 h.

Figura 19 – Variação do teor de umidade (TU) (%) em função do tempo de secagem (h) dos filmes produzidos destacando-se as aparências físicas observadas durante o teste.



Todavia, os filmes produzidos foram observados em diferentes tempos durante a etapa de secagem na estufa à 40°C por 72 horas a fim de verificar suas características aparentes em função do tempo de secagem (Figuras 20 e 21).

Durante a análise, foi possível observar que todos os filmes produzidos se apresentaram úmidos e maleáveis até o período de aproximadamente 40 horas de secagem na estufa. Isto é, neste período, era possível manuseá-los sem que se rompessem ou apresentassem rachaduras na superfície. Ao mesmo tempo, foi possível observar uma diminuição no diâmetro dos filmes ao longo do tempo de secagem, na qual o filme CEL apresentou a maior redução de diâmetro entre os filmes avaliados. Por outro lado, os filmes CEL-B, CEL-STMP, CEL/AG e CEL/AG-B apresentaram menor variação no diâmetro, sugerindo que a presença dos agentes reticulantes contribuem para formação de um material mais resistente.

Entretanto, entre os períodos de 40 horas e 55 horas de secagem, os filmes de CEL, CEL-B e CEL-STMP apesar de ainda possuírem aspecto úmido, passam a apresentar aspecto quebradiço, apresentando rachaduras na superfície e até mesmo o rompimento ao tentar manuseá-los. Em contrapartida, os filmes CEL/AG e CEL/AG-B se apresentaram úmidos e maleáveis entre os períodos de 40 horas e 55 horas, permitindo maior manuseabilidade do material quando comparado aos filmes de celulose, além de apresentar aspecto superficial menos rugoso e mais homogênea. Portanto, no caso dos filmes reticulados, propõe-se que a presença dos agentes reticulantes estabilizam as ligações intermoleculares presentes ao longo da estrutura molecular dos polímeros, resultando num material de caráter mais resistente à variação de diâmetro e manuseio.

A Figura 21 apresenta fotos dos filmes de CEL/AG e CEL/AG-B. No decorrer da análise, verificou-se que os filmes produzidos a partir da blenda de celulose/ágar apresentam algumas características particulares quando comparados aos filmes produzidos a partir da celulose pura como: alta manuseabilidade até períodos próximos a 60 horas de secagem, superfície mais resistente a rachaduras ou rompimentos, aspecto gelatinoso, úmido e flexível por mais tempo. Sugere-se que a adição do ágar para obtenção da blenda de celulose/ágar é capaz de melhorar as propriedades físicas do produto final como resistência a rachaduras e maior maleabilidade. Resultados semelhantes foram observados por pesquisadores da área (TIAN et al., 2011).

Figura 20 – Imagens fotografadas dos filmes de (A) celulose pura (CEL), (B) celulose reticulada com STMP 10% (CEL-STMP) e (C) celulose reticulada com bórax 2% (CEL-B) após diferentes tempos de secagem na estufa à 40°C.

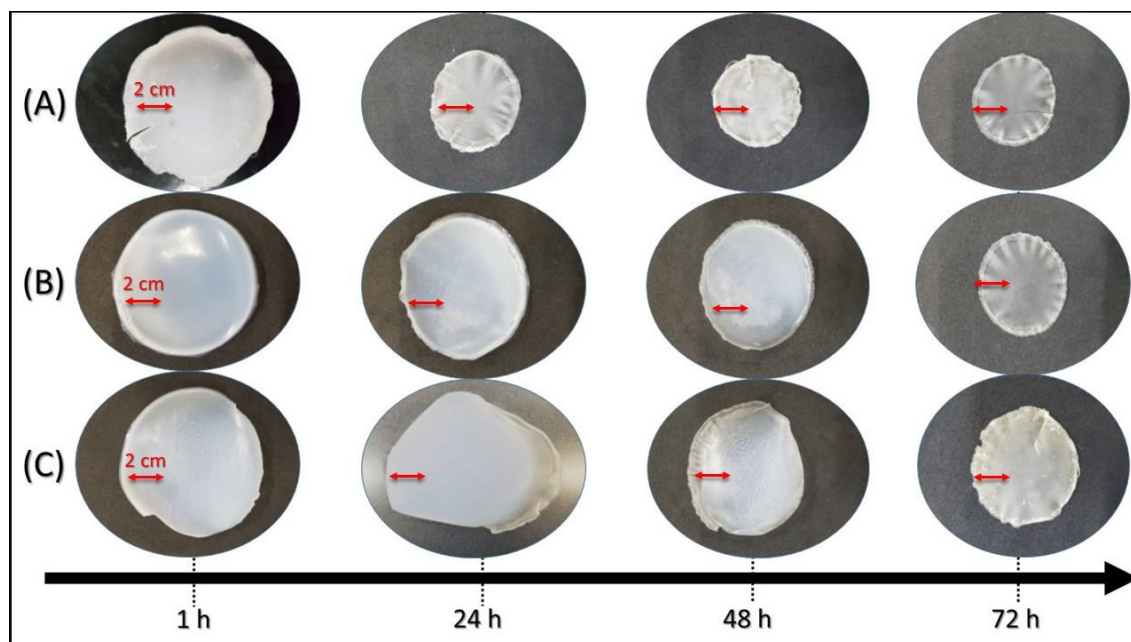
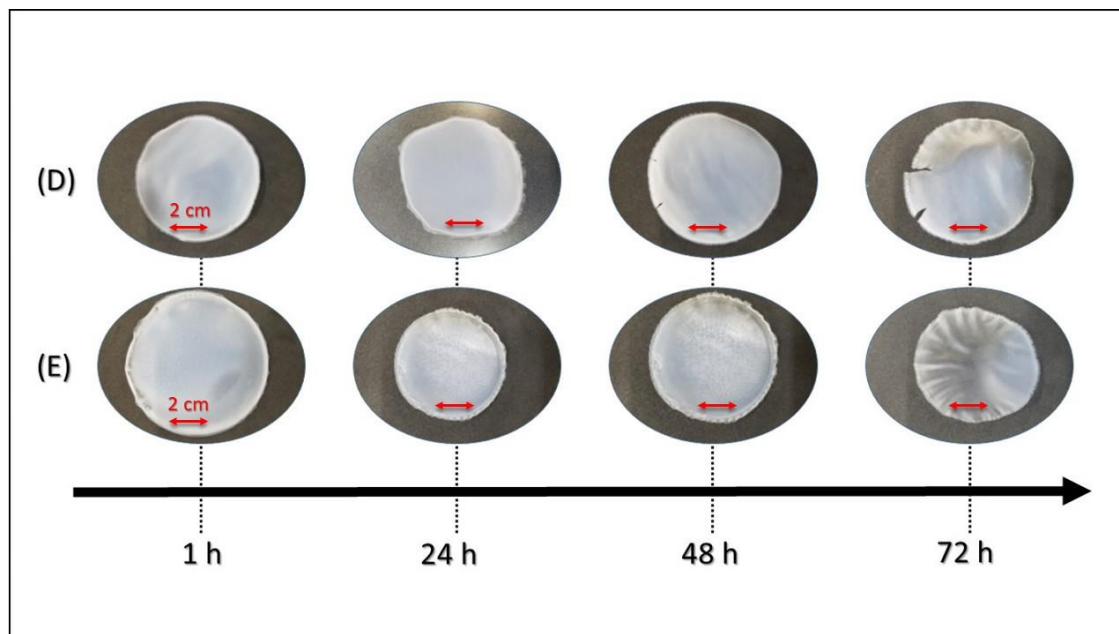


Figura 21 – Imagens fotografadas dos filmes dos filmes de (D) celulose/ágar (CEL/AG) e (E) celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) após diferentes tempos de secagem na estufa à 40°C.



5.2.7. Teste de Reidratação

O teste de reidratação foi realizado a fim de verificar a quantidade de água que pode ser absorvida pelos filmes secos dentro de um período de 24 horas.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, foi possível observar que em 1 hora de análise todos os filmes produzidos atingem sua capacidade máxima de reidratação, não apresentando variações de massa significativas após este intervalo de tempo. Observa-se também que a quantidade de água absorvida pelos filmes não varia consideravelmente quando comparado uns aos outros, tendo todos apresentado valor de aproximadamente 70%, onde apenas o filme produzido a partir da blenda de celulose/ágar reticulado com bórax 2% apresenta valor ligeiramente maior.

Tabela 10 – Quantidade de água absorvida (%) pelos filmes durante o teste de reidratação.

Amostras (filmes)	Água Absorvida (%)			
	1 h	2 h	5 h	24h
CEL	70,48	69,01	70,10	70,78
CEL-B	69,35	69,70	70,49	72,28
CEL-STMP	69,09	69,31	69,23	69,21
CEL/AG	70,48	69,01	70,78	70,84
CEL/AG-B	72,51	72,51	72,81	72,10

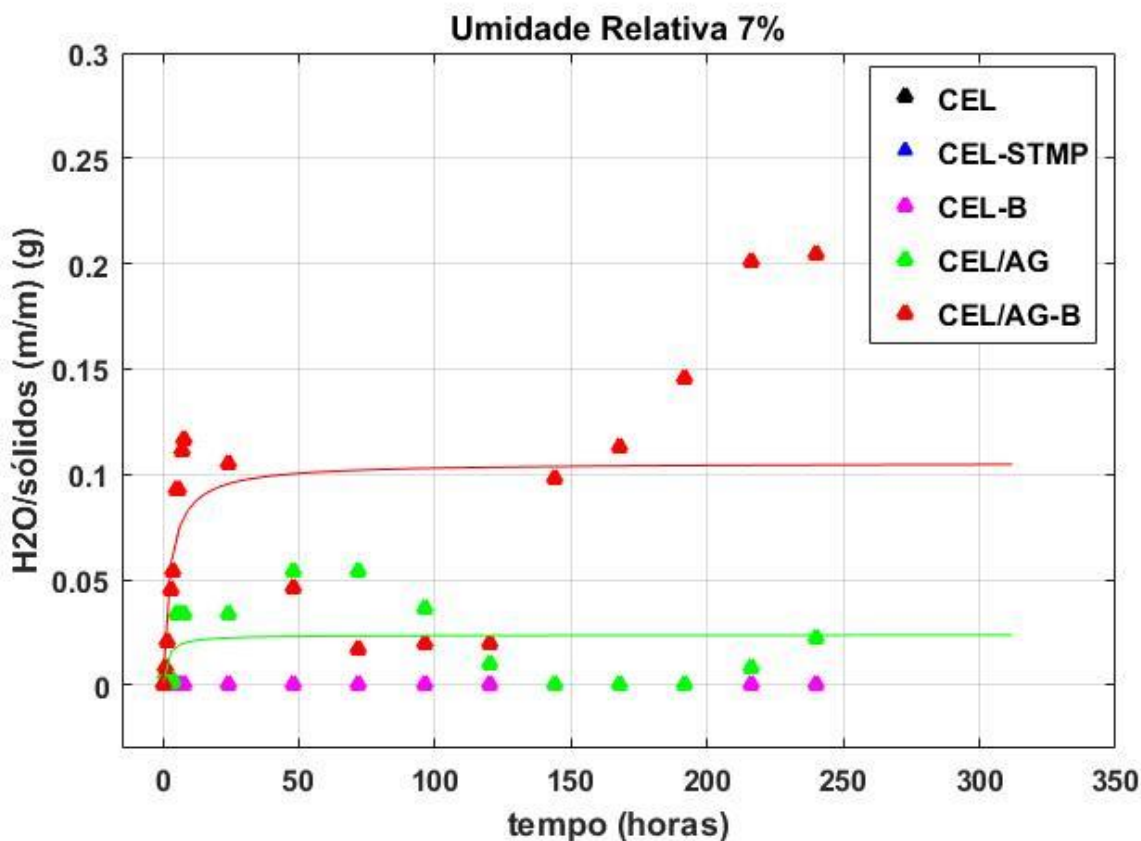
5.2.8. Cinética de Adsorção

Nas figuras 22 a 26 estão apresentados os gráficos de cinética de sorção de água em umidades relativas (UR) de 7%, 33%, 53%, 75% e 84%, respectivamente.

Em umidade relativa de 7% (Figura 22), observa-se que não há ganho de massa nos filmes de celulose pura (CEL) e celulose reticulados (CEL-STMP e CEL-B). Por outro lado, para a amostra CEL/AG verificou-se um ligeiro ganho de massa do material até o período de aproximadamente 80 horas, seguida de uma etapa de dessorção de água até atingir sua massa de equilíbrio após aproximadamente 130

horas. Ao mesmo tempo, verifica-se que a amostra de celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) é o único material capaz de adsorver uma quantidade relativamente maior de água dentre os filmes analisados nesta umidade relativa. A amostra apresenta um maior ganho de massa logo nas horas iniciais do teste, e após aproximadamente 24 horas ocorre uma etapa de dessorção até o período de aproximadamente 120 horas, porém, nas horas seguintes o filme volta a apresentar um ganho de massa até atingir sua massa de equilíbrio após 200 horas de análise.

Figura 22 – Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 7%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com STMP 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%.

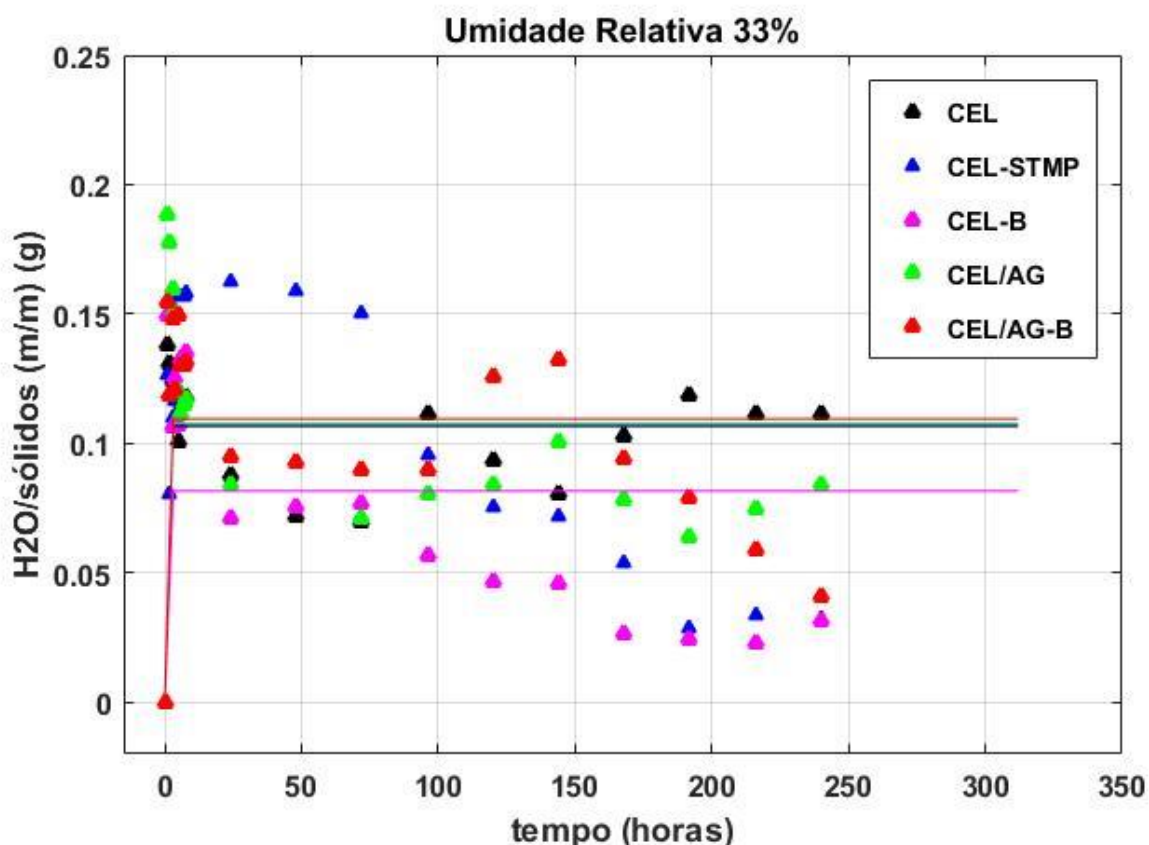


Em umidade relativa de 33% (Figura 23), observa-se um comportamento semelhante em relação ao ganho de massa entre os filmes CEL, CEL-STMP, CEL-B e CEL/AG. Logo nas primeiras 8 horas do teste os filmes atingem sua capacidade máxima de sorção de água, seguido de uma etapa de dessorção nas horas seguintes até atingirem a massa de equilíbrio. Nota-se que a amostra CEL-STMP foi capaz de

manter a água sorvida por mais tempo quando comparado às outras amostras, na qual a etapa de dessorção ocorre após aproximadamente 80 horas até atingir sua massa de equilíbrio.

Por outro lado, a amostra CEL/AG-B, diferentes dos outros filmes analisados, apresenta dois períodos de sorção e dessorção de água até atingir sua massa de equilíbrio. Nota-se que a primeira etapa de sorção ocorre logo nas primeiras 8 horas do teste seguida de uma etapa de dessorção até aproximadamente 100 horas, e após este período ocorre a segunda etapa de sorção que se estende até 150 horas, seguida da segunda etapa de dessorção até atingir sua massa de equilíbrio.

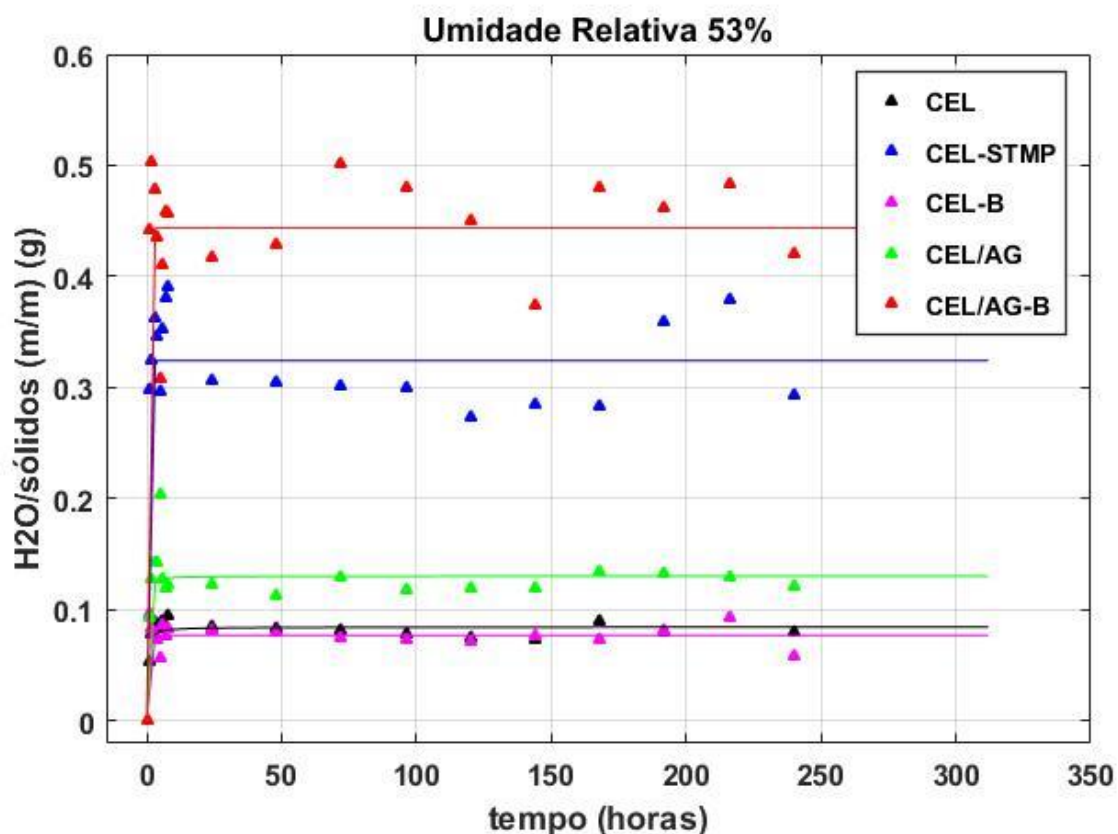
Figura 23 – Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 33%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%.



Em umidade relativa de 53% (Figura 24), houve a maior sorção de água dos filmes dentre as umidades relativas analisadas. Verifica-se também uma tendência semelhante em relação ao ganho de massa para todas as amostras analisadas. A amostra CEL/AG-B apresentou a maior capacidade de sorção de água dentre os filmes avaliados nesta umidade relativa, atingindo o valor máximo logo nas 8 horas iniciais do teste, apresentando pequenas variações nas horas seguintes até atingir sua massa de equilíbrio. O mesmo fenômeno foi verificado durante o teste de intumescimento, na qual a amostra CEL/AG-B apresenta o maior índice de intumescimento dentre os filmes avaliados (Tabela 9).

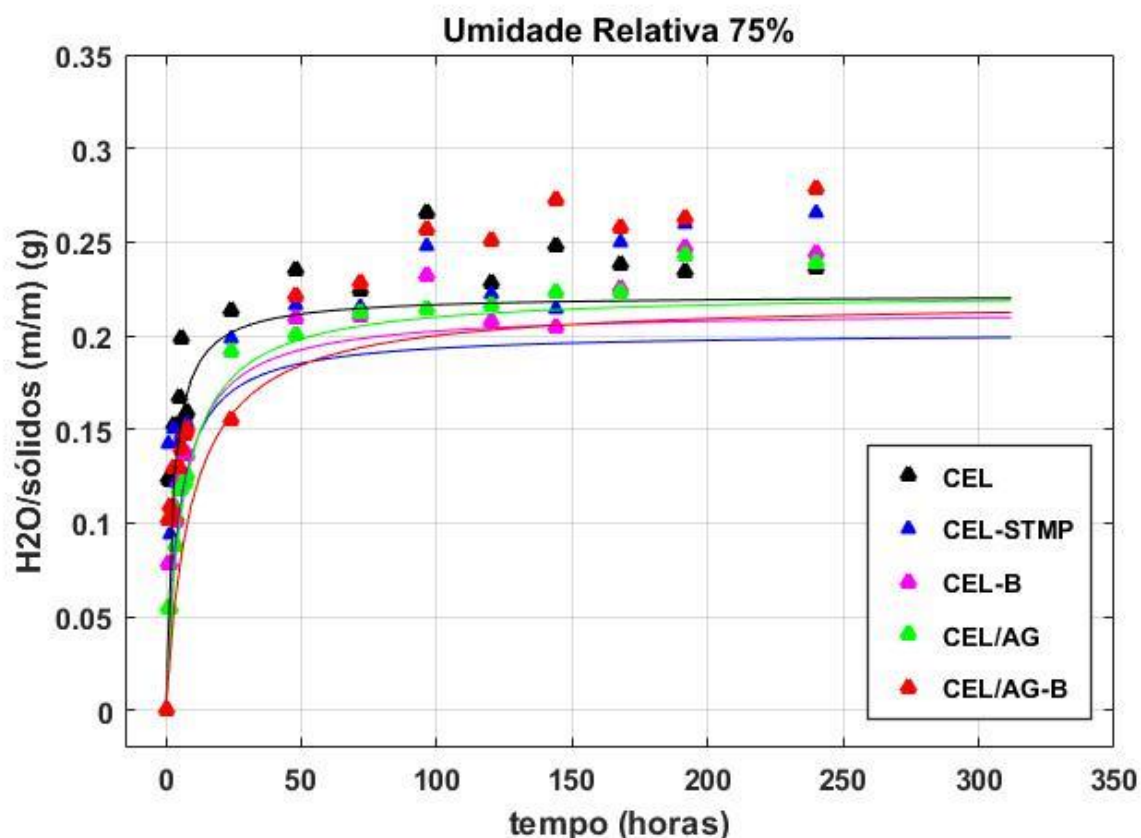
Nota-se também que a amostra CEL-STMP apresenta uma sorção de água em relação ao filme de celulose pura (CEL), ao mesmo tempo que a amostra CEL-B não varia quando comparado à amostra CEL, apresentando valores relativamente semelhantes durante todo o decorrer da análise.

Figura 24 – Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 53%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%.



Todavia, em umidade relativa de 75% (Figura 25), também foi observado um comportamento semelhante em relação ao ganho de massa dos filmes, na qual nestas condições, as amostras (todas) atingem sua capacidade máxima de sorção de água e massa de equilíbrio ao mesmo tempo. Nota-se que há um ganho de massa nos filmes até o período de aproximadamente 100 horas, variando em pequenas quantidades até atingirem sua massa de equilíbrio.

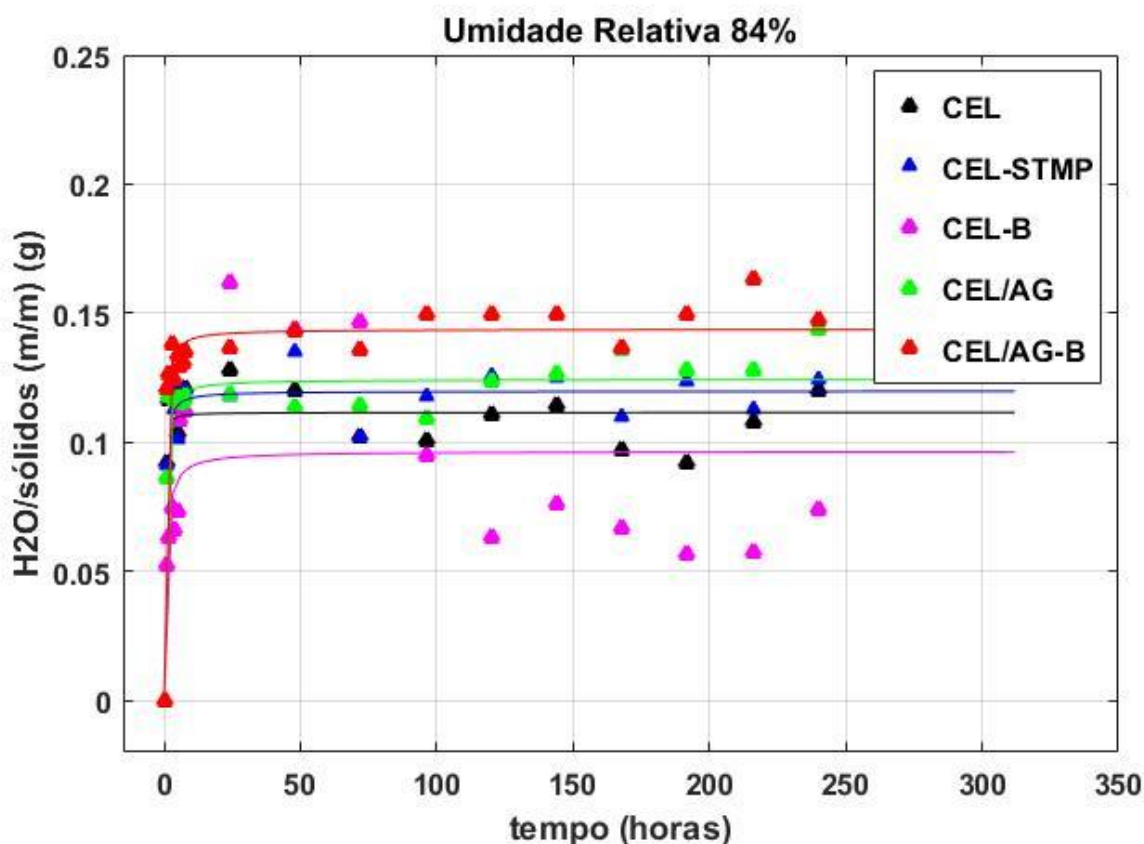
Figura 25 – Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 75%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%.



Em umidade relativa de 84% (Figura 26), observa-se que os todos filmes, exceto CEL/AG-B, atingem seu maior ganho de massa logo nas horas iniciais do teste, variando pouco ao longo das horas seguintes até atingirem sua massa de equilíbrio. A amostra CEL-B atinge maior capacidade de sorção de água em 24 horas, e após este período ocorre uma etapa de dessorção de água até aproximadamente 130 horas para em seguida atingir sua massa de equilíbrio.

Nota-se também que a presença do ágar nas amostras CEL/AG e CEL/AG-B causa um ligeiro aumento na capacidade de sorção de água dos materiais quando comparado ao filme de celulose pura (CEL) nestas condições.

Figura 26 – Variação do teor de água em função do tempo, à 20°C e umidade relativa de 84%, dos filmes de: (CEL) celulose, (CEL-STMP) celulose reticulada com trimetafosfato trissódico 10%, (CEL-B) celulose reticulada com bórax 2%, (CEL/AG) celulose/ágar e (CEL/AG-B) celulose/ágar reticulado com bórax 2%.



Por fim, observou-se que em todas as umidades relativas analisadas os filmes de celulose reticulados com STMP 10% (CEL-STMP) apresenta maior capacidade de sorção de água quando comparado aos filmes de celulose pura (CEL) e celulose reticulado com bórax 2% (CEL-B). Estes resultados sugerem que em função da presença dos íons fosfato presentes na estrutura do material reticulado com STMP faz com que este adquira maior capacidade de interação eletrostática (Van der Waals) entre as moléculas do polímero e moléculas de água ao seu redor.

Ao mesmo tempo, verificou-se que o filme CEL/AG-B apresenta maior capacidade de sorção de água em todas as umidades relativas analisadas, exceto à

UR 33%. Este fenômeno foi possível de se observar provavelmente em função da maior quantidade de hidroxilas presentes na estrutura química material devido a adição do ágar, e da presença de íons borato em função da adição do agente reticulante utilizado, o que conseqüentemente, atribui maior capacidade de interações eletrostáticas entre as moléculas do material e as moléculas de água ao seu redor, aumentando sua capacidade máxima de sorção de água.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação obtidos das amostras a partir de cada umidade relativa analisada. Os valores de k_1 e k_2 correspondem a velocidade inicial de sorção de água e a capacidade máxima de sorção de água, respectivamente (RITA, FERREIRA e MACHADO, 2013).

Em umidade relativa de 7% (Tabela 11) não foi possível obter os coeficientes de correlação a partir do modelo de Peleg (Equação 11) para os filmes CEL, CEL-STMP e CEL-B, uma vez que estes não apresentaram variações no teor de água em função do tempo de análise (Figura 22). Ao mesmo tempo, observa-se que as amostras CEL/AG e CEL/AG-B apresentam parâmetros de ajuste (R^2) muito baixos, tornando a interpretação dos coeficientes de correlação inviável nestas condições. O mesmo fenômeno ocorre para todas as amostras analisadas em umidade relativa de 33% (Figura 23), na qual os coeficientes de correlação não condizem precisamente com o observado durante a análise em função dos valores de R^2 obtidos também se apresentarem muito baixos.

Por outro lado, foi verificado que o modelo de Peleg utilizado para as umidades relativas de 53%, 75% e 84%, respectivamente, apresentam, com algumas exceções, valores de R^2 maiores do que 0,8 indicando uma melhor correlação entre o modelo aplicado e os dados obtidos.

Em umidade relativa de 53%, observa-se que os filmes CEL e CEL-B apresentam os maiores valores de k_2 , indicando que estas amostras possuem as menores capacidades de sorção de água ao mesmo tempo que a amostra CEL/AG-B apresenta o menor valor da constante k_2 indicando que esta possui maior capacidade de sorção de água dentre as amostras avaliadas, como foi verificado na Figura 24.

Tabela 11 – Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulado com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulado com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) nas umidades relativas de 7%, 33% e 53%, respectivamente.

Umidade Relativa 7%			
Amostras	k1	k2	R²
CEL	0	0	0
CEL-STMP	0	0	0
CEL-B	0	0	0
CEL/AG	64,30	41,88	0,1318
CEL/AG-B	23,29	9,471	0,2690
Umidade Relativa 33%			
Amostras	k1	k2	R²
CEL	$2,22 \cdot 10^{-14}$	9,429	0,1934
CEL-STMP	$2,22 \cdot 10^{-14}$	9,35	0,1921
CEL-B	$2,22 \cdot 10^{-14}$	12,25	0,1921
CEL/AG	$2,22 \cdot 10^{-14}$	9,272	0,3159
CEL/AG-B	$2,22 \cdot 10^{-14}$	8,988	0,3839
Umidade Relativa 53%			
Amostras	k1	k2	R²
CEL	3,1	11,88	0,8711
CEL-STMP	$2,02 \cdot 10^{-7}$	3,083	0,8019
CEL-B	$2,22 \cdot 10^{-14}$	13,38	0,6533
CEL/AG	0,5819	7,861	0,5943
CEL/AG-B	$2,22 \cdot 10^{-14}$	2,254	0,8280

Em umidade relativa de 75% (Tabela 12) foram obtidos valores bem próximos da constante k2 para todas as amostras avaliadas, ou seja, todas as amostras apresentam capacidade máxima de sorção bem próximas umas das outras, mostrando diferença apenas na velocidade (constante k1) em que o processo de adsorção acontece.

Tabela 12 – Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulado com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulado com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B) nas umidades relativas de 75% e 84%, respectivamente.

Umidade Relativa 75%			
Amostras	k1	k2	R²
CEL	10,84	4,51	0,9139
CEL-STMP	22,46	4,951	0,8698
CEL-B	25,41	4,687	0,9642
CEL/AG	28,26	4,481	0,9800
CEL/AG-B	42,95	4,569	0,9187
Umidade Relativa 84%			
Amostras	k1	k2	R²
CEL	0,6536	8,962	0,8597
CEL-STMP	1,89	8,345	0,9151
CEL-B	6,677	10,36	0,3534
CEL/AG	2,256	8,04	0,9170
CEL/AG-B	1,889	6,954	0,9489

Por fim, em umidade relativa de 84%, nota-se que todos os filmes avaliados apresentaram bom ajuste ao modelo de Peleg, exceto o filme CEL-B. Como verificado na Figura 26, a amostra CEL-B apresenta um comportamento diferente das outras amostras avaliadas em relação ao ganho de massa em função do tempo. Por outro lado, as amostras CEL, CEL-STMP, CEL/AG e CEL/AG-B apresentaram valores próximos da constante k2, o que indica haver um comportamento semelhante em relação ao ganho de massa em função do tempo destas amostras, ou seja, não apresentam grandes diferenças na capacidade máxima de sorção quando comparadas umas com as outras. Porém, mesmo com pouca diferença, nota-se que o filme CEL/AG-B apresenta uma ligeira maior capacidade de sorção de água, também nestas condições, quando comparado aos outros filmes avaliados.

5.2.9. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados obtidos a partir do cálculo de PVA. Segundo a literatura, a interpretação dos dados de PVA ($\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$) é arbitrária. Considerando os materiais utilizados para produção de curativos, é necessário que o produto final seja capaz de absorver o excesso de exsudato produzido a fim de evitar possíveis infecções, contudo, a absorção excessiva de líquidos pode desidratar o leito da ferida e prejudicar o processo de cicatrização. Porém, valores muito baixos de PVA também são prejudiciais (THOMAS e YOUNG, 2008; MARTINS, PEREIRA e JÚNIOR, 2017). Segundo Lamke (1977) e Thomas e Young (2008), a taxa de perda de água por evaporação depende das condições do tecido epitelial e podem variar entre 200 até $10000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ (LAMKE, NILSSON e REITHNER, 1977; THOMAS e YOUNG, 2008).

Considerando estes valores, sugere-se que as amostras CEL, CEL-STMP, CEL-B, CEL/AG produzidas podem ser utilizadas para produção de curativos para feridas na pele íntegra ou para queimaduras mais leves. O filme CEL/AG-B apresenta uma taxa de PVA ligeiramente maior do que os outros filmes produzidos, na qual sugere-se que este material poderia vir a ser utilizado como curativo para queimaduras de até segundo grau, uma vez que este tipo de ferimento produz maior quantidade de exsudato do que feridas na pele íntegra ou em queimaduras mais leves.

Tabela 13 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de celulose pura (CEL), celulose reticulado com STMP 10% (CEL-STMP), celulose reticulado com bórax 2% (CEL-B), celulose/ágar (CEL/AG) e celulose/ágar reticulado com bórax 2% (CEL/AG-B).

Amostras	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) ($\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$)
CEL	1040
CEL-STMP	1240
CEL-B	1120
CEL/AG	1150
CEL/AG-B	1620

De acordo com os dados apresentados na Tabela 13, nota-se que todos os filmes produzidos apresentaram valores de PVA aproximados, exceto CEL/AG-B. A adição do ágar, tanto quanto a adição dos agentes reticulantes atribuíram maior taxa de PVA aos materiais quando comparado ao filme de celulose pura (CEL). Ao mesmo tempo, como foi verificado no teste de intumescimento (Tabela 9), a adição do ágar e dos agentes reticulantes fazem com que o material adquira caráter mais hidrofílico, permitindo não apenas absorver mais umidade como permitir com que maior parcela de umidade passe por sua matriz e escape para o meio externo. Dentre as amostras avaliadas, o filme CEL/AG-B apresentou maior capacidade de permeabilidade ao vapor de água. Propõe-se que este fenômeno foi possível de se observar pois houve um aumento na hidroflicidade do material em função de dois possíveis fatores: aumento na quantidade de hidroxilas presentes na estrutura molecular do material provenientes da adição do ágar; e das cargas negativas em função da presença de íons borato ou fosfato na reticulação das cadeias poliméricas.

5.2.10. Capacidade de Movimentação de Fluidos

A análise da capacidade de movimentação de fluidos foi realizada com o objetivo de obter informações a respeito do comportamento dos materiais quando em contato com a solução salina de exsudato simulado.

Diversos curativos à base de celulose foram produzidos e estudados nos últimos anos. Os autores ressaltam o interesse em produzir estes materiais utilizando celulose como componente pois se trata de uma matéria-prima barata, fácil acesso, atóxica e biodegradável. Entretanto, para que o curativo seja eficiente no tratamento das feridas é necessário que este apresente características como absorver o exsudato em excesso, proteger de infecções, ser atóxico, biocompatível e manter a umidade do local ferido (VOWDEN e VOWDEN, 2017; MAIA et al., 2019; PIEPER, 2017).

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 14, observa-se que os filmes CEL-B e CEL/AG-B apresentaram os menores valores de CMF. Assim como as taxas de PVA, valores muito elevados na capacidade de movimentação de fluidos são prejudiciais assim como valores muito baixos. Martins e colaboradores (2017) produziram espumas de quitosana com vidro bioativo em diferentes proporções e

determinaram a capacidade de movimentação de fluidos dos materiais obtidos. Segundo os resultados apresentados, valores de CMF que variam entre 3,5 e 7,5 (g/24h.10cm²) são considerados adequados para um curativo manter a umidade no local e auxiliar no processo de cicatrização de feridas que apresentem produção de exsudato em torno de 3 a 5 g/10cm².24h, como no caso de queimaduras de até terceiro grau (MARTINS, PEREIRA e JÚNIOR, 2017).

Tabela 14 – Resultados obtidos a partir dos cálculos de taxa de permeação de vapor úmido (TPVU), capacidade de absorção (CA) e capacidade de movimentação de fluidos (CMF) dos filmes na presença do exsudato simulado.

Amostras	TPVU (g/24h.10cm²)	CA (g/24h.10cm²)	CMF (g/24h.10cm²)
CEL	8,57	0,77	9,34
CEL-STMP	7,16	0,96	8,13
CEL-B	5,52	0,93	6,46
CEL/AG	6,62	1,07	7,69
CEL/AG-B	5,42	1,21	6,64

Sendo assim, propõe-se que os filmes CEL-B e CEL/AG-B podem ser utilizados para produção de curativos para feridas na pele íntegra e queimaduras em geral. Por outro lado, as amostras CEL e CEL-STMP apresentam valores maiores de TPVU e CMF do que os outros filmes produzidos. Ao correlacionar os valores de TPVU e CMF, o alto valor de capacidade de movimentação de fluido obtido se deve, principalmente, ao elevado valor de TPVU. Nota-se que os filmes CEL e CEL-STMP permitem com que maior quantidade de vapor úmido passe por sua superfície e escape para o meio externo, fazendo com que o curativo possivelmente não seja capaz de manter a umidade adequada no leito de feridas que produzem maiores quantidades de exsudatos.

6. CONCLUSÃO

Filmes de celulose e de blendas de celulose/ágar puros e reticulados foram obtidos com sucesso a partir da celulose do algodão hidrolisada e mercerizada, com solubilidade de aproximadamente 70% no solvente aquoso básico NaOH/Ureia/H₂O (7/12/81) (%). Dentre os procedimentos utilizados para redução de massa molar da celulose do algodão, foi verificado que a mercerização é capaz de reduzir consideravelmente o índice de cristalinidade da matéria-prima, porém apresentou baixíssima eficiência para redução da massa molar e aumento no teor de solubilidade. Em contrapartida, hidrolisar e em seguida mercerizar o material mostrou-se como o método mais eficiente, dentre os avaliados, para aumento no teor de solubilidade do material.

A solução tampão ácido acético/acetato de sódio (5/5) (%) mostrou-se eficaz para regeneração e obtenção dos filmes produzidos.

Os filmes de CEL/AG e CEL/AG-B apresentaram baixa solubilidade, alto grau de intumescimento e capacidade de reidratação, flexibilidade e facilidade de manuseio quando úmido. Após completamente secos, todos os filmes apresentaram caráter rígido e quebradiço, sendo necessário reidratá-los para manuseá-los sem causar rachaduras ou o rompimento do material.

Através de análises de espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X não foi possível verificar mudanças significativas na estrutura molecular dos filmes em função da adição do ágar e dos agentes reticulantes.

A partir dos dados obtidos da cinética de sorção, os filmes de celulose/ágar reticulados com bórax mostraram-se capazes de sorver maior quantidade de água em umidade relativa de 53% e manterem-se intumescidos por mais tempo quando comparado às outras amostras avaliadas.

Os valores de PVA e CMF sugerem que os filmes produzidos a partir das blendas de celulose/ágar reticuladas com bórax 2% possuem melhores propriedades para produção de curativos para feridas e queimaduras em geral do que os filmes produzidos a partir da celulose pura e/ou reticuladas.

A obtenção de membranas a partir de celulose de diferentes fontes, variação na quantidade de ágar e agente reticulante pode ser realizada, em trabalhos futuros,

com o objetivo de obter materiais com propriedades distintas, permitindo moldar as características das membranas para aplicações específicas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Denise M.; *et al.* Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.

BERGER, J.; *et al.* Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, n. 1, p. 19–34, 2004.

BUDTOVA, Tatiana; NAVARD, Patrick. Cellulose in NaOH–water based solvents: a review. **HAL archives-ouvertes**, v. 23, n. 1, p. 5–55, 2017.

BUNHAK, Élcio J.; *et al.* Análises físico-químicas de biofilmes de sulfato de condroitina modificado. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 316–320, 2015.

CAI, Jie; *et al.* Dynamic Self-Assembly Induced Rapid Dissolution of Cellulose at Low Temperatures. **Macromolecules**, v. 41, p. 1–8, 2008.

CAVALCANTI, Luciana Marins; *et al.* Eficácia da membrana de celulose bacteriana no tratamento de úlceras venosas de membros inferiores: Estudo randomizado e controlado. **Revista do Colegio Brasileiro de Cirurgioes**, v. 44, n. 1, p. 72–80, 2017.

CHAGAS, Renata M. **Desenvolvimento E Caracterização Do Ecomaterial Quitosana/Escama De Peixe Para Sistemas de Liberação de Defensivos Agrícolas**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe São Cristóvão, 2013.

CHEN, Xiong; *et al.* Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, 2015.

CHENG, Yongmei; *et al.* The preparation, characterization and evaluation of regenerated cellulose/ collagen composite hydrogel films. **Carbohydrate Polymers**, v. 107, p. 57–64, 2014.

CHI, Won Jae; CHANG, Yong Keun; HONG, Soon Kwang. Agar degradation by microorganisms and agar-degrading enzymes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 94, n. 4, p. 917–930, 2012.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Cellulose Allomorphs: Structure and Characterization. **Cellulose chemistry and technology**, v. 45, n. 1–2, p. 13–21, 2011.

CIOLACU, Diana; *et al.* Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, 2016.

CORRÊA, Fernanda Bianco; COLTRO, Pedro Soler; FARINA JUNIOR, Jayme Adriano. General treatment and wound management in hereditary epidermolysis bullosa: indication and experience using silver hydrofiber dressing. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica (RBCP) – Brazilian Journal of Plastic Surgery**, v. 31, n. 4, p. 565–572, 2016.

COSTA, Silvana Cartaxo da; **Desenvolvimento E Caracterização De Micropartículas De Xilana Pela Técnica De Reticulação Polimérica Interfacial Usando Trimetafosfato De Sódio**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas), Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CUISSINAT, Celine; NAVARD, Patrick. Swelling and Dissolution of Cellulose Part II: Free Floating Cotton and Wood Fibres in NaOH–Water–Additives Systems. **Macromolecular Symposia**, p. 19–30, 2006.

E96-95, ASTM. E96/E96M-05 Standard test methods for water vapor transmission of materials. **West Conshohocken (PA): ASTM International**, v. 04, p. 1–8, 1995.

EL-HEFIAN, Esam A; *et al.* Preparation and Characterization of Chitosan/Agar Blends. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 55, n. 1, p. 130–136, 2010.

EWING, Galen W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. 1. ed., 1972.

FARIA-TISCHER, Paula C.S.; *et al.* Preparation of cellulose II and III films by allomorphic conversion of bacterial cellulose I pellicles. **Materials Science and Engineering C**, v. 51, p. 167–173, 2015.

FERREIRA, Elisângela S.; *et al.* Curativo de Carboximetilcelulose com Prata: Um Biomaterial Para Uso em Lesões Infectadas. *In*: **Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Órgãos Artificiais e Engenharia de Tecidos**, p. 643–648, Maresias/SP, 2017.

FIDALE, Ludmila C.; *et al.* Intumescimento da celulose em solventes práticos: correlação entre as propriedades do bio-polímero e dos solventes. **Sociedade Brasileira de Química**, v. 1, p. 1–2, 2002.

FILHO, Edson Cavalcanti Da Silva. **O Polissacarídeo Natural Celulose Quimicamente Modificado No Uso Da Remoção De Cátions E Termoquímica Da Interação Na Interface Sólido/Líquido**. Tese (Doutorado em Ciências: Química Inorgânica), Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2008.

FRANCHETTII, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Biodegradable polymers – a partial way for decreasing the amount of plastic waste. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GAO, Shanjun; GUO, Jinming; NISHINARI, Katsuyoshi. Thermoreversible konjac glucomannan gel crosslinked by borax. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 315–325, 2008.

GARCÍA, María A; *et al.* Characterization of composite hydrocolloid films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 3, p. 339–345, 2004.

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

GRUMEZESCU, Valentina; GRUMEZESCU, Alexandru Mihai. **Materials for Biomedical Engineering**. Romania: Elsevier, 2019.

GUPTA, K. C.; JABRAIL, Fawzi Habeeb. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 1, p. 43–54, 2006.

HENRIQUE, Pedro; *et al.* Clinical treatment of wounds – dressings. **Revista de Medicina**, v. 89, n. 4, p. 137–141, 2010.

ISOGAI, A.; ATALLA, R. H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. **American Surgeon**, v. 82, n. 2, p. 122–127, 2016.

KAMALYAN, O. A. Guggenheim-Anderson-de Boer isotherm equation as applied to determining texture parameters of sorbents with compounds grafted to their surfaces. **Colloid Journal**, v. 72, n. 2, p. 286–288, 2010.

KAMIDE, Kenji; *et al.* Study on the Solubility of Cellulose in Aqueous Alkali Solution by Deuteration IR and ¹³C NMR. **Polymer Journal**, v. 16, n. 12, p. 857–866, 1984.

KAUFFMAN, GB. Eduard Schweizer (1818-1860): The unknown chemist and his well-known reagent. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 12, p. 1095, 1984.

KIHLMAN, Martin; *et al.* Cellulose dissolution in an alkali based solvent: Influence of additives and pretreatments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 295–303, 2013.

KIM, Sam Soo; JEONG, Jihoon; LEE, Jaewoong. Antimicrobial m-aramid/cellulose blend membranes for water disinfection. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 4, p. 1638–1644, 2014.

KLEMM, Dieter.; SCHMAUDER, Hans-Peter.; HEINZE, Thomas. **Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications, Polysaccharide II**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

KLEMM, Dieter; *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

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

KROON-BATENBURG, L. M.J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, v. 14, n. 5, p. 677–690, 1997.

LA PORTA, Felipe de Almeida; TAFT, Carlton A. **Emerging Research in Science and Engineering Based on Advanced Experimental and Computational Strategies**. Londrina: Springer, 2020.

LAMKE, L. O.; NILSSON, G. E.; REITHNER, H. L. The evaporative water loss from burns and the water-vapour permeability of grafts and artificial membranes used in the treatment of burns. **Burns**, v. 3, n. 3, p. 159–165, 1977.

LATOUR, Bruno. Nanocompósitos naturais de celulose bacteriana para medicina regenerativa. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019.

LEE, S T; *et al.* Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879–1892, 2001.

LEIPNER, Heike; *et al.* Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates. **Macromolecular Chemistry and Physics**, n. 201, p. 2041–2049, 2000.

LENGOWSKI, Elaine Cristina; *et al.* **Caracterização e predição da cristalinidade da celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

LI, Nan; BAI, Renbi. A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6692–6700, 2005.

LI, Xing; *et al.* Preparation and characterization of konjac glucomannan and ethyl cellulose blend films. **Food Chemistry**, v. 44, p. 229–236, 2015.

LIEBERT, Tim; SCHILLER, Friedrich; JENA, D. Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future. **Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification**, p. 3–54, 2010.

LIMA, E. E.; *et al.* Estudo Das Isotermas E Calor Isostérico De Adsorção Da Farinha Da Coroa De Frade. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 2, p. 163–170, 2008.

LIMA, G. De Marco; *et al.* Characterisation of bacterial cellulose partly acetylated by dimethylacetamide/lithium chloride. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 2, p. 190–197, 2011.

LINDMAN, Björn; KARLSTRÖM, Gunnar; STIGSSON, Lars. On the mechanism of dissolution of cellulose. **Journal of Molecular Liquids**, v. 156, n. 1, p. 76–81, 2010.

LIU, H.; *et al.* Understanding the interactions of cellulose with Ionic Liquids: MD study. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, p. 4293–4301, 2010.

MA, Chang; *et al.* Preparation and one-step activation of nanoporous ultrafine carbon fibers derived from polyacrylonitrile/cellulose blend for used as supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 6, p. 4527–4539, 2018.

MADALENO, Emerson; *et al.* Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

MAIA, Allan Lemos; *et al.* Curativo com filme e gel de biopolímero de celulose bacteriana no tratamento de feridas isquêmicas após revascularização de membros inferiores. **Revista do Colegio Brasileiro de Cirurgioes**, v. 46, n. 5, 2019.

MALI, S.; *et al.* Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MARTINS, Mayler; BARRAK, Élcio R.; QUEIROZ, Alvaro A. A. de. Estudo do transporte de água em hidrogéis de pva reticulados com ácido bórico. **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 767–768, 2005.

MARTINS, Talita; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; JÚNIOR, Ezequiel de Souza Costa. **Desenvolvimento e caracterização de matrizes compósitas tridimensionais flexíveis de quitosana/vidro bioativo para aplicação potencial no tratamento e regeneração de lesões cutâneas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

MATSUMOTO, Takayoshi; *et al.* Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl - DMAc. **Cellulose**, v. 8, n. 4, p. 275–282, 2002.

MEDRONHO, Bruno; LINDMAN, Björn. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, n. 222, p. 502-508, 2015.

MEDRONHO, Bruno; LINDMAN, Björn. Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 1, p. 32–40, 2014.

MEDRONHO, Bruno; *et al.* Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 581–587, 2012.

MONSHIZADEH, Alireza. **Influence of the molecular weight of cellulose on the solubility in ionic liquid-water mixtures**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) Universidade Aalto, Finlândia, 2015.

MORGADO, Daniella Lury; FROLLINI, Elisabete. **Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MUZZARELLI, Riccardo A.A. Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 1–9, 2009.

NAYAK, Jyoti N; CHEN, Yi; KIM, Jaehwan. Removal of Impurities from Cellulose Films after Their Regeneration from Cellulose Dissolved in DMAc/LiCl Solvent System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. n. 47, p. 1702–1706, 2008.

NETO, C. G T; *et al.* Permeability studies in chitosan membranes. Effects of crosslinking and poly(ethylene oxide) addition. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 17, p. 2630–2636, 2005.

OH, Sang Youn; *et al.* Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005.

OLIVEIRA, Glícia Maria; *et al.* Curativo de celulose bacteriana para o tratamento de lesões por pressão em pacientes hospitalizados. **Enfermagem Atual**, v. 87, p. 1–9, 2019.

ONOFRE, Natália A; *et al.* Elaboração de filmes baseados em ágar com incorporação de nanopartículas de prata. *In: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*. Natal/RN, p. 0–5, 2008.

PANERARI, Angelo D. Urso; *et al.* Avaliação da resposta inflamatória traqueal ao curativo de celulose bacteriana após escarificação cirúrgica em coelhos. **Brazilian Journal of Otorhinolaryngology**, v. 74, n. 4, p. 512–522, 2008.

PERIC, Brezana; *et al.* Green chemistry: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids. **Recent Advances in Pharmaceutical Sciences** v. 661, n. 2, p. 89–113, 2012.

PHAN, The D.; *et al.* Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 973–981, 2005.

PIEPER, Cari Maristela. **Desenvolvimento de curativos flexíveis de alginato/celulose/hidroxiapatita sensíveis à presença de óxido de grafeno e chalconas**. Tese (Doutorado em Odontologia), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

PINHEIRO, A. C.; *et al.* Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim da Biotecnologia**, p. 18–29, 2010.

QI, Haisong; *et al.* The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 237–245, 2011.

RAMOS, L. A.; *et al.* Benzylolation of cellulose in the solvent dimethylsulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 607–619, 2005.

RAMOS, Ludmila A.; *et al.* Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2638–2647, 2005.

RITA, Léa; FERREIRA, Pestana; MACHADO, Renata. Sorção de Umidade de Bandejas Biodegradáveis a Base de Amido de Mandioca e Bagaço de Malte. *In*: **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia**. Londrina/PR, p. 195-198, 2013.

S. V. CANEVAROLO JR. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed., São Carlos, 2006.

SAALWÄCHTER, Kay; *et al.* Cellulose solutions in water containing metal complexes. **Macromolecules**, v. 33, n. 11, p. 4094–4107, 2000.

SACCO, Pasquale; *et al.* Boric Acid Induced Transient Cross-Links in Lactose-Modified Chitosan (Chitlac). **Biomacromolecules**, v. 18, n. 12, p. 4206–4213, 2017.

SANTOS, Rene H. T. **Síntese de materiais adsorventes à base de quitosana, escamas de peixe e amido de milho - aplicação em remoção de fármacos em meios aquosos.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE, 2019.

SCHLEMMER, Daniela; SALES, Maria J. A.; RESCK, Inês S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 6–13, 2010.

SHAMSURI, Ahmad Adlie; ABDULLAH, Dzulkefly Kuang; RUSLI, Daik. Fabrication of agar/biopolymer blend aerogels in ionic liquid and co-solvent mixture. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46, n. 1–2, p. 45–52, 2012.

SILVA, Y. E. O.; *et al.* Produção de Filmes Poliméricos Baseados em Ágar Visando a Produção de Substitutos de Pele. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica.* Recife, p. 2057–2060, 2014.

SOLOMON, O. F.; CIUTĂ, I. Z. Anomalie de la viscosite des solutions de polyisoprene cis-1,4 à de faibles concentrations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. S59–S61, 1962.

SWATLOSKI, Richard P.; *et al.* Dissolution of cellose with ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 18, p. 4974–4975, 2002.

TAIPINA, Márcia de Oliveira. **Nanocristais De Celulose: Obtenção, Caracterização E Modificação De Superfície.** Dissertação (Mestrado em Química: Físico-química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

THE, D. Phan; *et al.* Moisture barrier, wetting and mechanical properties of shellac/agar or shellac/cassava starch bilayer bio-membrane for food applications. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 277–283, 2008.

THOMAS, S.; YOUNG, S. Exudate-handling mechanisms of two foam-film dressings. **Journal of Wound Care**, v. 17, n. 7, p. 309–315, 2008.

THOMAS, Stephen; *et al.* An 'in-vitro' comparison of the physical characteristics of hydrocolloid, hydrogels, foams, and alginate/cmc fibrous. **Surgical Materials Testing Laboratory**, p. 1–24, 2005.

TIAN, Huafeng; *et al.* Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 1, p. 21–26, 2011.

TONHI, Edvan; PLEPIS, Ana Maria de Guzzi. Obtenção e caracterização de blendas de colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 943–948, 2002.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Munich: Hanser Gardner Publications, 1990.

VOWDEN, Kathryn; VOWDEN, Peter. Wound dressings: principles and practice. **Surgery (United Kingdom)**, v. 35, n. 9, p. 489–494, 2017.

WENDLER, Frank; *et al.* Morphology of polysaccharide blend fibers shaped from NaOH, N-methylmorpholine-N-oxide and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Cellulose**, v. 18, n. 5, p. 1165–1178, 2011.

WIJESEKARA, Isuru; PANGESTUTI, Ratih; KIM, Se Kwon. Biological activities and potential health benefits of sulfated polysaccharides derived from marine algae. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 14–21, 2011.

WORK, W. J.; *et al.* Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.

WU, Jin; *et al.* Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 2, p. 266–268, 2004.

XU, Qin; *et al.* A facile route to prepare cellulose-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 274–281, 2016.

YAN, Lifeng; GAO, Zhijuan. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. **Cellulose**, v. 15, n. 6, p. 789–796, 2008.

ZADORECKI, Paul; MICHELL, Anthony J. Future prospects for wood cellulose as reinforcement in organic polymer composites. **Polymer Composites**, v. 10, n. 2, p. 69-77, 1989.

ZHANG, Yi Heng Percival; LYND, Lee R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88, n. 7, p. 797–824, 2004.

ZHAO, Pingping; ZHANG, Lina. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: Role of urea. **Cellulose**, n. 21, p.1183-1192, 2015.

ZHOU, Jinping; ZHANG, Lina. Solubility of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. **Polymer Journal**, p. 866–870, 2000.

ZUCCA, Paolo; FERNANDEZ-LAFUENTE, Roberto; SANJUST, Enrico. Agarose and its derivatives as supports for enzyme immobilization. **Molecules**, v. 21, n. 11, p. 1–25, 2016.