

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE
OBTIDOS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
FORMULAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA**

MURILO CLEMENTE DE SIQUEIRA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO**

Campos dos Goytacazes – RJ

Março de 2017

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE
OBTIDOS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
FORMULAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA**

MURILO CLEMENTE DE SIQUEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração: Polímeros e Compósitos.

Orientador: Prof. DSc. Djalma Souza

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO**

Campos dos Goytacazes – RJ

Março de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

48/2017

Siqueira, Murilo Clemente de

Modificação superficial de nanocristais de celulose obtidos do bagaço de cana-de-açúcar para formulação de nanocompósitos de matriz polimérica / Murilo Clemente de Siqueira. – Campos dos Goytacazes, 2017.

xv, 73 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: Djalma Souza.

Área de concentração: Polímeros e compósitos.

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA FORMULAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

MURILO CLEMENTE DE SIQUEIRA

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração: Polímeros e Compósitos.

Orientador: Prof. DSc. Djalma Souza

Comissão examinadora:

Prof^a. DSc. Regina Maria Pinheiro – IFF-Guarus

Prof^a. DSc. Marco Antônio Guimarães Barbosa Gomes– LCQUI/CCT/UENF

Prof. DSc. Michel Picanço Oliveira – LAMAV/CCT/UENF

Prof. DSc. Djalma Souza – Orientador – LAMAV/CCT/UENF

“Se quer viver uma vida feliz, agarre-se a uma meta, não às pessoas nem às coisas.”

Albert Einstein

Dedico esta dissertação a Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir ter saúde para me dedicar ao trabalho.

Agradeço a minha família pelo apoio moral e pela compreensão e reconhecimento nos momentos de ausência.

Agradeço a todos meus amigos do LAMAV em especial aos do Setor de Polímeros Larissa, Frirlei, Rodrigo, Fernanda, Katia, Tcharllis, Magno, Ellen, Babara, Mariana, Marcos, Darlan e Mayara e de outros setores, Carla, Thais, Julliam, Laryce, Clarisse, Tarcília, Maria Luiza, Pamela, Thiago, Lucas Amaral e Lucas Lopes pelo apoio moral e psicológico durante o curso e os bons e maus momentos juntos durante eventos, Congressos e disciplinas.

Agradeço aos Professores Rubén Sanchez, Djalma, Eduardo Atem, Márcia e Raúl pelos ensinamentos.

Agradeço ao meu Orientador Djalma, por me aturar e por ser um orientador bem dedicado me orientando muito bem na pesquisa.

Agradeço ao Professor Carlos Matos, do LCQUI/UENF pelo apoio com as Análises de RMN.

Agradeço a Rosemberg, Frederico Galaxe, Marcelo Neves e Izabel, meus professores de graduação, que sempre me incentivaram a ir além dos meus conhecimentos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
1.2 Justificativa.....	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Nanocompósitos.....	3
2.2 – Nanofibras de Celulose.....	3
2.2.1 – Fibras lignocelulósicas.....	3
2.2.2 – Extração de nanocelulose: tratamento alcalino e hidrólise ácido.....	12
2.3 – Modificação superficial de nanocristais de celulose.....	18
2.4 – Propriedades de nanocompósitos com nanocelulose modificada superficialmente.....	22
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 – Materiais.....	28
3.2 – Obtenção dos nanocristais de celulose.....	28
3.3 – Modificação superficial dos nanocristais de celulose.....	29
3.3.1 – Acetilação com anidrido acético.....	29

3.3.2 – Esterificação com ácido maleico.....	30
3.4 – Caracterização por espectroscopia de infravermelho.....	31
3.5 – Ressonância Magnética Nuclear.....	31
3.6 – Caracterização por Difração de raios-x.....	32
3.7 – Microscopia Eletrônica de transmissão	33
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 – Análise dos produtos de reação por Espectroscopia de Infravermelho.....	36
4.1.1 – Reações de Acetilação.....	36
4.1.2 – Esterificação com Ácido Maleico.....	39
4.2 – Difração de Raio X.....	40
4.2.1 – Reações de Acetilação.....	40
4.2.2 – Esterificação com ácido maleico.....	42
4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
4.4 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	49
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	51
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS.....	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de materiais que contém celulose proveniente da madeira (Adaptada de Mohanty <i>et al.</i> , 2002).....	4
Tabela 2 – Composição química de materiais que contém celulose proveniente de componente que não são madeira (Adaptada de Mohanty <i>et al.</i> , 2002).....	5
Tabela 3 – Porcentagem de cristalinidade e temperaturas <i>onset</i> e de máxima taxa de degradação para os produtos de reação alcalina e ácida (Chao Liu <i>et al.</i> , 2016)	15
Tabela 4 – Dimensões da nanocelulose em diferentes condições de hidrólise (Liu <i>et al.</i> , 2016).....	16
Tabela 5 – Molhabilidade das nanofibrilas celulose bacteriana funcionalizados (Lee K. <i>et al.</i> , 2009).....	20
Tabela 6 – Temperatura <i>onset</i> e de máxima taxa de degradação obtidas por análise termogravimétrica para nanocompósitos com nanocelulose acetilada e não acetilada (adaptada de Tomé <i>et al.</i> , 2011).....	21
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea (T _g), temperatura de cristalização (T _c), Temperatura de fusão (T _m), porcentagem de cristalinidade (XC) e temperatura de degradação <i>onset</i> (T <i>onset</i>) dos nanocompósitos de PLLA e nanocelulose funcionalizada (Lee K. <i>et al.</i> , 2009).....	22
Tabela 8 – Permeabilidade ao vapor d'água de filmes de EVA e dos nanocompósitos com os CNC modificados e não modificados (espessura do filme de 300 ± 10 µm e os ensaios conduzidos a 38°C) (Tan <i>et al.</i> , 2015).....	23
Tabela 9 – Descrição das reações realizadas e nomenclatura dos produtos de reação.....	33

Tabela 10 – Principais bandas atribuídas à celulose (adaptado de Ilharco et al., 1997).....	34
Tabela 11 – Relação de Intensidade dos grupos de ésteres típicos de celulose.....	36
Tabela 12 – Relação de Intensidade para os grupos ésteres proveniente de reação de esterificação da nanocelulose.....	37
Tabela 13 – Porcentagem de cristalinidade da nanocelulose e dos produtos de acetilação.....	39
Tabela 14 – Porcentagem de cristalinidade da nanocelulose e dos produtos de acetilação	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de classificação de biofibras de reforço (Khalil <i>et al.</i> , 2012)	4
Figura 2 – Apresentação de camadas da fibra (Barnett <i>et al.</i> , 2004)	6
Figura 3- Difratoograma de Raio X de Celulose I (Lengowski <i>et al.</i> , 2013) ..	7
Figura 4 - Esquema de empacotamento de células da Celulose I (Zugmaier <i>et al.</i> , 2001)	8
Figura 5- Difratoograma de Raio X de Celulose II adaptado de (Lengowski <i>et al.</i> , 2013)	9
Figura 6- Esquema de empacotamento de células da Celulose II (Zugmaier <i>et al.</i> , 2001).....	9
Figura 7- Esquema de empacotamento de células da Celulose III (Zugmaier <i>et al.</i> , 2001)	10
Figura 8 – Esquema de empacotamento de células da Celulose IV1 (Zugmaier <i>et al.</i> , 2001)	10
Figura 9 – Esquema representativo da estrutura das parede celular e organização das microfibrilas de celulose (Siqueira <i>et al.</i> , 2010)	11
Figura 10 – Difratoograma de raios-X para alga desalginatada, fibra designificada e produto de hidrólise ácida após 4 h (Feng <i>et al.</i> , 2015)	13
Figura 11 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (a) das fibras de madeira macia como recebida; (b) após tratamento alcalino; (c) após o processo de moagem (Afra <i>et al.</i> 2013)	14

Figura 12 – Micrografias microscopia eletrônica de transmissão (a) Hidrólise com ácido sulfúrico, (b) Hidrólise com ácido fórmico/clorídrico (Liu <i>et al.</i> , 2016)	16
Figura 13 – Difração de raio-x de pó padrão de fibras não tratadas e fibras tratadas quimicamente (Alemdar <i>et al.</i> ,2008)	17
Figura 14 – (a) Espectro de FTIR de <u>a</u> nanocristais de algodão não modificado; <u>b</u> nanocristais acetilados. (b) Espectro de FTIR das diferentes condições de acetilação: 1 - reação à 40°C por 1 hora, 2 - reação à 40 por 2 horas, 3 - reação à 40°C por 3 horas, 4 - reação à 30°C por 3 horas e 5 - reação à 30°C por 2 horas (adaptado de Yan <i>et al.</i> , 2013)	18
Figura 15 – Padrões DRX de (a) nanocristais não modificados; (b) nanocristais acetilados (Yan <i>et al.</i> , 2013)	19
Figura 16 – microscopia eletrônica de varredura de (a) nanofibrila não modificada, (b) nanofibrila modificada com ácido acético, (c) nanofibrila modificada com ácido hexanóico e (d) nanofibrila modificada com ácido dodecanóico (Lee K. <i>et al.</i> , 2009)	20
Figura 17 – Curvas tensão-deformação de filmes de EVA Puro, e nanocompósito de EVA com 1% de nanocristais de celulose (CNC) não modificados e modificados com grupos de 8,12 e 16 átomos de carbonos (Tan <i>et al.</i> ,2015)	24
Figura 18 – Fluxograma das etapas de trabalho	25
Figura 19 – Representação da estrutura química do (a) ácido maleico; e (b) anidrido acético	27
Figura 20 – Representação esquemática da reação de (a) acetilação e (b) esterificação (Adaptado de Ramírez <i>et al.</i> , 2016)	32
Figura 21 – Espectros de FTIR da nanocelulose e dos produtos de reação de acetilação.....	35

Figura 22 – Espectros de infravermelho da nanocelulose e dos produtos de esterificação com ácido maleico	37
Figura 23 - Difratoograma de raios-X da nanocelulose e dos produtos de acetilação	38
Figura 24 - Difratoograma de raios-X da nanocelulose e dos produtos de esterificação	40
Figura 25 - Micrografias de microscopia eletrônicas de transmissão com barra de aumento de 1 micrômetro para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) AC1; (c) AC2; (d) AC3; (e) AC4	43
Figura 26 - Micrografias de microscopia eletrônicas de transmissão com barra de aumento de 500 nanômetros para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) AC1; (c) AC2; (d) AC3; (e) AC4	44
Figura 27 - Micrografias de microscopia eletrônicas de transmissão com barra de aumento de 1 micrômetro para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) EMA1; (c) EMA2; (d) EMA3; (e) EMA4	45
Figura 28 - Micrografias de microscopia eletrônicas de transmissão com barra de aumento de 500 nanômetros para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) EMA1; (c) EMA2; (d) EMA3; (e) EMA4	46
Figura 29 – Espectros de RMN ¹ H para os nanocristais de celulose	47
Figura 30 – Espectros de RMN ¹ H para os produtos de acetilação (a) 3 e (b) 2.....	48
Figura 31 – Espectros de RMN para os produtos de esterificação (a) 2 em DMSO-d ₆ a 50°C; e (b) 4 em D ₂ O a 30°C	50

RESUMO

O presente trabalho estuda a modificação superficial de nanocristais de celulose extraídos do bagaço de cana-de-açúcar por meio de acetilação com anidrido acético e esterificação com ácido maleico. Os produtos de reação foram avaliados por espectrofotometria de infravermelho (FTIR) para analisar o surgimento de novas bandas características aos grupos ésteres de cada agente modificante; análises de Difração de Raios-X (DRX) para verificar a porcentagem de cristalinidade da nanocelulose e dos produtos de reação e o efeito das reações sobre os domínios cristalinos dos nanocristais; análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas para verificar se as dimensões dos produtos de hidrólise ácida e reação de esterificação estão em escala nanométrica e avaliar o efeito dos agentes modificadores na dispersão e existência de aglomerações; análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foi feita nos produtos de reação para confirmar a existência dos grupos ésteres na superfície dos nanocristais. Os resultados evidenciam a existência de grupos ésteres provenientes das reações de acetilação e esterificação. Porém o rendimento das reações foi baixo devido a reação ocorrer apenas na superfície dos nanocristais de celulose. Estima-se que a interação entre os nanocristais modificados e matrizes poliméricas possa ser melhorada com os produtos de reação obtidos no presente trabalho.

Abstract

The present work studies the surface modification of cellulose nanocrystals extracted from the sugarcane bagasse through acetylation with acetic anhydride and esterification with maleic acid. The reaction products were evaluated by infrared spectrophotometry (FTIR) to analyze the appearance of new bands characteristic of the ester groups of each modifying agent; X-ray diffraction (XRD) analysis to verify the percentage of crystallinity of the nanocellulose and the reaction products and the effect of the reactions on the crystalline domains of the nanocrystals; Transmission electron microscopy (MET) analyzes were carried out to verify if the dimensions of the acid hydrolysis and esterification reaction products are at nanometer scale and to evaluate the effect of the modifying agents on the dispersion and the existence of agglomerations; Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis was performed on the reaction products to confirm the existence of the ester groups on the surface of nanocrystals. The results show the existence of ester groups from acetylation and esterification reactions. However, the yield of the reactions was low due to the reaction occurring only on the surface of the cellulose nanocrystals. It is estimated that the interaction between modified nanocrystals and polymer matrices can be improved with the reaction products obtained in the present work.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de pesquisas sobre nanocompósitos de polímeros naturais como os nanocristais de celulose tem aumentado bastante nos últimos anos. O que pode ser atribuído ao fato destes nanocompósitos serem biodegradáveis, produzidos com recursos renováveis, serem leves e de com propriedades mecânicas relativamente superiores à matriz (Siró *et al.*, 2010; Gardini *et al.*, 2015).

A Adição de nanocargas como a nanocelulose na formulação de nanocompósitos tem encontrado limitações no que diz respeito à interação carga/matriz. De modo geral a matriz é hidrofóbica enquanto a nanocarga tem caráter hidrofílico. Tal desequilíbrio hidrofóbico/hidrofílico dá origem a nanocompósitos com má adesão nanocarga/matriz e aglomeração das nanocargas o que resulta em um material com propriedades inferiores. Assim, ainda é necessário avançar no estudo de nanocompósitos formulados com nanocelulose com o intuito de modificar o caráter hidrofóbico/hidrofílico através da modificação do polímero ou da superfície da nanocelulose. Pesquisas que desenvolveram a modificação superficial da nanocelulose têm sido reportadas e os resultados são satisfatórios (Kang H. *et al.*, 2015; Lee K. *et al.*, 2014; Khalil *et al.*, 2012).

Nos estudos já encontrados de misturas com nanocristais de celulose, as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência a tração, propriedades térmicas como temperatura de degradação e temperatura de fusão, bem como as propriedades de transporte como inibição de absorção de água, são melhoradas significativamente dependendo do tipo de modificação feita nas nanocargas (Tan *et al.*, 2015).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é promover a modificação superficial de nanocristais de celulose para alterar o caráter hidrofílico característico a estes melhorando assim a adesão a matrizes poliméricas hidrofóbicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- isolar nanocristais por hidrólise ácida com H_2SO_4 .
- aplicar a metodologia de acetilação dos nanocristais isolados sem modificar a estrutura dos domínios cristalinos.
- aplicar a metodologia de modificação superficial dos nanocristais com anidrido acético e ácido maleico.
- caracterizar os produtos de reação de modificação superficial.

1.2 Justificativa

A Presente proposta de trabalho pretende contribuir com resultados a respeito da modificação superficial de nanocristais de celulose. A modificação é uma alternativa necessária para formulação de nanocompósitos com matrizes hidrofóbicas, pois favorece a dispersão e adesão, variáveis, fundamentais no desenvolvimento de nanocompósitos com boas propriedades.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Nanocompósitos

Os Nanocompósitos são uma mistura de materiais multifásicos em que uma das fases deve ter pelo menos uma dimensão inferior a 100nm (Hussain *et al.*, 2006). O desenvolvimento de nanocompósitos se deve ao fato destes materiais gerarem produtos relativamente mais leves, apresentarem módulo de elasticidade, resistência a tração, entre outras propriedades mecânicas, superiores a outros materiais convencionais. Tal comportamento pode ser atribuído à elevada área superficial de contato das nanopartículas com a matriz, fazendo com que os nanocompósitos tenham propriedades relativamente melhores que os demais materiais (Mittal *et al.*, 2014).

Os Nanocompósitos preparados utilizando nanofibras de celulose e matriz polimérica biodegradável, tais como poliácido láctico (PLA), poli(3-hidroxibutirato) (PHB), quitosana, amido e derivados de celulose, podem contribuir para a sustentabilidade do meio ambiente por minimizarem os impactos ambientais após o descarte destes materiais no meio ambiente (Reddy *et al.*, 2013).

2.2– Nanofibras de Celulose

2.2.1- Fibras lignocelulósicas

Fibras lignocelulósicas são fibras naturais que são naturalmente produzidas em plantas e são constituídas de hemicelulose, celulose, lignina, pectina e pigmentos (Siqueira *et al.*, 2010). As Fibras Naturais são encontrados na natureza em caules, folhas, palha, fio de semente e núcleo do caule. Elas são classificadas de acordo com a origem em fibras provenientes da madeira e de partes que não são denominadas de madeira. Na Figura 1 pode-se ver um fluxograma de classificação das fibras lignocelulósicas provenientes da madeira e de componentes das plantas que não são madeira, bem como a fonte de cada tipo de fibra. Na Tabela 1 e Tabela 2 é relacionada a proporção de hemicelulose, celulose, lignina e pectina das diferentes fontes de fibras lignocelulósicas (Khalil *et al.*, 2012; Mohanty *et al.*, 2002).

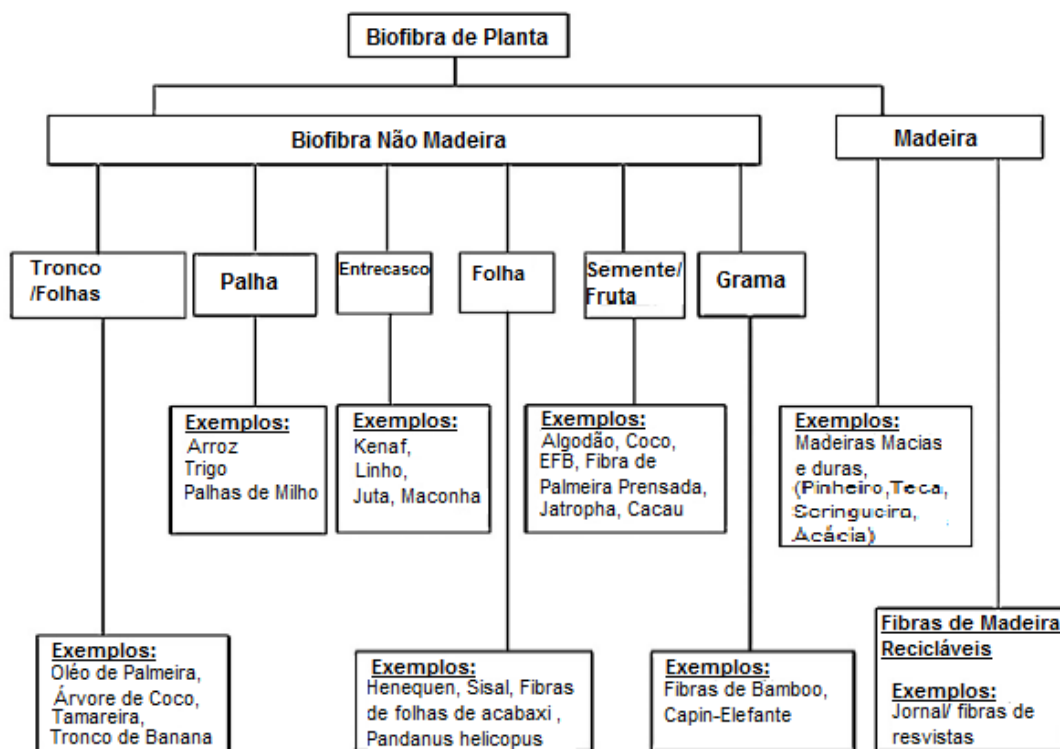


Figura 1. Representação esquemática de classificação de biofibras de reforço (Khalil *et al.*,2012).

Tabela 1 – Composição química de materiais que contém celulose proveniente da madeira (Adaptada de Mohanty *et al.*,2002).

Tipo de fibra lignocelulósicas	Fonte	Composição (%)			
		Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extraída
Madeira	Madeira Dura	43-47	25-35	16-24	2-8
	Madeira Macia	40-44	25-29	25-31	1-5

Tabela 2 – Composição química de materiais que contém celulose proveniente de componente que não são madeira (Adaptada de Mohanty *et al.*, 2002).

Tipo de fibra	Composição (%)				
	Fonte	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extraída
lignocelulósicas	Bagaço de cana de açúcar	40	30	20	10
	Coco	32-43	10-20	43-49	4
	Espiga de Milho	45	35	15	5
	Talos de Milho	35	25	35	5
	Algodão	95	2	1	0,4
	Linho (Macerado)	71	21	2	6
	Linho (Não Macerado)	63	12	3	13
	Juta	71	14	13	2
	Sisal	73	14	11	2
	Palha de Trigo	30	50	15	5

A fibra lignocelulósica pode ser dividida em 3 camadas a parede primária, parede secundária representada pelas subcamadas (S1, S2 e S3) e Lamella do Meio. Onde S2 se apresenta os arranjos orientados em Hélice em formato Z enquanto S1 e S3 podem se apresentar tanto em hélice formato S como em formato Z, uma representação das camadas da fibra pode se ver na Figura 2. A parede secundária consiste de 40-80% de celulose ,5-25% lignina e 10-40% de hemicelulose, sendo assim a parede secundaria tem a maior concentração de celulose da fibra, mas especificamente na camada S2 (Barnett *et al.*, 2004., Khalil *et al.*, 2016).

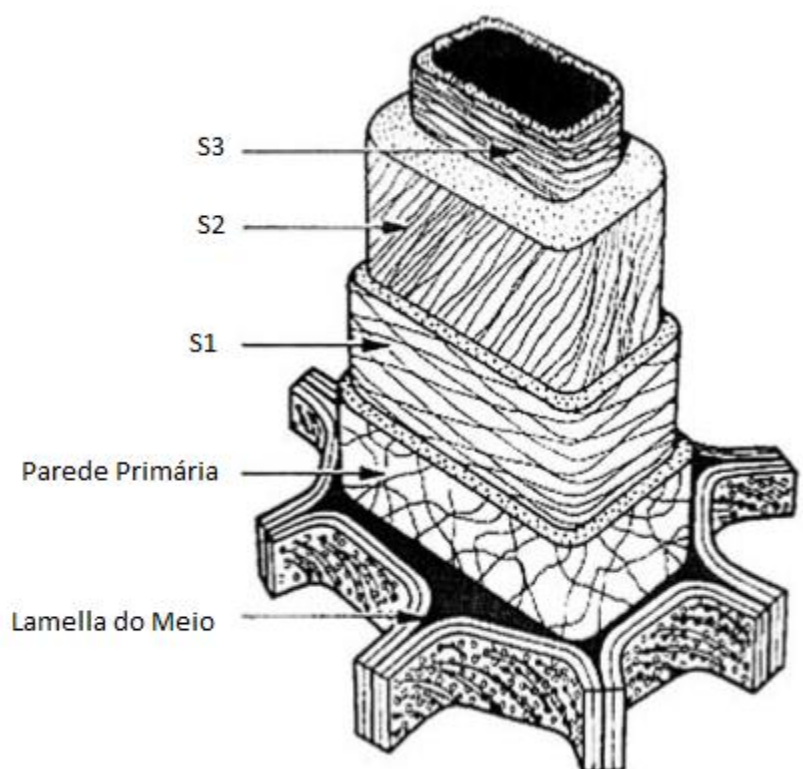


Figura 2 – Apresentação de camadas da fibra (Barnett *et al.*, 2004).

Celulose também chamada de celobiose, é formada de monômeros com duas moléculas esterificadas de D-glicose unidos por ligações glicosídicas β -1,4, também contendo seis grupos de Hidroxilas. Estes monômeros tem ligações de ponte de hidrogênio que possibilitam ligações intra e intermolecular (Silva *et al.*, 2009).

Hemicelulose é um grupo de polissacarídeos compostos pela combinação de 5- e 6- anéis de carbono de açúcar assim contendo diversas unidades de açúcares, a hemicelulose é muito hidrofílica (Jacob *et al.*, 2008). A hemicelulose também tem a função de agente compatibilizante entre lignina e a celulose na célula das fibras (Thielemans *et al.*, 2009).

Lignina é altamente hidrofóbica e amorfa em sua forma natural, não pode ser quebrada em unidades de monômeros e não é solúvel na maioria dos solventes, é constituída de um copolímero tridimensional complexo constituente de aromáticos e alifáticos de alta massa molar, contendo 5 grupos de hidroxilas e 5 grupos de metoxila por unidade de construção. Isolar a lignina em seu estado nativo ainda não foi possível devida a sua estrutura química complexa (Jacob *et al.*, 2008).

A estrutura cristalina da Celulose Nativa (Celulose I) é reconhecida por cristalizar simultaneamente em uma cadeia tricônica na estrutura I α que é metaestável e duas modificações de cadeia I β de estrutura monocíclica, ambas alomorfos e empacotadas em arranjos de cadeias paralelas como pode ser vista na Figura 4 (Zugenmaier *et al.*, 2001; Khalil *et al.*, 2016). Na Figura 3 os picos cristalinos e o halo amorfo ficam situados entre os ângulos $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ e $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ que é característico do difratograma de raio-x de celulose tipo I (Lengowski *et al.*, 2013).

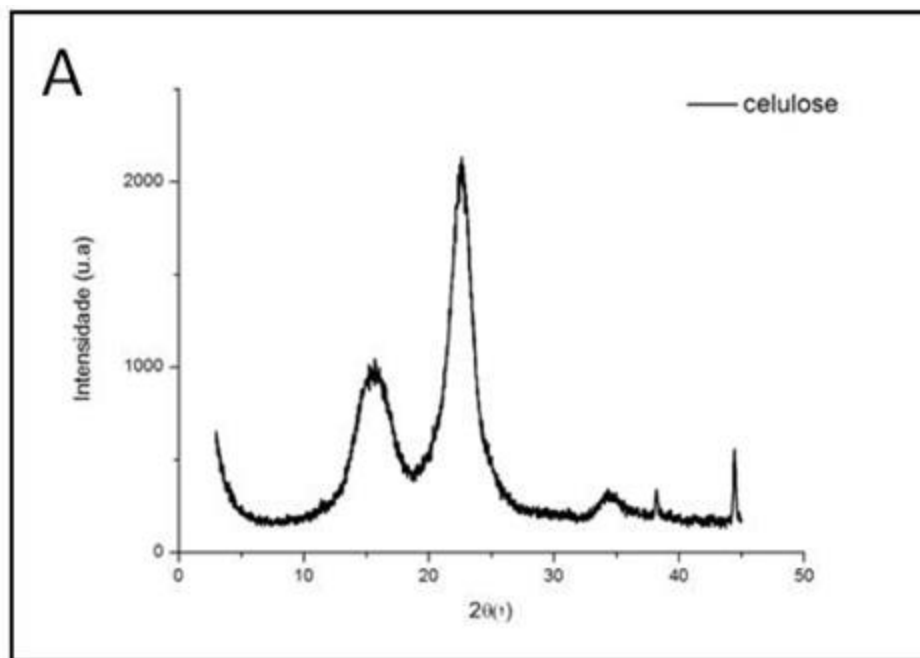


Figura 3- Difratograma de Raio X de Celulose I (Lengowski *et al.*, 2013).

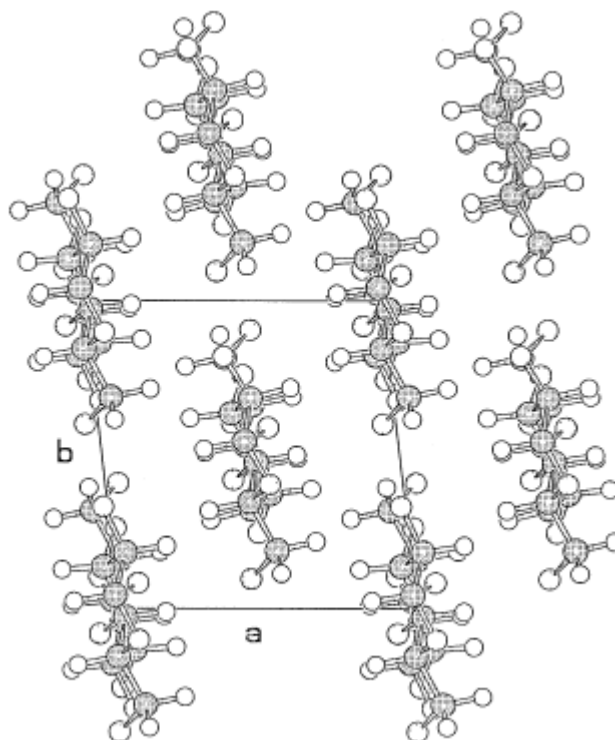


Figura 4 - Esquema de empacotamento de células da Celulose I (Zugenmaier *et al.*, 2001).

Celulose II as cadeias são rearranjadas depois da mercerização (tratamento alcalino) ou regeneração (após hidrólise ácida) no qual estão explicados no tópico 2.2.2), em cadeias anti paralelas em 2 células unitárias, é a alomorfa mais estável seu esquema de empacotamento de células pode ser visto na Figura 6 (Zugenmaier *et al.*, 2001, Khalil *et al.*, 2016). Na Figura 5 observa-se o surgimento do pico característico do difratograma de raio-x da celulose tipo II entre os ângulos $13^{\circ} \leq 2\theta \leq 15^{\circ}$ e $18^{\circ} \leq 2\theta \leq 22^{\circ}$ (Lengowski *et al.*, 2013).

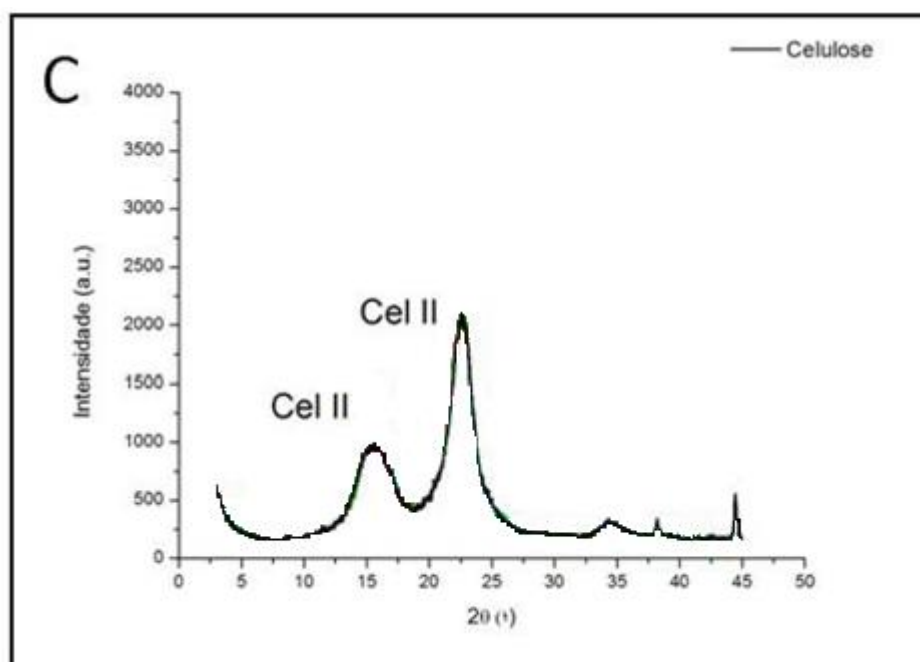


Figura 5- Difratoograma de Raio X de Celulose II (adaptado de Lengowski *et al.*, 2013).

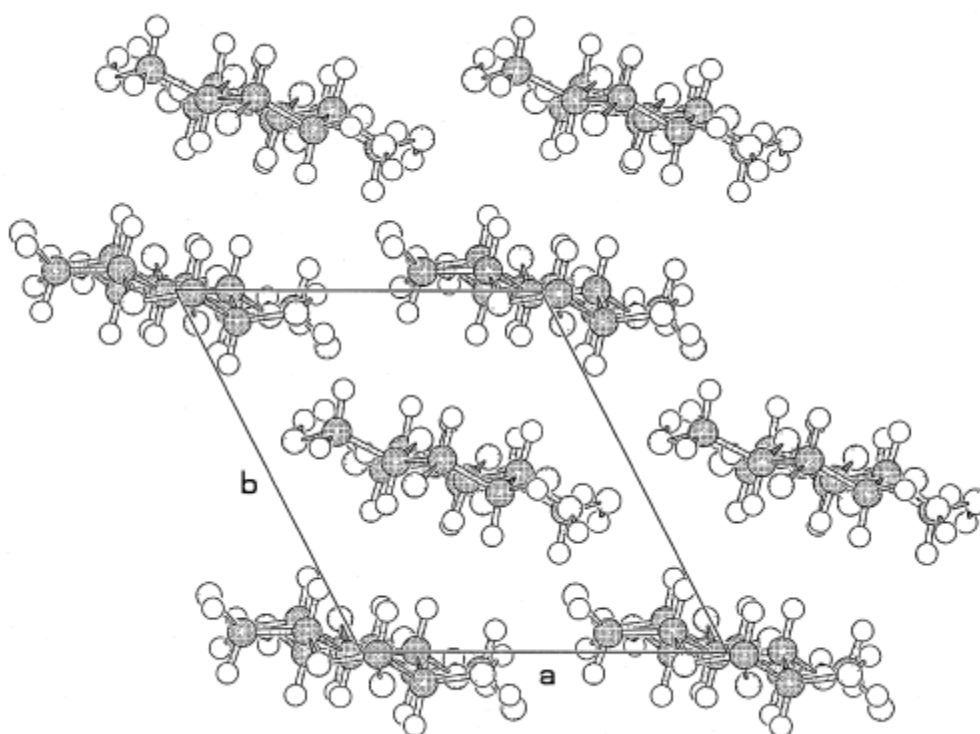


Figura 6- Esquema de empacotamento de células da Celulose II (Zugenmaier *et al.*, 2001).

Celulose III é obtida através do tratamento de celulose com líquidos amônionicos seu esquema de empacotamento de células pode ser visto na Figura 7 (Zugenmaier *et al.*, 2001).

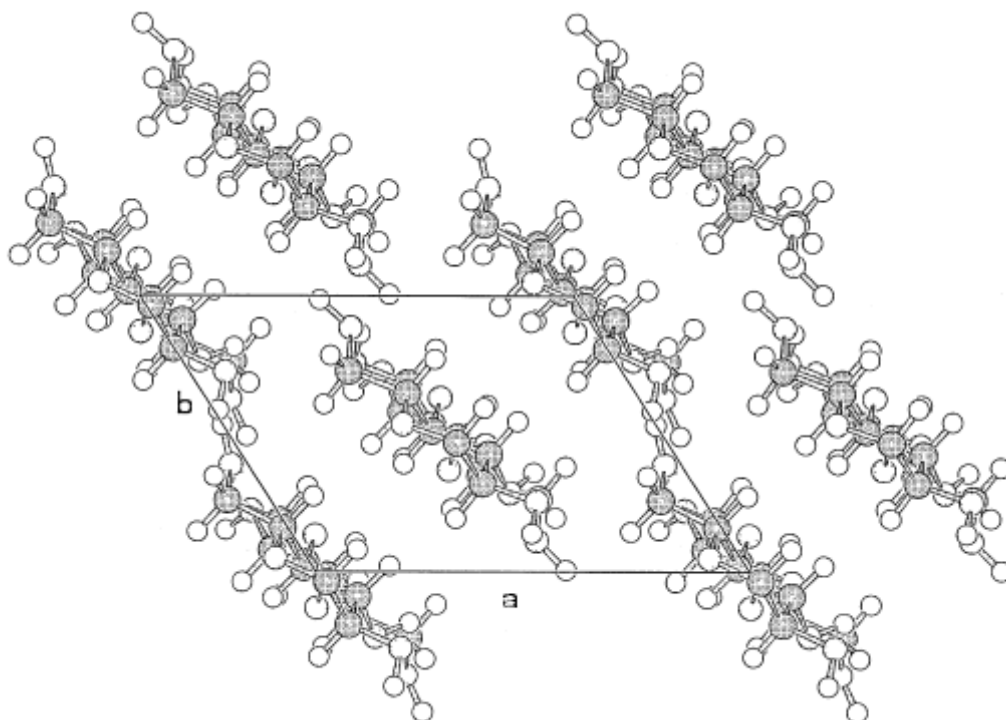


Figura 7- Esquema de empacotamento de células da Celulose III (Zugenmaier *et al.*, 2001).

Celulose IV é obtida através do tratamento de aquecimento da celulose III seu esquema de empacotamento de células pode ser visto na Figura 8 (Zugenmaier *et al.*, 2001).

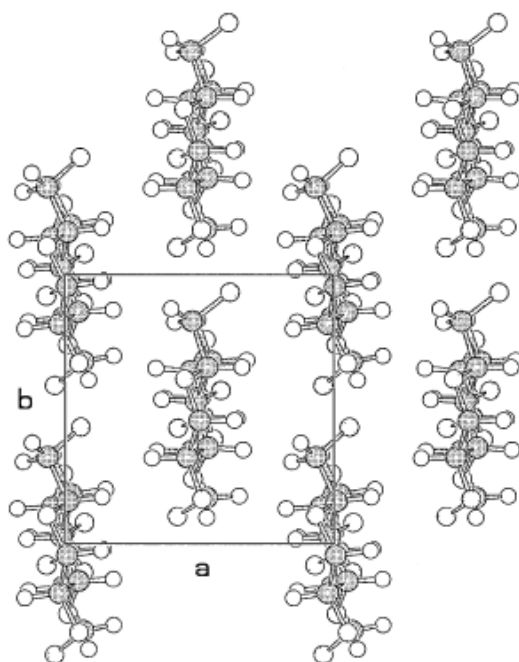


Figura 8 - Esquema de empacotamento de células da Celulose IV1 (Zugenmaier *et al.*, 2001).

Os nanocristais de celulose são isolados a partir das fibrilas de celulose que são envolvidas pelos elementos não celulósicos (hemicelulose, lignina, pectina e pigmentos) que ao serem removidos deixam apenas a celulose que contém região cristalina e amorfa. Os nanocristais ou nanocelulose são constituídos pela fração cristalina das fibrilas de celulose. A Figura 9 representa a estrutura das fibrilas de celulose (Siqueira *et al.*, 2010).

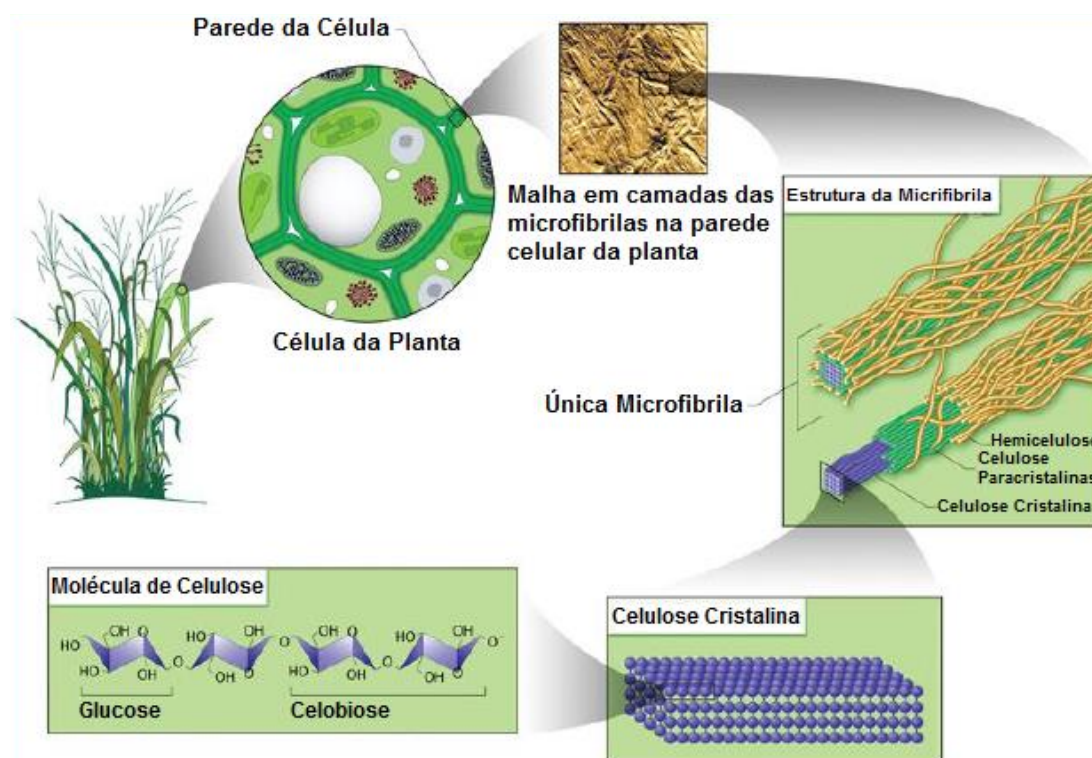


Figura 9 – Esquema representativo da estrutura da parede celular e organização das microfibrilas de celulose (Siqueira *et al.*, 2010).

2.2.2 – Extração de nanocelulose: tratamento alcalino e hidrólise ácida

O objetivo do tratamento alcalino é remover as frações não celulósicas da fibra para isolar apenas as fibrilas de celulose que são constituídas de fração amorfa e fração cristalina. Existem estudos que apresentam três métodos capazes de dissolver ou eliminar a fração amorfa das fibrilas de celulose, a hidrólise ácida, hidrólise enzimática e cisalhamento mecânico (Dufresne, 2010; Siqueira *et al.*, 2010).

A fração cristalina da fibrila de celulose possui dimensões nanométricas e constitui os nanocristais de celulose que são empregados na produção de nanocompósitos. O interesse em isolar nanocristais de celulose se deve à baixa densidade, é um recurso renovável, biodegradável, possui superfície reativa, elevada área superficial para contato com matrizes na formulação de nanocompósitos. Porém algumas desvantagens tais como absorção de umidade, incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas e limitada temperatura de processamento, necessitam ser contornadas (Dufresne, 2010; Siqueira *et. al.*, 2010).

Feng no tratamento alcalino de algas desalginatadas utilizou 2% de carbonato de sódio em solução aquosa por 2 horas à 105°C seguido de lavagem e filtragem de 3 a 5 vezes para retirar o resíduo de alginato. O produto resultante foi imerso em 2% m. de NaOH à 120°C por 2 horas. Após a reação o produto foi lavado com água e filtrado de 3 a 5 vezes para alcançar pH 7. A solução que resultou de (100 g) foi levada ao banho de ultrassom por 30 min em um ultrassom *celldisruptor* à 500W, seguido de mais um tratamento em 2,5% m. de NaOH à temperatura ambiente por 24 horas e depois lavado e filtrado de 3 a 5 vezes (Feng *et al.*, 2015).

Na hidrólise Ácida das celulose obtidas das algas de alginato após tratamento alcalino Feng *et at.* (2015) utilizou ácido sulfúrico na concentração de 64% à 70°C em diferentes tempos que variaram de 90 a 360 minutos. Após a hidrólise o produto de reação foi centrifugado por 15 minutos à temperatura ambiente com rotação entre 10000 a 12000 RPM seguido da lavagem da polpa com água deionizada, o processo foi repetido até a neutralização do ácido. A dispersão dos nanocristais de celulose em água deionizada foi obtida em um ultrassom *celldisruptor* à 500W (Feng *et at.*, 2015).

Na Figura 10 é apresentado o difratograma de difração de Raios-X obtido por Feng *et at.* (2015) as amostras *dealignate kelp* e *delignified fiber* representam, respectivamente as algas de alginato sem tratamento e após tratamento alcalino. Nota-se pouca diferença no padrão de difração para a alga antes e após tratamento alcalino que pudesse mostrar a eficiência do processo empregado na remoção de resíduos não celulósicos. Porém para o produto de hidrólise ácida CNC com 4 horas de reação nota-se picos de difração

característicos da celulose I bem definidos o que mostra a efetividade do processo de hidrólise ácida no isolamento dos nanocristais de celulose.

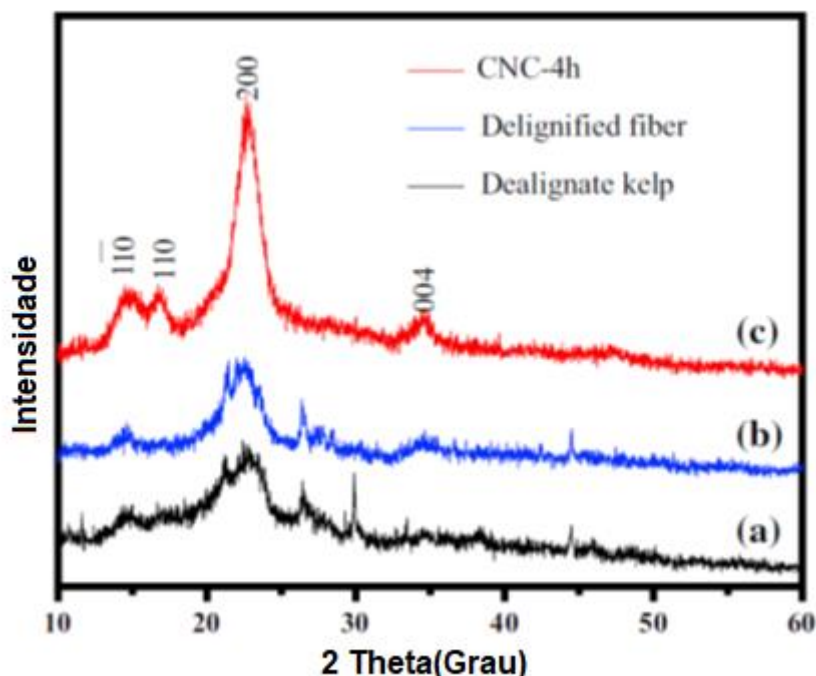


Figura 10 – Difratoograma de raios-X para alga desalginatada, fibra deslignificada e produto de hidrólise ácida após 4 h (Feng *et al.*, 2015).

Afra para produzir nanofibrilas de celulose lavou celulose alfa de madeira macia para remover os contaminantes e depois tratou elas com hidróxido de potássio por 2 horas à 80°C para remover lignina, hemicelulose e outras impurezas. Após a purificação as fibras de celulose foram moídas em disco de moagem duas vezes numa velocidade de rotação de 1500 RPM para serem reduzidas a nanofibrilas de celulose, como mostra a Figura 11. Na Figura 11 (c) observa-se morfologia característica de deslignificação das fibras lignocelulósicas pela exposição do feixe de fibrilas. Após a moagem do produto de hidrólise ácida mostrado na Figura 11(a) observa-se as nanofibrilas de celulose (Afra *et al.*, 2013).

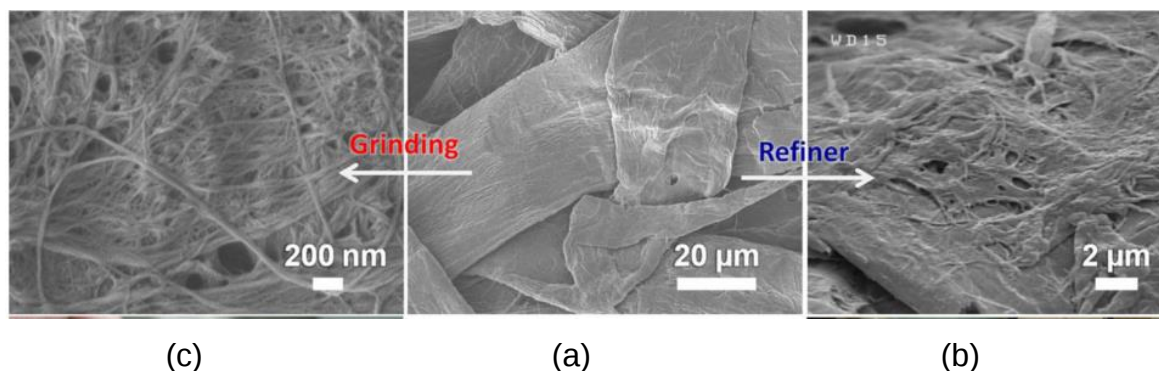


Figura 11 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (a) das fibras de madeira macia como recebida; (b) após tratamento alcalino; (c) após o processo de moagem (Afra *et al.* 2013).

Liu *et. al.* (2016) na preparação de nanocelulose extraída de resíduos de espiga de milho promoveu tratamento com 3% de NaOH por 3 horas à 100°C, depois de lavada com água até pH neutro procedeu novo tratamento alcalino utilizando 0,02 g de hipoclorito de sódio por grama de resíduo de espiga de milho por 2 horas à 80°C. Após a reação a polpa foi lavada até pH 7 seca em temperatura ambiente. Foi realizado ensaio de infravermelho para verificar a composição do produto de tratamento alcalino e obteve-se como 95,2% de celulose, 1% de lignina e 1,1% de cinzas mais resíduos sólidos. Os autores observaram que não alcançaram o mesmo resultado de outros estudos de extração completa da fração não celulósica das fibras de celulose (Liu *et. al.*, 2016).

Liu *et. al.* (2016) promoveram hidrólise ácida no produto de reação alcalina utilizado dois tipos de ácido o sulfúrico e o fórmico. Na hidrólise com ácido sulfúrico a reação foi efetuada a 45°C em solução de 64% em massa de ácido na proporção solução/massa de produto alcalino de 20 ml/g sob agitação vigorosa. O tempo da hidrólise foi de 60 minutos, após esse tempo a solução foi lavada centrifugada à 10000 RPM por 5 minutos para retirar o excesso de ácido. Após a centrifugação a polpa passou por um processo de dialise em água destilada até o pH permanecer inalterado. Na Hidrólise feita com ácido fórmico Liu *et. al.* (2016) adicionando o resíduo de espiga de milho após tratamento alcalino 0,5% em massa de ácido clorídrico misturado com 88% de ácido fórmico numa proporção de solução/água de 30 ml/g, em seguida foi posto num banho de óleo à 95°C por 30 min sob agitação à 500 rpm. Após completado o tempo de reação o frasco foi resfriado até a temperatura

ambiente com água corrente e a mistura foi centrifugada à 8000 RPM durante 5 min., foi coletado uma espécie de gel sobrenadante que foi lavado com água destilada pelo menos 8 vezes seguido de centrifugação à 8000 rpm por 5 min para remover o excesso de ácido até atingir o pH 7 (Liu *et al.*, 2016)..

Liu *et al.* (2016) realizaram análise termogravimétrica para avaliar a estabilidade térmica dos produtos de reação alcalina e ácida bem como análise de difração de raios-x e os resultados são apresentados na Tabela 3 (Liu *et al.*, 2016)..

Tabela 3 – Porcentagem de cristalinidade e temperaturas onset e de máxima taxa de degradação para os produtos de reação alcalina e ácida (Chao Liu *et al.*, 2016).

Amostra	Porcentagem de Cristalinidade	Temperatura Onset (°C)	Temperatura de máxima taxa de degradação (°C)
Resíduo de espiga de Milho sem tratamento	61,5	293	320
Hidrólise com ácido sulfúrico	55,9	278	313
Hidrólise com ácido fórmico/clorídrico	63,8	334	360

Observou-se que houve redução da estabilidade térmica do produto de hidrólise ácida com ácido sulfúrico comparado com a hidrólise promovida por ácido fórmico. Tal observação é coerente como o observado na literatura devido à sulfonação de grupos hidroxilas da celulose que tendem a reduzir a estabilidade térmica da nanocelulose isolado, diferente do que ocorre com o produto de hidrólise ácida. Os autores também observaram que a hidrólise ácida com ácido fórmico favoreceu isolar nanocristais de celulose com menor conteúdo de celulose amorfa como pode ser observado pelo aumento da porcentagem de cristalinidade (Liu *et al.*, 2016).

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos produtos de hidrólise ácida e as imagens são mostradas na Figura 12. Nota-se que há efeito das condições de hidrólise ácida sobre os nanocristais isolados.

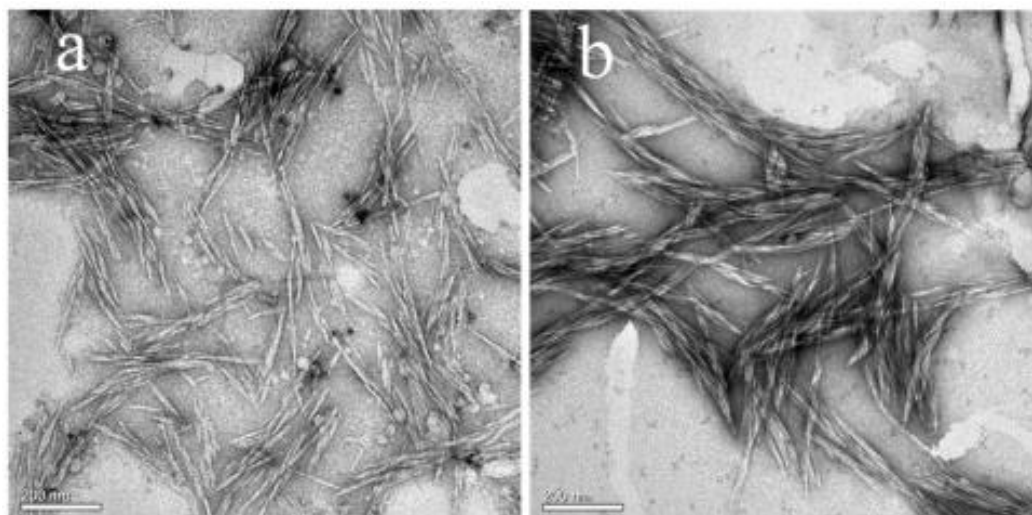


Figura 12 - Micrografias microscopia eletrônica de transmissão (a) Hidrólise com ácido sulfúrico, (b) Hidrólise com ácido fórmico/clorídrico (Liu et al., 2016).

Na Tabela 4 é relacionado o comprimento e diâmetro dos nanocristais isolados no trabalho de Liu *et. al.* (2016). A hidrólise ácida com ácido sulfúrico isolou nanocristais de menor diâmetro e comprimento enquanto a hidrólise com ácido fórmico/clorídrico isolou nanocristais de maior comprimento e diâmetro. No entanto foi observado que o produto de hidrólise com ácido fórmico/clorídrico isolou-se um produto com maior porcentagem de domínios cristalinos. Tal resultado mostra o quanto a hidrólise ácida pode afetar a morfologia do nanocristal isolado (Liu *et. al.*, 2016).

Tabela 4 - Dimensões da nanocelulose em diferentes condições de hidrólise (Liu *et al.*, 2016).

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Proporção de tamanho C/D
Hidrólise com ácido sulfúrico	198 ± 51	$5,5 \pm 1,9$	37 ± 14
Hidrólise com ácido fórmico/clorídrico	421 ± 112	$6,5 \pm 2,0$	67 ± 32

No estudo de nanocristais de celulose da palha de trigo utilizando solução de 2% m/m de solução de hidróxido de sódio a 80°C por 2 horas e hidrólise ácida com 1 M de ácido clorídrico a 80°C por 2 horas, em ambos os processos o produto de reação foi lavado para neutralizar o pH da solução. Em seu estudo os autores observaram que a cristalinidade das fibras de celulose estudada por análise de difração de raio-x do pó das fibras tratadas

quimicamente e não tratadas quimicamente mostrou um pico agudo em $2\theta=22^\circ$, como mostra a Figura 13, que é mais intenso e definido para fibras tratadas do que para fibras não tratadas, esse mostra a existência de maior cristalinidade da amostra tratada quimicamente (Alemdar *et al.*, 2008).

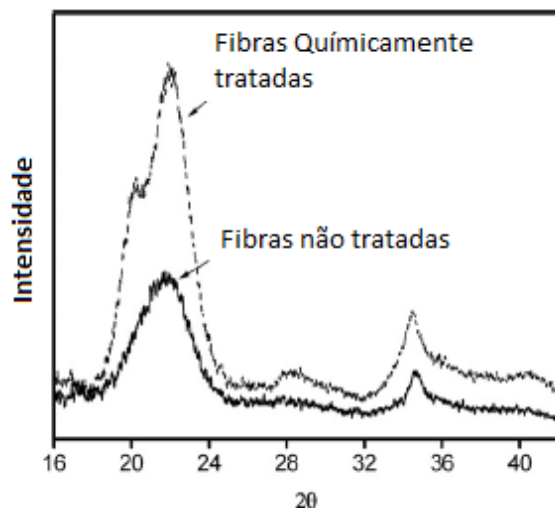


Figura 13 – Difração de raio-x de pó padrão de fibras não tratadas e fibras tratadas quimicamente (Alemdar *et al.*, 2008).

O aumento na cristalinidade das fibras de celulose tratadas é devido a remoção parcial da hemicelulose e lignina durante a hidrólise ácida. De acordo com os autores o aumento da cristalinidade das nanofibras contribui para o aumento da resistência a tração dos nanocompósitos devido à maior rigidez da nanocelulose (Alemdar *et al.*, 2008).

2.3 – Modificação superficial de nanocristais de celulose

A literatura tem mostrado que há a necessidade de modificar a superfície dos nanocristais de celulose para que estes sejam dispersos em matrizes hidrofóbicas. Desta forma haverá adesão e dispersão das nanocargas na matriz polimérica (Dufresne, 2010; Siqueira *et al.*, 2010).

Yan estudou a acetilação de nanocristais de celulose isolados a partir de algodão clínico utilizando diferentes tempos de reação e temperatura. Foi preparada uma solução de ácido fosfórico anidro através da mistura de ácido polifosfórico com 85% em massa de ácido fosfórico, em 90 g. da mistura

preparada foi imerso 10 gramas de algodão clínico que permaneceu em agitação por 2 horas. A acetilação foi realizada após a hidrólise ácida adicionando à solução resultante 15 ml de anidrido acético. Foram realizadas acetilações com os tempos de 1, 2 e 3 horas à 40°C, e 2 e 3 horas à 30°C a fim de obter diferentes amostras de nanocristais de celulose acetilados (Yan *et al.*, 2013).

Yan *et al.* (2013) avaliaram a existência de acetilação por análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), encontrando 3 bandas em 1735 , 1366 e 1214 cm^{-1} , características de grupos acetato, respectivamente correspondentes aos grupos C=O e C-O e CH₃ e redução na intensidade do sinal característico dos grupos hidroxílicos conforme observado na Figura 14 (Yan *et al.*, 2013).

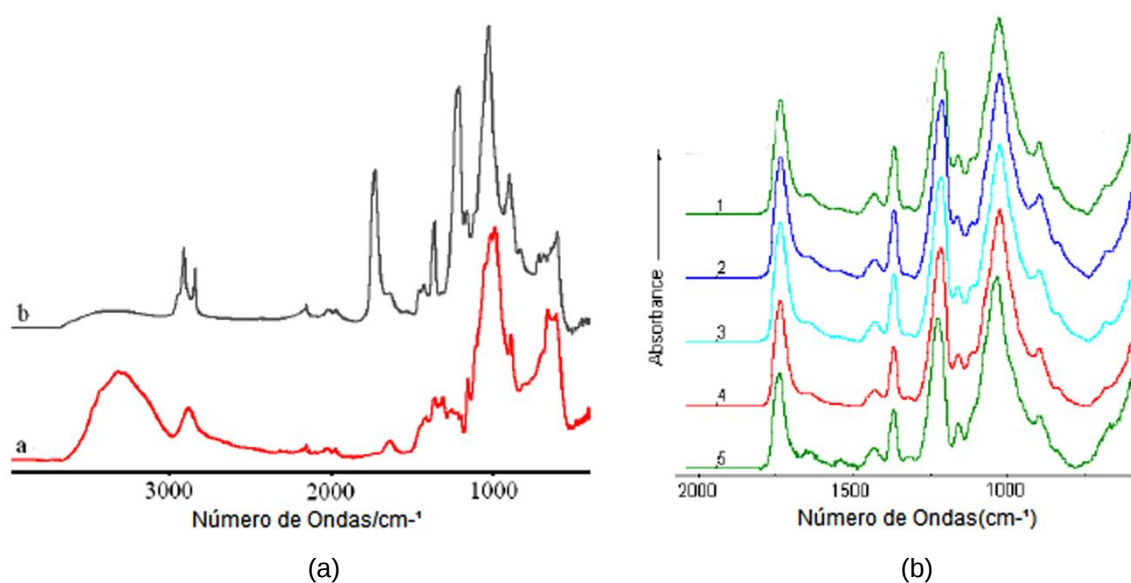


Figura 14 – (a) Espectro de FTIR de a nanocristais de algodão não modificado; b nanocristais acetilados. (b) Espectro de FTIR das diferentes condições de acetilação: 1 - reação à 40°C por 1 hora, 2 - reação à 40 por 2 horas, 3 - reação à 40°C por 3 horas, 4 - reação à 30°C por 3 horas e 5 - reação à 30°C por 2 horas (adaptado de Yan *et al.*, 2013).

Yan avaliou por difração de raios-X (DRX) que não houve mudança na estrutura cristalina da celulose. Após a acetilação os nanocristais de celulose se comportam com estrutura cristalina de celulose tipo II como pode ser observado pela Figura 15 (Yan *et al.*, 2013)

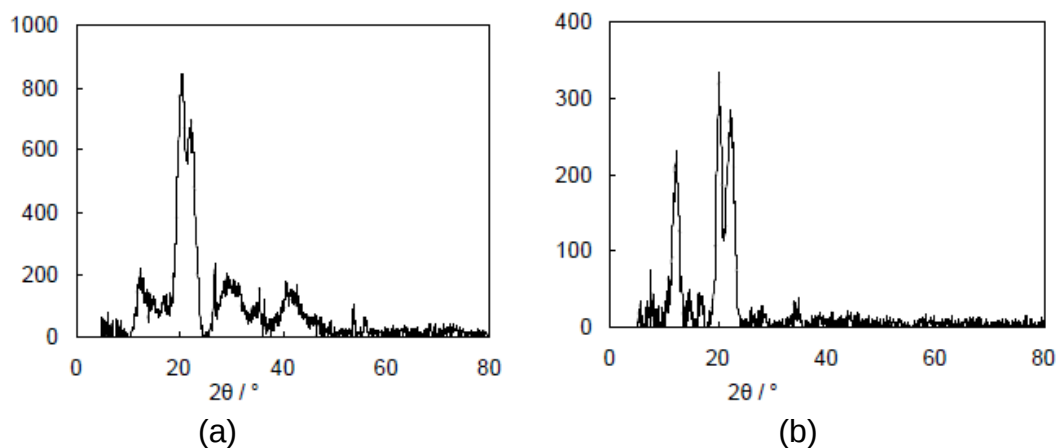


Figura 15. Padrões DRX de (a) nanocristais não modificados; (b) nanocristais acetilados (Yan *et al.*, 2013).

A funcionalização de nanofibrilas de celulose bacteriana extraídas da nata de coco foi estudada com diferentes ácidos orgânicos, como o ácido acético, ácido dodecanóico, ácido hexanóico. As reações foram realizadas com nanofibrilas de celulose diluídas em piridina e utilizando cloreto de 4-toluenossulfonila como catalisador. Para cada ácido orgânico as reações foram mantidas em agitação por 2 horas a 50°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio para evitar danos à reação de esterificação devido à presença de vapores de água (Lee K. *et al.*, 2009).

Através de imagens de MEV Lee K. *et al.* (2009) não observaram modificações morfológicas nas nanofibrilas modificadas em comparação à não modificada, como mostrado na Figura 16. Lee K. *et al.* (2009) fizeram teste de molhabilidade nas nanofibrilas de celulose bacteriana, modificadas e não modificadas, gotejando poliácido láctico fundido nas mesmas (Lee K. *et al.*, 2009).

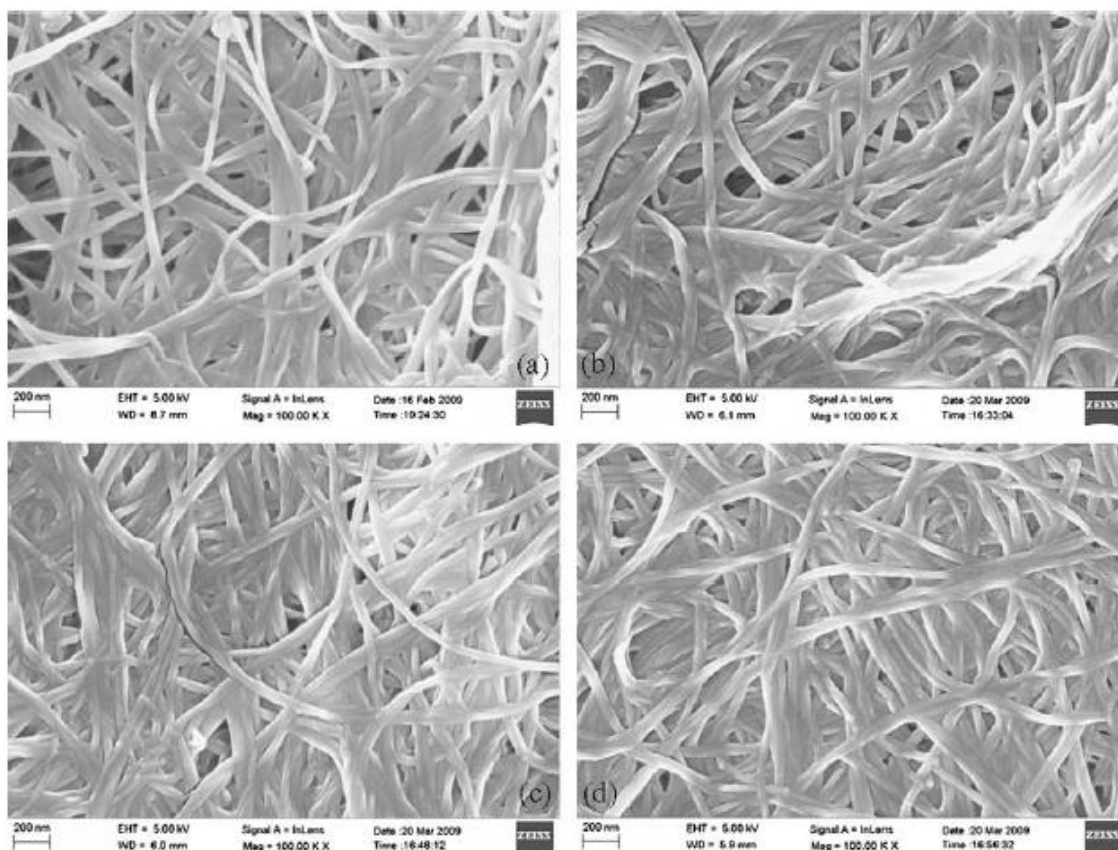


Figura 16 – microscopia eletrônica de varredura de (a) nanofibrila não modificada, (b) nanofibrila modificada com ácido acético, (c) nanofibrila modificada com ácido hexanóico e (d) nanofibrila modificada com ácido dodecanóico (Lee K. *et al.*, 2009).

Tabela 5 - Molhabilidade das nanofibrilas celulose bacteriana funcionalizados (Lee K. *et al.*, 2009).

Amostra	Angulo de Contato (°)
Nanofibrila não modificada	35,4 ± 0,8
Nanofibrila modificada com ácido acético	29,5 ± 2,9
nanofibrila modificada com ácido hexanóico	27,7 ± 2,0
nanofibrila modificada com ácido dodecanóico	20,8 ± 2,5

Lee K. *et al.* (2009) observaram que o ângulo de contato diminui com o aumento das cadeias de carbono tornando a superfície mais hidrofóbica, ou seja, com uma melhor adesão entre o polímero e a nanofibrila de celulose bacteriana funcionalizada (Lee K. *et al.*, 2009).

2.4 – Propriedades de nanocompósitos com nanocelulose modificada superficialmente

Tomé *et al.* (2011) prepararam nanocompósitos de poliácido láctico (PLLA) com nanocelulose bacteriana acetilada e estudaram a estabilidade térmica dos nanocompósitos com 1, 4 e 6 % em massa de nanocristais acetilados e não acetilados. Os autores observaram que com a acetilação houve mudança no perfil de degradação térmica dos nanocompósitos comparada à matriz de (PLLA) conforme se observa na Tabela 6 (Tomé *et al.*, 2011).

Tabela 6 – Temperatura *on-set* e de máxima taxa de degradação obtidas por análise termogravimétrica para nanocompósitos com nanocelulose acetilada e não acetilada (adaptada de Tomé *et al.*, 2011).

Amostras	T_{on-set} (°C)	T_{max} (°C)
PLLA	330	368
PLLA-1% nanocelulose	339	375
PLLA-4% nanocelulose	335	377
PLLA-6% nanocelulose	336	377
PLLA-1% nanocelulose acetilada	332	374
PLLA-4% nanocelulose acetilada	338	382
PLLA-6% nanocelulose acetilada	345	382

Tomé *et al.* (2011) observaram uma melhora na estabilidade térmica dos nanocompósitos devido à acetilação da nanocelulose. A temperatura de início do estágio de degradação (T_{on-set}) para o PLLA sem nanocelulose foi de 330°C, enquanto que para o nanocompósito com 6% em massa de nanocelulose não acetilada foi de 336°C e para o nanocompósito com 6% em massa de nanocelulose acetilada foi de 345°C. Os resultados mostram que a acetilação promoveu um retardo no início do processo de degradação térmica dos nanocompósitos. O mesmo comportamento se observa para a temperatura de máxima taxa de degradação (T_{max}), que para os nanocompósitos acetilados foi deslocada para maiores temperaturas comparada à T_{max} do PLLA (Tomé *et al.*, 2011).

Lee K *et al.* (2009) utilizaram nanofibrila de celulose funcionalizada com diferentes ácidos orgânicos (ácido acético, ácido dodecanóico e ácido

hexanóico) para formulação de nanocompósitos com poliácido láctico (PLLA). Na Tabela 7 são relacionados os resultados de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) (Lee K. *et al.*, 2009).

Tabela 7 - Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), Temperatura de fusão (T_m), porcentagem de cristalinidade (X_c) e temperatura de degradação *on-set* (T_{on-set}) dos nanocompósitos de PLLA e nanocelulose funcionalizada (Lee K. *et al.*, 2009).

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	$T_{on.set}$ (°C)
PLLA Puro	59	118	165/170	47,5	256
PLLA/BC (2% <i>m</i>)	59	102	168	46,0	275
PLLA/BC (5% <i>m</i> .)	59	99	167	47,4	279
PLLA/C2-BC (2% <i>m</i>)	59	104	168	46,2	262
PLLA/C2-BC (5% <i>m</i>)	59	105	168	44,9	270
PLLA/C6-BC (2 <i>m</i> .)	59	106	169	43,4	270
PLLA/C6-BC (5 <i>m</i> .)	59	106	168	43,8	276
PLLA/C12-BC (2 <i>m</i> .)	59	105	169	44,7	271
PLLA/C12-BC (5 <i>m</i> .)	59	97	167	46,6	268

^aBC-nanofibrila de celulose sem modificação; C2-BC nanofibrila modificada com ácido acético; C6-BC nanofibrila modificada com ácido hexanóico; C12-BC nanofibrila modificada com ácido dodecanóico.

Lee K. *et al.* (2009) observaram que a funcionalização da nanofibrila de celulose não afetou a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) da matriz de PLLA nos nanocompósitos formulados. Segundo os autores este resultado implica que a nanofibrila não afeta a mobilidade dos segmentos de cadeia do PLLA. Por outro lado eles observaram o deslocamento da temperatura de cristalização do PLLA para menor valor nos nanocompósitos o que implica que a nanofibrila modificada ou não induziu o processo de cristalização da matriz. Com isso não se observa significativa redução na porcentagem de cristalinidade. Em relação à estabilidade térmica, semelhante ao encontrado por Tomé *et al.* (2011), foi observado pelos autores deslocamento da temperatura de degradação *on-set* dos nanocompósitos para maiores valores, o que indica uma melhora na estabilidade térmica pela adição de nanofibrilas (Lee K. *et al.*, 2009).

Tan *et al.* (2015) funcionalizou nanocristais de celulose com octilamina (CNC-N8), dodecilamina (CNC-N12), hexadecilamina (CNC-N16), e formulou nanocompósitos com etileno acetato de vinila (EVA) com 1, 2 e 3 % em massa de nanocristais de celulose (CNC) modificados e não modificados. Os autores estudaram a transmissão a vapor d'água através de filmes dos nanocompósitos formulados e os resultados são relacionados na Tabela 8 (Tan *et al.*, 2015).

Tabela 8 - Permeabilidade ao vapor d'água de filmes de EVA e dos nanocompósitos com os CNC modificados e não modificados (espessura do filme de $300 \pm 10 \mu\text{m}$ e os ensaios conduzidos a 38°C) (Tan *et al.*, 2015).

Amostras de Filmes	Taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}/(\text{m}^2 \text{ dia})$)
<i>EVA Puro</i>	134 ± 4
<i>CNC-1</i>	124 ± 7
<i>CNC-2</i>	118 ± 5
<i>CNC-3</i>	100 ± 8
<i>CNC-N8-1</i>	115 ± 5
<i>CNC-N8-2</i>	109 ± 5
<i>CNC-N8-3</i>	96 ± 3
<i>CNC-N12-1</i>	105 ± 2
<i>CNC-N12-2</i>	91 ± 2
<i>CNC-N12-3</i>	87 ± 3
<i>CNC-N16-1</i>	82 ± 2
<i>CNC-N16-2</i>	80 ± 2
<i>CNC-N16-3</i>	78 ± 2

Tan *et al.* (2015) observaram que a taxa de transmissão de vapor de água diminuiu com a incorporação de nanocristais de celulose modificados e não modificados, sendo o decréscimo de permeabilidade mais significativo para os nanocompósitos formulados com nanocristais de celulose modificados superficialmente com grupos de maior cadeia carbônica, neste caso com hexadecilamina. Os resultados obtidos pelos autores mostram que há redução da difusividade de vapor d'água pelo filme a principio devido à mudança de hidrofiliicidade dos nanocristais de celulose (Tan *et al.*, 2015).

Tan *et al.* (2015) estudaram o comportamento mecânico através de ensaios de tração de nanocompósitos de EVA com 1% em massa nanocristais de celulose modificados superficialemtne com octilamina (CNC-N8),

dodecilamina (CNC-N12), hexadecilamina (CNC-N16), e não modificados, a curva tensão deformação é apresentada na Figura 17. Eles observaram que os nanocompósitos tiveram o aumento do módulo de resistência à tração e módulo de elasticidade em relação ao EVA sem a adição de nanocristais de celulose. Para os nanocompósitos formulados com nanocristais modificados superficialmente os autores observaram redução nos módulos de resistência à tração e elasticidade comparado ao nanocompósito com nanocristais não modificados, porém notaram que para esta formulação houve redução do limite de resistência a fratura (Tan *et al.*, 2015).

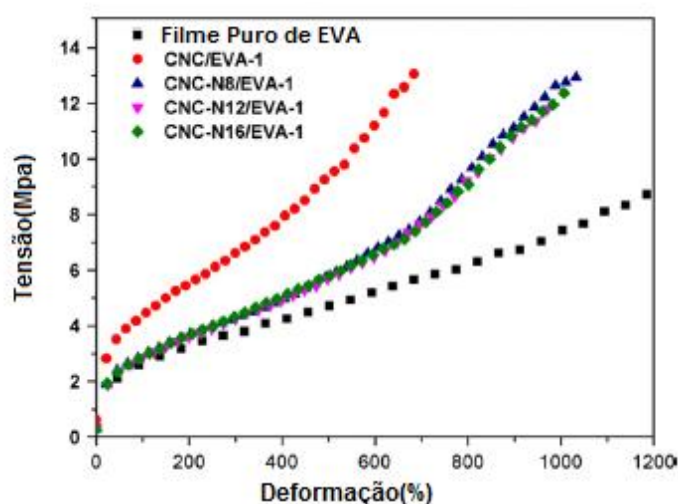


Figura 17 – Curvas tensão-deformação de filmes de EVA Puro, e nanocompósito de EVA com 1% de nanocristais de celulose (CNC) não modificados e modificados com grupos de 8,12 e 16 átomos de carbonos (Tan *et al.*,2015).

De acordo com Tan *et al.* (2015) a diferença no limite de resistência à tração entre os nanocompósitos de EVA com nanocristais modificados e não modificados pode ser à diferença na interação nanopartículas-polímero (Tan *et al.*, 2015).

A literatura mostra que a modificação superficial de nanocristais celulose, de modo geral, melhora as propriedades dos nanocompósitos formulados com estas nanocargas modificadas. O que fundamenta a necessidade de um estudo de modificação de nanocristais de celulose extraídos do bagaço de cana-de-açúcar para emprega-los como nanocargas em nanocompósitos de matriz hidrofóbica (Tan *et al.*, 2015).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 18 mostra o Fluxograma das etapas e atividades que foram desenvolvidas no decorrer da pesquisa.

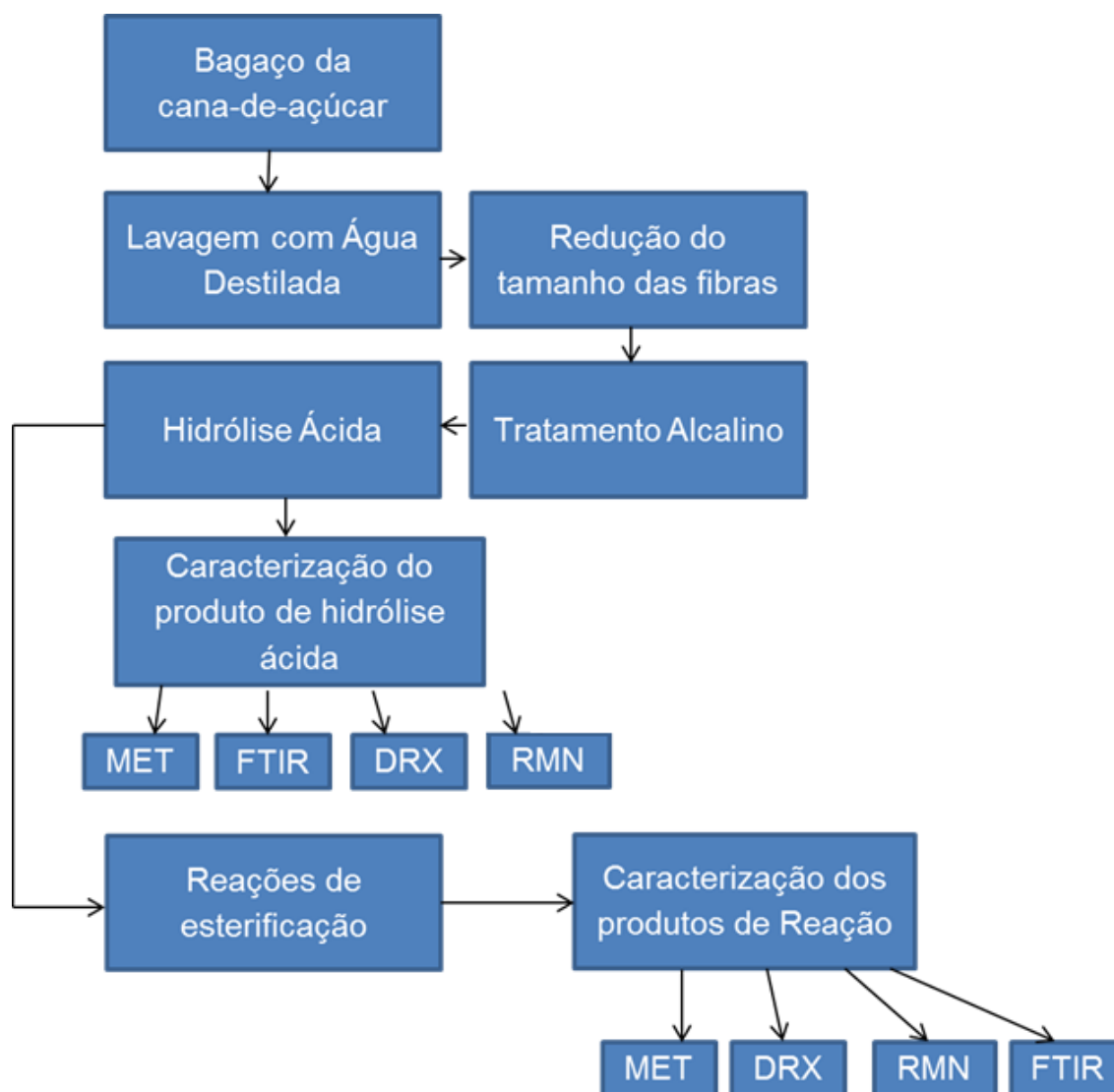


Figura 18 – Fluxograma das etapas de trabalho.

3.1 – Materiais

- O bagaço de cana-de-açúcar foi doado pela Usina Canabrava, situada no Município de Campos dos Goytacazes-RJ, recolhido após estágio de moagem. O bagaço passou por tratamentos alcalinos para a remoção dos componentes não celulósicos através da metodologia desenvolvida por Cardozo (2016). Após o tratamento alcalino as fibrilas de celulose foram atacadas através de hidrólise ácida para a remoção da fração amorfa de celulose.

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido sulfúrico adquirido da Vetec Química S/A como catalizador;
- Anidrido acético adquirido da Vetec Química S/A como agente de modificação de superfície;
- Ácido acético glacial adquirido da Vetec Química S/A para troca de solvente;
- Ácido maleico adquirido da Sigma-Aldrich como agente de modificação de superfície.

3.2 – Obtenção dos nanocristais de celulose

A poupa de bagaço de cana-de-açúcar após tratamento alcalino foi submetida à hidrólise ácida para a remoção da fração celulósica não cristalina, e assim, isolar os domínios cristalinos de dimensão nanométrica das fibrilas de celulose. A hidrólise foi realizada em uma solução de ácido sulfúrico a 64% com 1 grama de fibrila de celulose, previamente tratadas conforme metodologia de Cardozo (2016). A reação foi feita em temperatura ambiente ($\sim 28^{\circ}\text{C}$) e mantida sob vigorosa agitação por 120 min. A poupa resultante foi lavada em água destilada até pH 7 e em seguida levada a um banho ultrassom por 2 horas para desagregar a nanocelulose isolada das fibrilas de celulose pós tratamento alcalino. A suspensão foi armazenada para posterior modificação superficial dos nanocristais.

3.3 – Modificação superficial dos nanocristais de celulose

Foi realizada a modificação superficial dos nanocristais de celulose utilizando dois componentes com grupos distintos, ácido maleico e anidrido acético, cuja representação da estrutura molecular é mostrada na Figura 19.

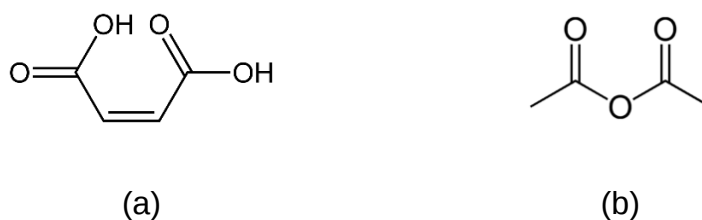


Figura 19 – Estrutura química do (a) ácido maleico e (b) anidrido acético.

As reações foram efetuadas em meio heterogêneo com o intuito de não alterar a morfologia dos nanocristais de celulose isolados, modificando apenas sua superfície. As modificações foram realizadas modificando apenas a proporção do agente de acoplamento.

3.3.1 – Reação de Acetilação com anidrido acético

A celulose obtida após a hidrólise ácida foi submetida a reação de acetilação com anidrido acético, para proporcionar modificação superficial. Para a reação foi utilizado 0,102 g de nanocelulose dispersa em 54 ml de ácido acético. Foram realizadas 4 reações de modificação nas seguintes condições:

(a) à solução de nanocelulose dispersa em ácido acético foi adicionado 2000 ppm de ácido sulfúrico que foi mantido sob agitação por 10 minutos, então foi adicionado 0,193g de anidrido acético. A reação foi mantida sob agitação por 1 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação;

(b) à solução de nanocelulose dispersa em ácido acético foi adicionado 2000 ppm de ácido sulfúrico que foi mantido sob agitação por 10 minutos, então foi

adicionado 0,193g de anidrido acético. A reação foi mantida sob agitação por 2 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação;

(c) à solução de nanocelulose dispersa em ácido acético foi adicionado 4000 ppm de ácido sulfúrico que foi mantido sob agitação por 10 minutos, então foi adicionado 0,386 g de anidrido. A reação foi mantida sob agitação por 1 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação;

(d) à solução de nanocelulose dispersa em ácido acético foi adicionado 4000 ppm de ácido sulfúrico que foi mantido sob agitação por 10 minutos, então foi adicionado 0,386 g de anidrido. A reação foi mantida sob agitação por 2 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação.

3.3.2 – Reação de Esterificação com anidrido maleico

A celulose obtida após a hidrólise ácida foi submetida a reação de esterificação com ácido maleico, para proporcionar modificação superficial. Para a reação foi utilizado 0,102 g de nanocelulose. Foram realizadas 4 reações de modificação nas seguintes condições:

(a) à solução de nanocelulose foi adicionado 2,2g de ácido maleico, 50 mL de água destilada e 2000 ppm de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação por 1 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação;

(b) à solução de nanocelulose foi adicionado 2,2g de ácido maleico, 50 mL de água destilada e 2000 ppm de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação por 2 horas e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação;

(c) à solução de nanocelulose foi adicionado 4,4g de ácido maleico, 50 mL de água destilada e 4000 ppm de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação por 1 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação;

(d) à solução de nanocelulose foi adicionado 4,4g de ácido maleico, 50 mL de água destilada e 4000 ppm de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. A

reação foi mantida sob agitação por 2 hora e então foram adicionados 100 ml de água destilada para interromper a reação.

3.4 - Caracterização por espectroscopia de infravermelho

Os produtos de reação descritos no item 3.3 foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho para acompanhar mudanças nas bandas características aos grupos funcionais dos compostos representados na Figura 12, que possivelmente tenha reagido com as hidroxilas da nanocelulose. Os produtos foram analisados com o auxílio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o sistema Prestige 21 da marca Shimadzu, existente no LAMAV/CCT, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} . As amostras secas foram misturadas ao Brometo de Potássio (KBr) e prensadas á vácuo para a formação da pastilha. Os resultados desta análise foram comparados ao espectro de infravermelho do produto de hidrólise ácida obtido com a metodologia do item 3.2.

3.5 – Ressonância Magnética Nuclear

Foi utilizada a Ressonância Magnética Nuclear ^1H (RMN ^1H) para verificar a modificação química associando as informações com os espectros de infravermelho. Os espectros de RMN ^1H foram adquiridos em um equipamento fabricado pela Bruker (unidimensional, 500 MHz) em colaboração do Professor Carlos Matos do Laboratório de Ciências Químicas (CCT/UENF). Os solventes utilizados na preparação das amostras foi Dimetilsulfóxido (DMSO) e Água Deuterada (D_2O) e as análises foram realizadas próximo da temperatura de 60°C. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm).

3.6 – Caracterização por Difração de raios-x

As amostras hidrolisadas e as amostras obtidas através das reações de modificação superficial foram caracterizadas por difração de raios-X, com o

intuito de analisar o tipo de estrutura cristalina dos nanocristais isolados e verificar se houve modificação da estrutura devido à reação de modificação superficial. Foi utilizado um sistema XRD 7000 da Shimadzu, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 0,1542$ nm) e filtro de Ni, na faixa de $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$, com velocidade de varredura $1^\circ/\text{min}$. A Área dos picos de difração foram determinadas com o uso do programa de computador “microcal™ Origin®”.

Para determinar a cristalinidade de um polímero é preciso analisar a intensidade de seus difratogramas por meio dos planos das estruturas ordenadas. Os difratogramas de materiais poliméricos apresentam um halo amorfo, que é proporcional à fração mássica amorfa que são proporcionais aos picos da fração mássica da região cristalina. A cristalinidade foi calculada através da equação 1.

$$\%C = \frac{\sum_{n=1}^i A_{p_n}}{A_{total}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde $\sum_{n=1}^i A_{p_n}$ é o somatório da área dos n picos de difração, A_{total} é a área total sob o difratograma, obtida por integração, (%C) é a porcentagem de cristalinidade (Akcelrud, 2007).

3.7 - Caracterização por microscopia eletrônica de e transmissão (MET)

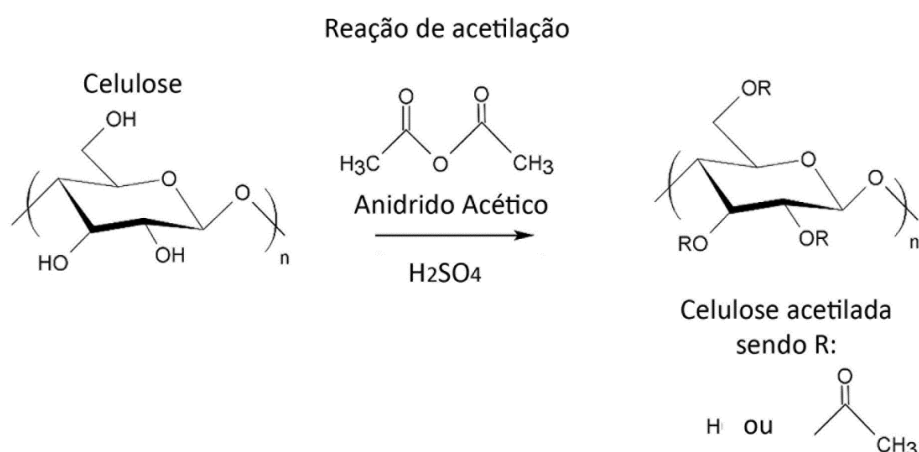
A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliar a dimensão dos nanocristais de celulose extraídos do bagaço de cana-de-açúcar e acompanhar mudanças morfológicas dos produtos de modificação superficial. As análises foram realizadas em colaboração do Professor Fabio Olivares do Laboratório de Biologia Celular e de Tecidos, situados na UENF (LBCT/CBB/UENF), em um Microscópio Eletrônica de Transmissão (MET) JEOL 1400 PLUS. As amostras em suspensão foram colocadas em grade de cobre de 300 mesh, recoberta com filme (Formvar) onde permaneceu por 15 min antes de retirar o excesso drenado com o auxílio de papel de filtro, a grade foi recoberta com uma gota de acetato de uranila 5%, com o objetivo de

aumentar o contraste, e deixada para secar em temperatura ambiente por 10 horas.

4 - Resultados e Discussões

Com o objetivo de modificar o caráter hidrofílico da superfície dos nanocristais de celulose e posteriormente aplicar como nanocargas na formulação de nanocompósitos, cuja matriz será composta por éster de celulose, foi proposto o estudo de modificação através de reações de esterificação. A primeira reação foi a acetilação da celulose utilizando anidrido acético e catalisada por ácido sulfúrico cuja representação estrutural da modificação é mostrada na Figura 20. A segunda reação proposta foi a esterificação da celulose com ácido maleico, também catalisada por ácido sulfúrico, cuja representação esquemática da reação é apresentada na Figura 20.

(a)



(b)

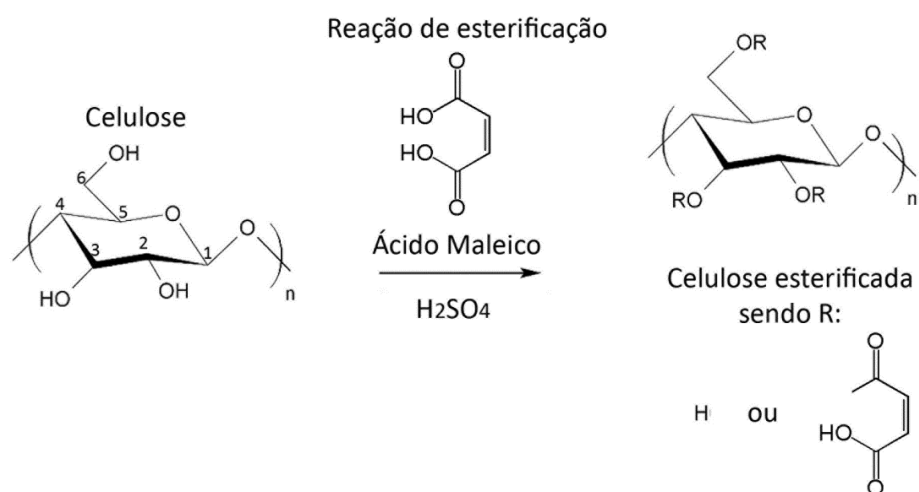


Figura 20 – Representação esquemática da reação de (a) acetilação e (b) esterificação (Adaptado de Ramírez *et al.*, 2016).

A Tabela 9 relaciona cada reação de modificação efetuada com os nanocristais de celulose e a nomenclatura dos produtos de reação.

Tabela 9 – Descrição das reações realizadas e nomenclatura dos produtos de reação.

Reação	Agente de modificação	Nomenclatura
Acetilação 1	0,102g de nanocelulose dispersa em ácido acético e 0,193g de anidrido acético reação com 2000 ppm por 1 hora	AC1
Acetilação 2	0,102g de nanocelulose dispersa em ácido acético e 0,193g de anidrido acético reação com 2000 ppm por 2 hora	AC2
Acetilação 3	0,102g de nanocelulose dispersa em ácido acético e 0,386g de anidrido acético reação com 4000 ppm por 1 hora	AC3
Acetilação 4	0,102g de nanocelulose dispersa em ácido acético e 0,386g de anidrido acético reação com 4000 ppm por 2 hora	AC4
Esterificação 1	0,102g de nanocelulose dispersa em água e 2,2g de ácido maleico disperso em 50 ml de água, reação com 2000 ppm por 1 hora	EMA1
Esterificação 2	0,102g de nanocelulose dispersa em água e 2,2g de ácido maleico disperso em 50 ml de água, reação com 2000 ppm por 2 hora	EMA2
Esterificação 3	0,102g de nanocelulose dispersa em água e ,4g de ácido maleico disperso em 50 ml de água, reação com 4000 ppm por 1 hora	EMA3
Esterificação 4	0,102g de nanocelulose dispersa em água e 4,4g de ácido maleico disperso em 50 ml de água, reação com 4000 ppm por 2 hora	EMA4

4.1 – Análise dos produtos de reação por Espectroscopia de Infravermelho

4.1.1 – Reações de Acetilação

A Figura 21 relaciona os espectros de infravermelho da nanocelulose obtida através de hidrólise ácida de fibrilas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar e dos produtos de acetilação. As bandas características da celulose são observadas no espectro da nanocelulose confirmando o isolamento da fração cristalina das fibrilas de celulose. A Tabela 10 relaciona as principais bandas

associadas as macromoléculas de celulose. A banda larga que aparece em torno de 3600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das hidroxilas presentes na celulose. Como os espectros foram registrados em pastilhas de KBr há relativa adsorção de água o que faz com que o pico seja largo, tal absorção pode ser observada também na banda em 1643 cm^{-1} (Ilharco *et al.*, 1997).

Tabela 10 – Principais bandas atribuídas à celulose (adaptado de Ilharco *et al.*, 1997).

Tipo de vibração	Frequência (cm^{-1})
Estiramento OH	3000-3690
Estiramento CH	2901
Deformação OH (água adsorvida)	1630
Deformação simétrica $>\text{CH}_2$	1431
Deformação do CH	1277
Deformação C–O–H	1325
Estiramento C–O–C da ligação glicosídica	1161
Estiramento assimétrico C–O–C do anel de piranose	1163
Deformação CH	899

A deformação do grupo CH_2 que aparece em 1434 segundo Ilharco *et al.* (1997) pode ser atribuído à estrutura cristalina tipo I da celulose. Ainda de acordo com Ilharco *et al.* (1997) a ausência de uma banda em 750 cm^{-1} , característica da Celulose tipo I, e o surgimento de um ombro em torno de 700 cm^{-1} caracteriza a nanocelulose extraída como do tipo I β , que consiste em um alinhamento paralelo das cadeias em um empacotamento monoclinico, com duas ligações intermoleculares de hidrogênio paralelas às macromoléculas. O empacotamento cristalino dos nanocristais de celulose não foi modificado em função das reações de acetilação, pois as características da celulose tipo I β não foram alteradas nos espectros (Nelson *et al.*, 1964, Ramírez *et al.*, 2017).

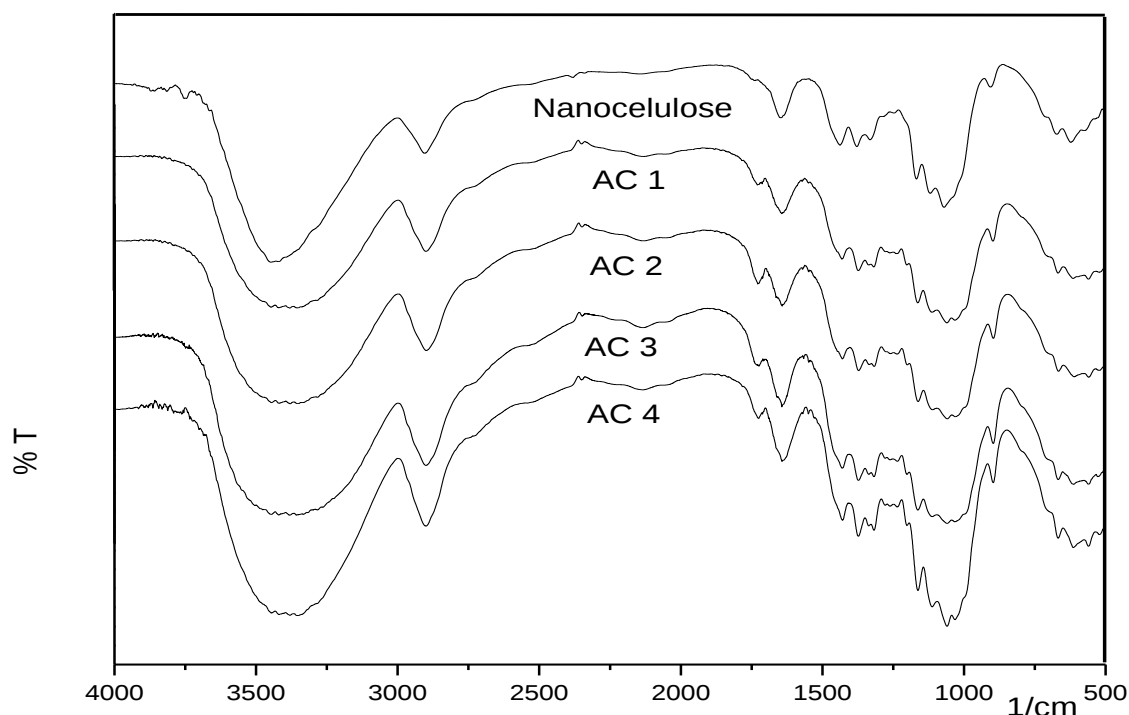


Figura 21 – Espectros de FTIR da nanocelulose e dos produtos de reação de acetilação.

Os espectros de infravermelho dos produtos de acetilação mostram uma banda em 1723 cm^{-1} para a reação de acetilação 1, 1728 cm^{-1} para a reação de acetilação 2, e 1724 cm^{-1} para as reações de acetilação 3 e 4, atribuída ao estiramento do grupo carbonila (C=O) presente nos grupos acetato. Embora nos espectros das amostras acetiladas o pico se apresenta com baixa intensidade é um indício de que houve modificação da nanocelulose com a inserção de grupos acetato na superfície dos nanocristais.

Outra característica que confirmaria a efetivação da reação de acetilação é o estiramento do grupo C–O relativo ao grupo acetato (Figura 20) que não foi observado para a nanocelulose e surge como uma banda discreta e de baixa resolução nos espectros dos produtos de acetilação 1 e 2 em 1236 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} para o produto de acetilação 3 e 1234 cm^{-1} para o produto de acetilação 4. Foi determinada a relação de intensidade entre um grupo relativo à estrutura da celulose, neste caso o estiramento assimétrico C–O–C do anel de piranose, que não deve ter sua característica de absorção de radiação infravermelho alterado pelas reações de modificação e as bandas relativas ao grupo acetato, neste caso o estiramento da carbonila e do grupo C–O, os resultados são relacionados na Tabela 11.

Tabela 11 – Relação de Intensidade dos grupos de ésteres típicos de celulose.

Relação de intensidade de absorbância	AC1	AC2	AC 3	AC 4
C=O/C-O-C	0,20	0,24	0,27	0,21
C-O/C-O-C	0,55	0,58	0,61	0,54

Para o grupo carbonila há um aumento da intensidade de absorbância para as amostras AC2 e AC3, o que pode estar relacionada ao maior número de grupos acetato inseridos na superfície dos nanocristais de celulose. O mesmo foi observado para o grupo C-O que apresentou maior relação de intensidade de absorbância que as demais reações. Os cálculos da Tabela 11 mostram que houve maior absorção de radiação infravermelho para os grupos relativos ao acetato, o que poderia ser atribuído ao maior número de grupos presentes. Para a reação com maior concentração de anidrido acético e menor tempo de reação (AC3) e para a reação de menor concentração de anidrido acético e maior tempo de reação (AC2), o que sugere a existência do efeito do tempo de reação e da concentração do agente modificador na reação.

4.1.2 - Esterificação com Ácido Maleico

A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho para os produtos de reação de esterificação com ácido maleico. Nas reações de esterificação a estrutura cristalina da celulose não foi alterada, pois a ausência de uma banda em 750 cm^{-1} e um ombro em torno de 700 cm^{-1} permaneceu nos produtos de reação assim como no produto de hidrólise ácida, nanocelulose.

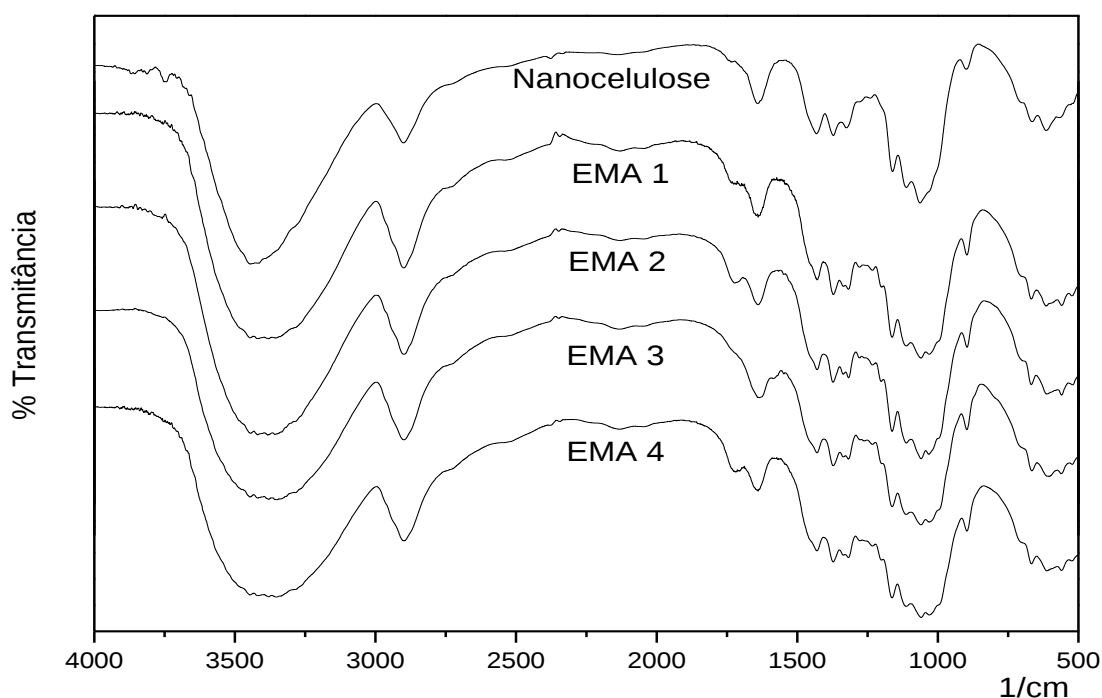


Figura 22 – Espectros de infravermelho da nanocelulose e dos produtos de esterificação com ácido maleico.

Para os produtos de reação EMA1 e EMA3 nota-se um ombro em torno de 1710 cm^{-1} que poderia estar atribuído ao grupo carbonila do ácido maleico esterificando a nanocelulose através de reação com as hidroxilas. Para os produtos de reação EMA 2 e EMA 4 nota-se o surgimento de uma banda em 1722 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} , respectivamente, que podem ser atribuídos ao grupo carbonila do ácido maleico. De acordo com Liu *et al.* (2007) a banda em torno de 1061 cm^{-1} poderia ser atribuída ao estiramento do grupo C-O do ácido maleico esterificado na nanocelulose e que não foi observado para a nanocelulose, apresentados na Figura 22.

Na Tabela 12 é apresentado o valor da relação de intensidade dos picos característicos da existência de reação de modificação. Não foi calculado para os produtos de reação EMA 1 e EMA 3, pois os sinais não foram resolvidos para esta amostra, o que pode ser um indicativo de baixa esterificação.

Tabela 12 – Relação de Intensidade para os grupos ésteres proveniente de reação de esterificação da nanocelulose.

Relação de intensidade de absorbância	EMA1	EMA2	EMA3	EMA4
C=O/C-O-C	–	0,21	–	0,23
C-O/C-O-C	–	0,54	–	0,58

Pode-se observar que há um discreto aumento na absorbância dos grupos ésteres para a reação de maior tempo e maior concentração de ácido maleico, o que poderia estar relacionado a um maior número de grupos ésteres inserido na superfície dos nanocristais de celulose devido a reação de esterificação. Os resultados de infravermelho indicam que há influência do tempo de reação e da concentração do ácido maleico no rendimento da reação.

4.2 – Difração de Raio X

4.2.1 – Reações de Acetilação

A Figura 23 apresenta os espectros de difração de raios-X para os produtos de reação de acetilação. Nota-se pelo difratograma da nanocelulose a existência de picos nos ângulos 2θ igual a 14° , 16° , 22° e 34° que são referentes aos planos cristalinos (101), (101), (002) e (040), respectivamente, da nanocelulose que são relacionados por Tomé *et al.* (2011). Souza *et al.* (2016) e Ramírez *et al.* (2014) relataram picos característicos da celulose tipo I. Os dados de difração de raios-X corroboram com os dados de espectroscopia de infravermelho da nanocelulose que identificou bandas nos espectros que são características da celulose tipo I.

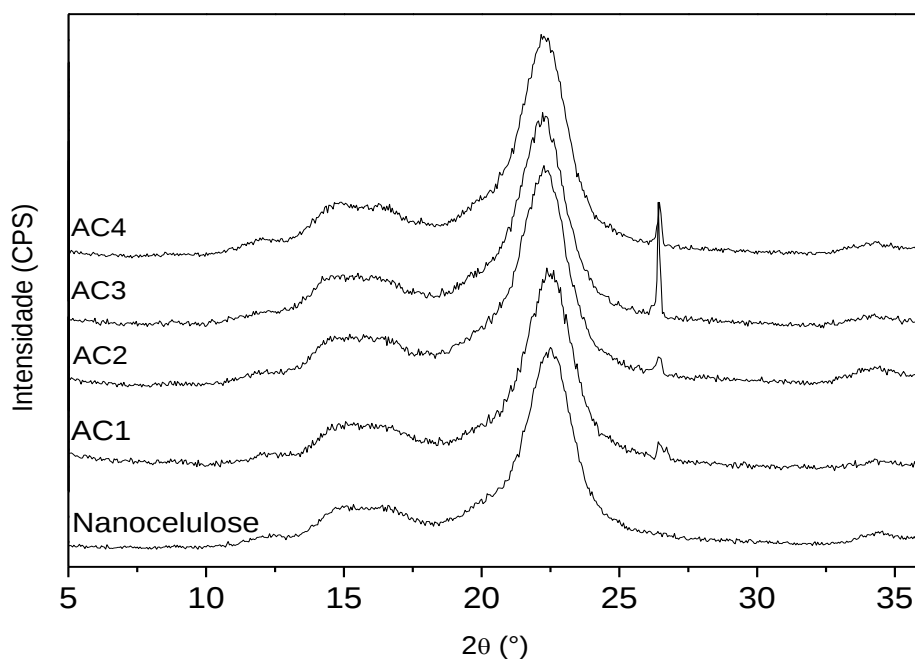


Figura 23 - Difratograma de raios-X da nanocelulose e dos produtos de acetilação.

Os produtos de acetilação mostram os mesmos ângulos de difração 2θ da nanocelulose o que indica que o empacotamento das macromoléculas de nanocelulose não foi alterado pela reação de acetilação, assim como foi observado também por espectroscopia de infravermelho.

A cristalinidade dos produtos de reação foi calculada relacionando a área dos picos e à área total do difratograma, de acordo com a Equação 1, os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Porcentagem de cristalinidade da nanocelulose e dos produtos de acetilação

Amostra	Cristalinidade (%)
Nanocelulose	81%
AC1	82%
AC2	84%
AC3	82%
AC4	70%

Pode-se observar que a reação de acetilação não afetou significativamente a porcentagem de cristalinidade dos produtos de reação AC1, AC2 e AC3, no entanto para a reação de acetilação AC4 nota-se que as condições de reação aumentaram a porcentagem amorfa da nanocelulose. O aumento da fração amorfa dos nanocristais de celulose obtidos após a reação de Acetilação 4 pode estar relacionado às variáveis de reação que favoreceram o desarranjo do empacotamento dos nanocristais de celulose, uma vez que tal aumento não pode ser atribuído à inserção de grupos acetatos, pois não foi constatado significativa acetilação para esta reação.

4.2.2 - Esterificação com ácido maleico

A Figura 24 apresenta os difratograma de raios-X para as amostras de esterificação com ácido maleico e comparativamente para o material de partida, nanocelulose.

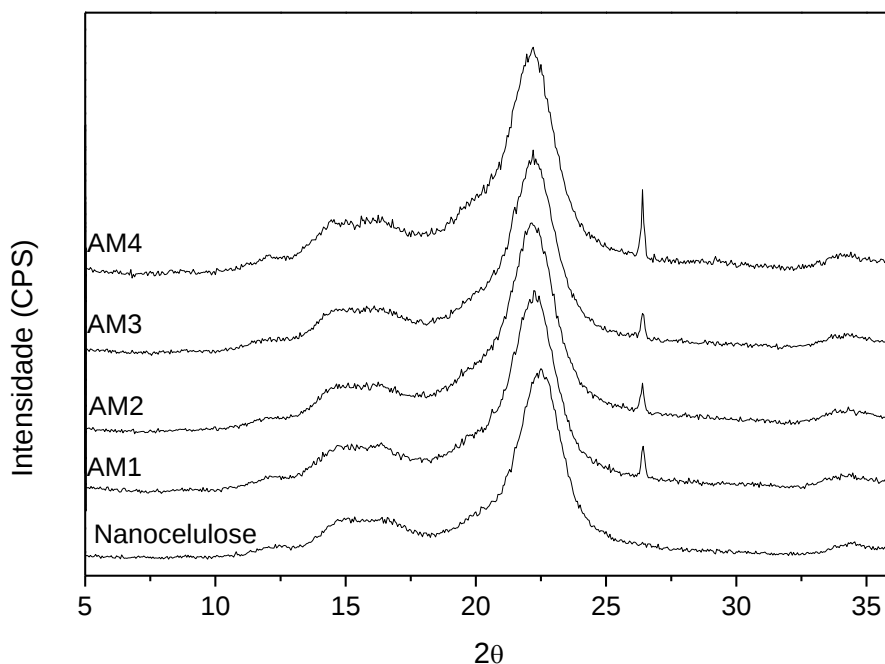


Figura 24 - Difratograma de raios-X da nanocelulose e dos produtos de esterificação.

Os produtos de esterificação mantiveram os picos característicos da celulose tipo I em 14°, 16°, 22° e 34°, referentes aos planos cristalinos (101), (101), (002) e (040), respectivamente. Tais resultados indicam que a estrutura cristalina dos produtos de reação não foi modificada pelas reações de esterificação. Os dados de difração confirmam os resultados observado por meio da espectroscopia de infravermelho indicando empacotamento dos nanocristais de celulose do tipo I (Tomé *et al.*, 2011; Ramírez *et al.*, 2014). A porcentagem de cristalinidade foi determinada conforme a Equação 1 e está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 – Porcentagem de cristalinidade da nanocelulose e dos produtos de acetilação.

Amostra	Cristalinidade(%)
Nanocelulose	81%
EMA1	64%
EMA2	63%
EMA3	65%
EMA4	69%

Os produtos de esterificação apresentaram redução de cristalinidade comparada à porcentagem de cristalinidade dos nanocristais de celulose. Não é observado tendência de comportamento em função das variáveis de reação.

No entanto, as condições de esterificação podem ter contribuído para que houvesse desarranjo das estruturas ordenadas dos nanocristais de celulose, assim como ocorreu com a acetilação 4, por outro lado há indícios de modificação de grupos hidroxila que foram esterificados conforme observado através dos espectros de infravermelho, tal modificação poderia contribuir para o aumento da fração amorfa dos produtos esterificados.

4.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os nanocristais extraídos do bagaço de cana-de-açúcar e os produtos de acetilação e esterificação foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão. Foram avaliadas as dimensões dos produtos de reação e comparadas à dos nanocristais de celulose, para averiguação de alterações relacionadas às reações de esterificação e acetilação.

As Figuras 25 e 26 apresentam as micrografias dos nanocristais de celulose e dos produtos de acetilação com diferentes aumentos. Pode ser observado a existência de aglomeração dos nanocristais, assim como, para as amostras dos produtos de acetilação 1 e 4, sendo que o material acetilado apresenta significativa aglomeração.

Para as amostras dos produtos de acetilação 2 e 3 a aglomeração é menos acentuada, o que pode ser um indício de que os grupos acetatos desfavorecem a tendência à aglomeração dos nanocristais.

A forte atração das hidroxilas da celulose favorece à aglomeração dos nanocristais como resultado da modificação destes grupos por grupos acetato é provável que a forte atração superficial tenha sido minimizada favorecendo a dispersão dos nanocristais.

Pelas micrografias apresentadas na Figura 26 pode-se observar que o diâmetro está entre 10 e 50 nm, o que permite classificar o material como nanométrico.

O comprimento dos nanocristais de celulose medido pelas micrografias foi de 416-550nm para os nanocristais de celulose, enquanto que para os produtos de acetilação foi observado que o diâmetro dos produtos da acetilação 1 foi entre 138-277nm, reação de acetilação 2 foi 166-277nm, reação de acetilação 3 foi 138-277nm, reação de acetilação 4 foi 100-194nm.

Tais medidas mostram que as variáveis de acetilação promoveram mudanças nas dimensões dos nanocristais atacando o arranjo cristalino o que justificaria o aumento da fração amorfa, observado na Tabela 14 cujos domínios cristalinos estariam dispersos em macromoléculas amorfas de celulose.

As Figuras 27 e 28 apresentam as micrografias dos nanocristais de celulose e dos produtos de esterificação com ácido maleico, cujas barras de aumento são, respectivamente, 1 micrometro e 500 nm.

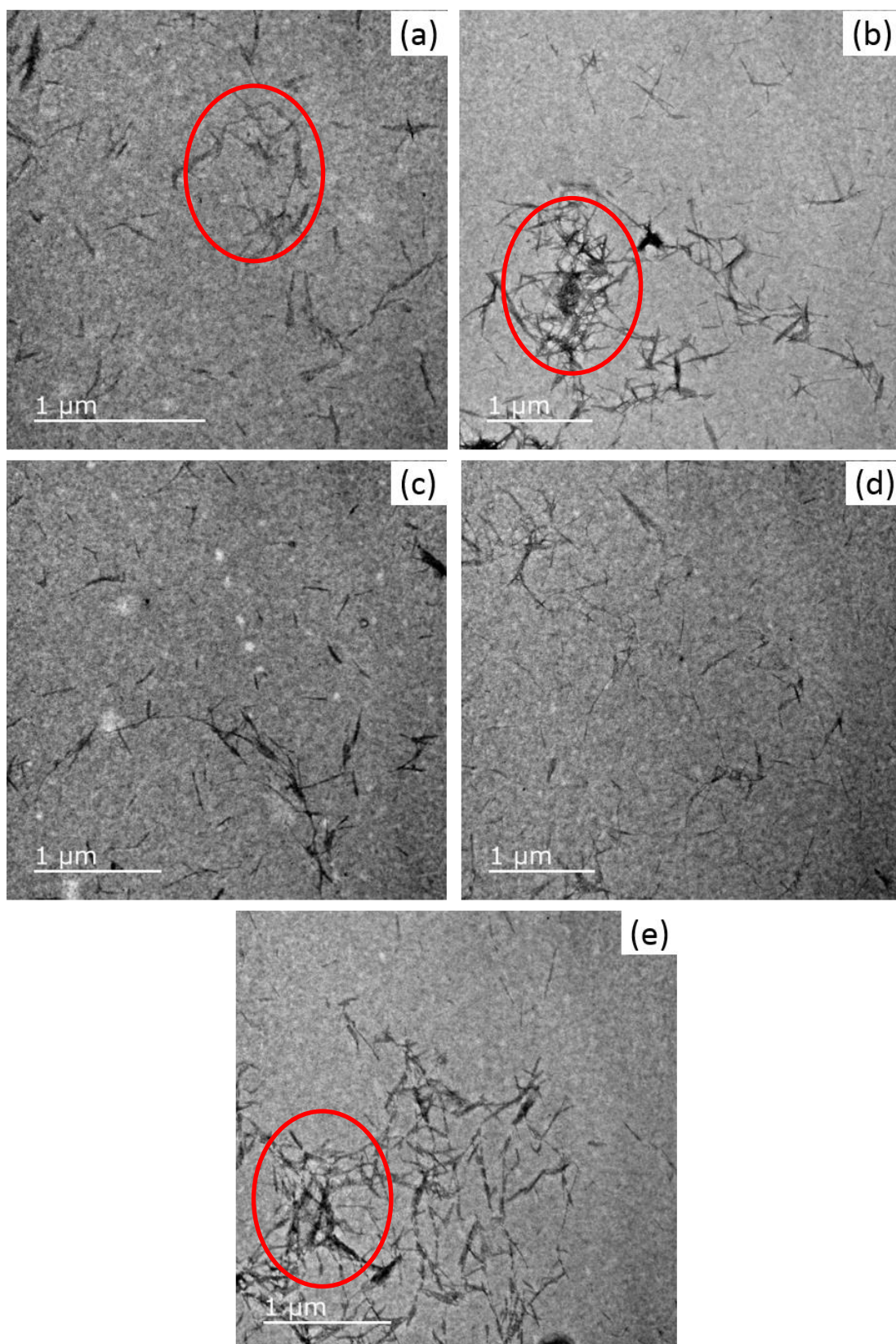


Figura 25 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão com barra de aumento de 1 micrômetro para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) AC1; (c) AC2; (d) AC3; (e) AC4.

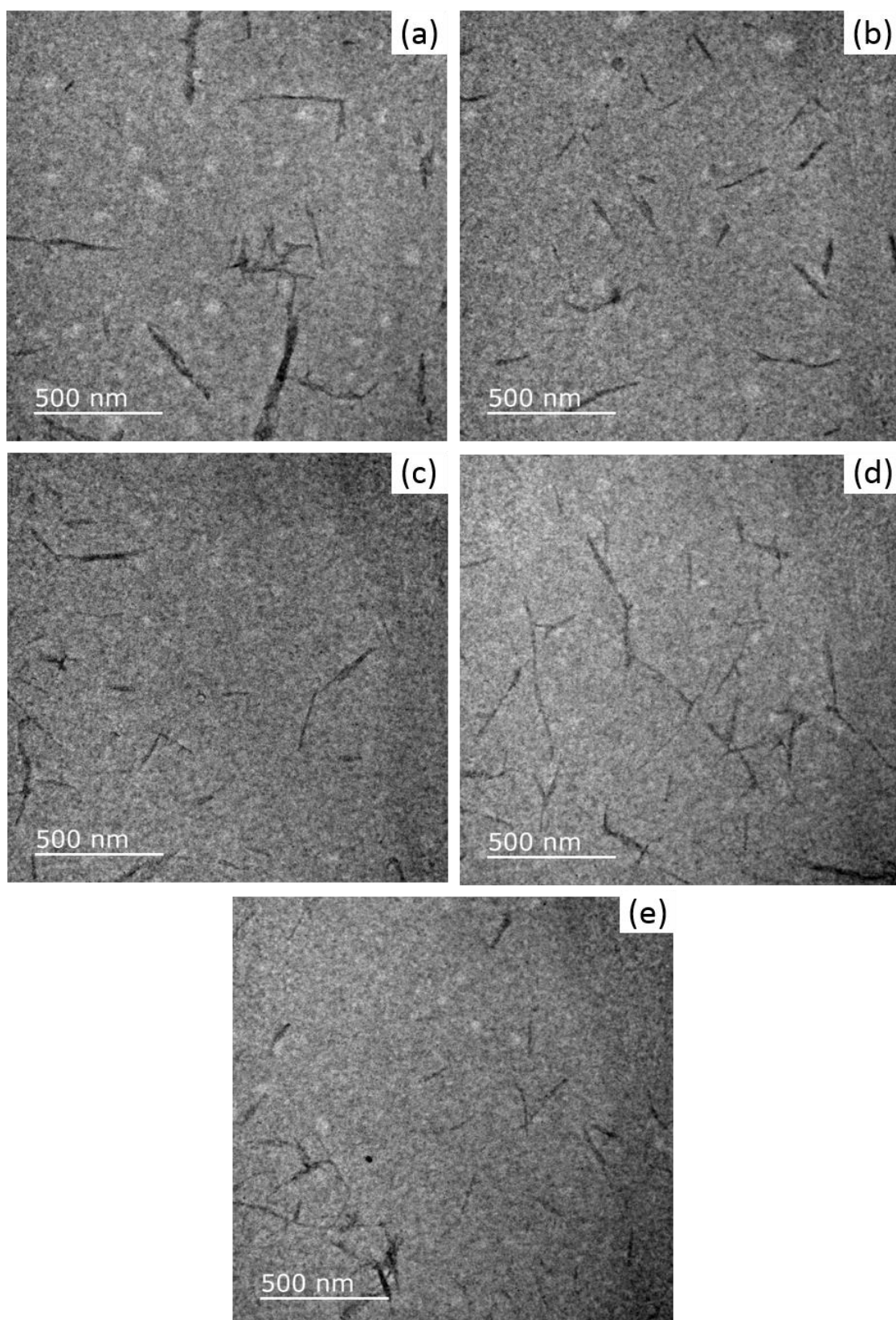


Figura 26 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão com barra de aumento de 500 nanômetros para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) AC1; (c) AC2; (d) AC3; (e) AC4.

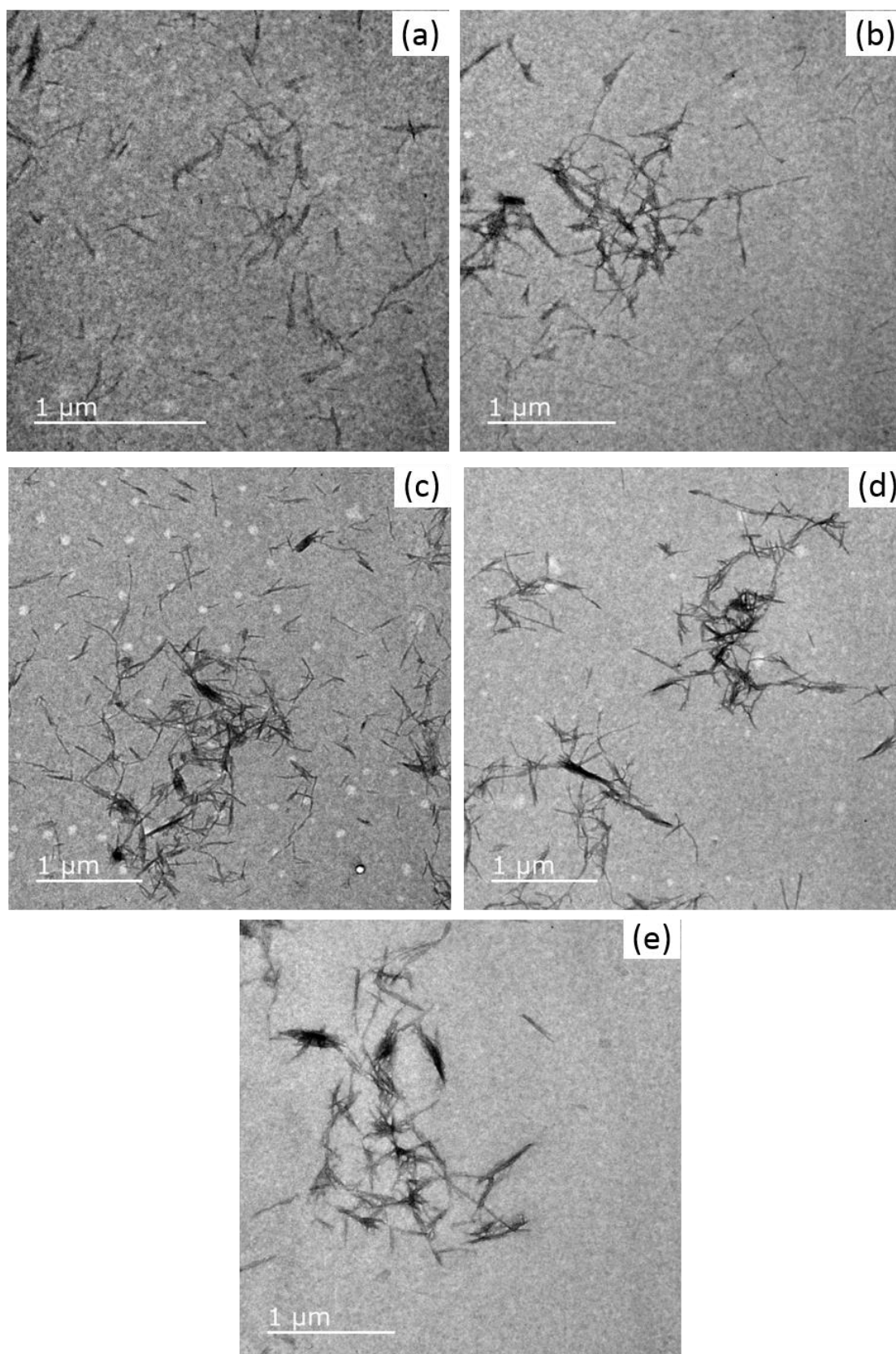


Figura 27 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão com barra de aumento de 1 micrômetro para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) EMA1; (c) EMA2; (d) EMA3; (e) EMA4.

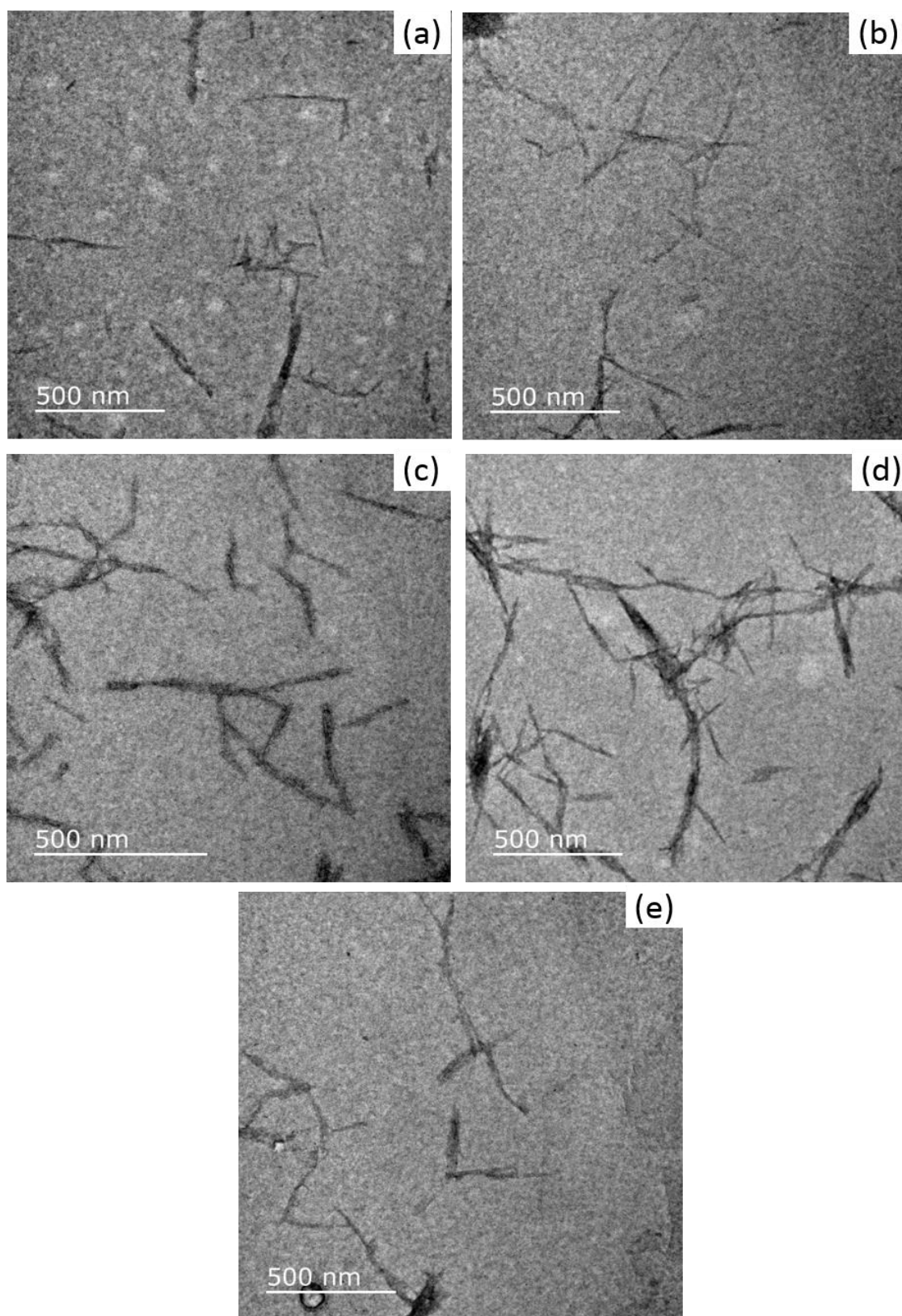


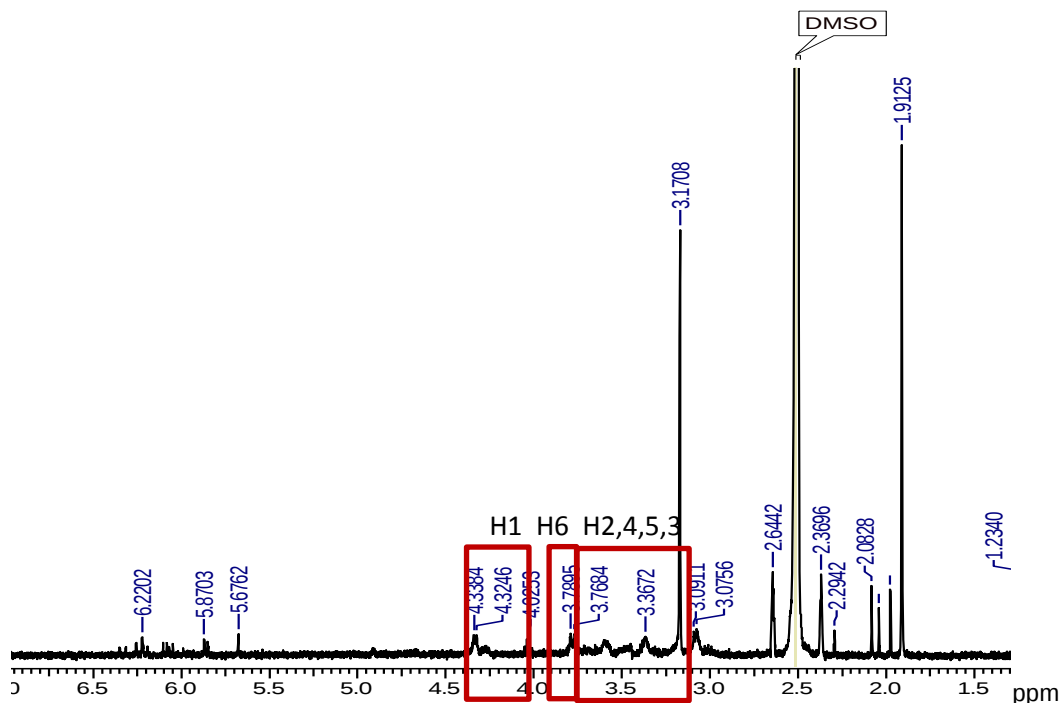
Figura 28 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão com barra de aumento de 500 nanômetros para as amostras de (a) Nanocelulose; (b) EMA1; (c) EMA2; (d) EMA3; (e) EMA4.

Pelas micrografias apresentadas na Figura 27 pode-se observar que houve maior tendência à aglomeração dos produtos de reação de esterificação, o que pode estar associado às interações eletrostáticas promovida pela modificação superficial dos nanocristais de celulose.

Pela Figura 28 observa-se que diâmetro dos nanocristais de celulose é inferior a 100 nm, e que houve aglomeração dos nanocristais de celulose. O comprimento dos nanocristais após reação de esterificação com ácido maleico foi para primeira reação de 277-550 nm, segunda reação 194-277nm, terceira reação 111-477nm e quarta 277-416nm.

4.4 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 29 apresenta o espectro RMN de prótons da amostra de nanocelulose dispersa em DMSO-d₆ a 50°C. Nota-se os deslocamentos dos hidrogênios dos carbonos 1, 2, 3, 4 e 5 do anel glicosídico e do hidrogênio ligado ao carbono 6 (Figura 3.1-b) (Kim e John 2014).



A Figura 30 apresenta os espectros de RMN de prótons para os produtos de acetilação 2 e 3, que pelas análises de FTIR mostram mudanças que poderiam ser atribuídas à acetilação dos nanocristais de celulose.

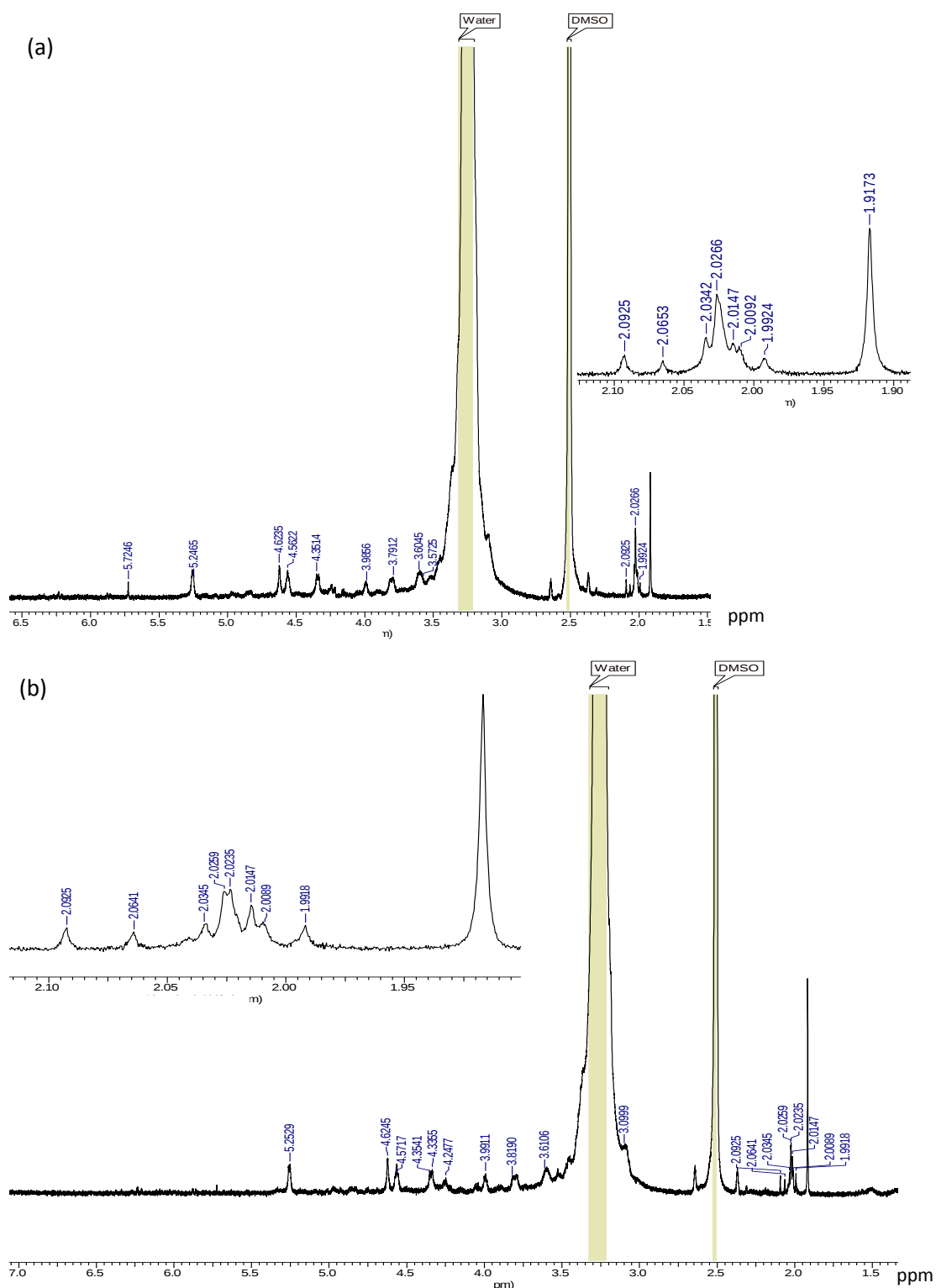


Figura 30 – Espectros de RMN ^1H para os produtos de acetilação (a) 3 e (b) 2.

Os espectros dos prótons do produto de acetilação mantêm os sinais característicos do anel glicosídico da celulose, conforme mostrado na Figura 29. Avaliando os espectros dos produtos de acetilação, os quais são bem similares, nota-se o surgimento de picos entre 1,70 e 2,20 o que representaria

o deslocamento químico dos prótons dos grupos metílicos dos grupos acetato (Cerqueira *et al.*, 2010). Os sinais foram ampliados na Figura 30 para melhor visualização. É possível observar diferenças na definição dos sinais para a acetilação 3 para os mesmos deslocamentos da acetilação 2. Os deslocamentos da acetilação 3 são melhor definidos o que poderia ser atribuído ao maior número de grupos acetatos na superfície dos nanocristais de celulose.

Os resultados de RMN concordam com os já avaliados por infravermelho em que a relação de intensidade de sinais característicos aos grupos acetato foi maior para a acetilação 3 e que isso foi atribuído ao maior número de grupos acetato na superfície dos nanocristais.

A Figura 31 apresenta os espectros de RMN ^1H para as amostras de esterificação que apresentaram indícios de modificação através das análises de FTIR. Pode ser observado que os sinais característicos do anel glicosídico foi mantido para os produtos de esterificação, porém com leves alterações no pico de deslocamento, tais alterações podem ser atribuídas à mudança de ambiente químico devido à presença de grupos maleatos que reagiram com a nanocelulose. Os espectros dos produtos de esterificação 2 e 4 são bem similares excluindo os sinais simples em 6,31 e 6,73 ppm. O sinal em 6,31 pode ser atribuído aos hidrogênios da ligação dupla do ácido maléico, enquanto os sinais de baixa intensidade 6,6 ppm pode indicar incorporação do maleato na estrutura da nanocelulose.

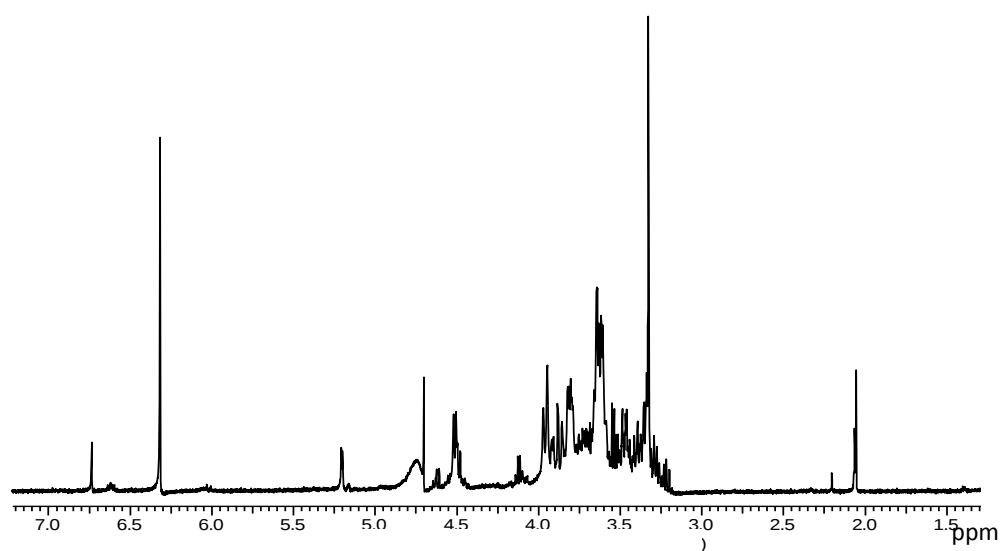
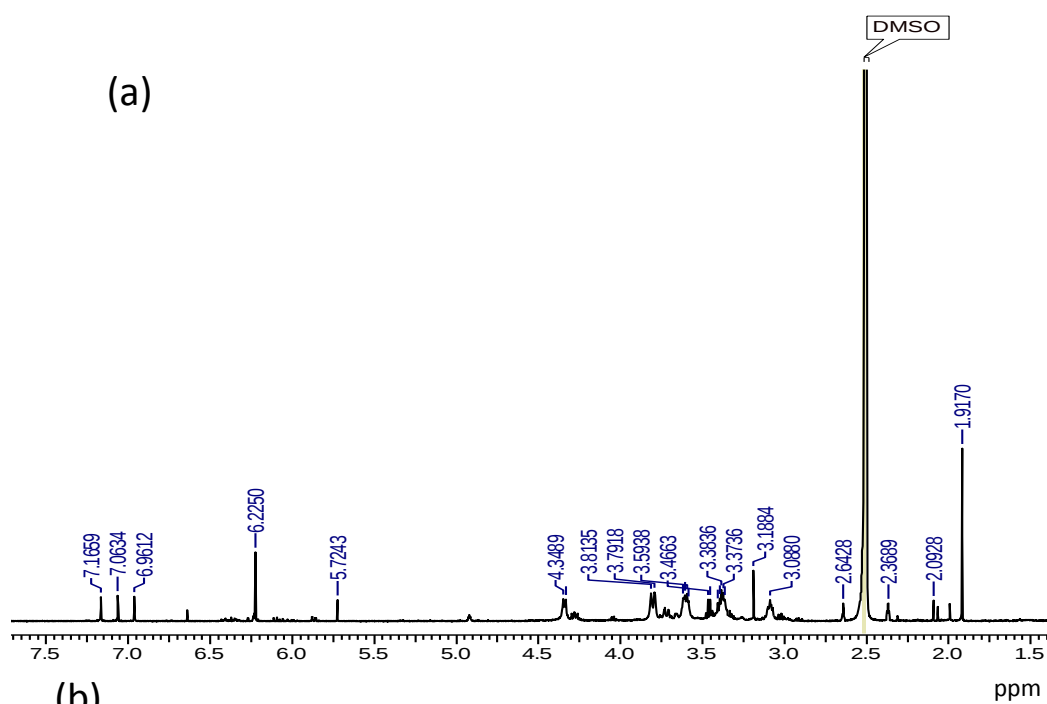


Figura 31 – Espectros de RMN para os produtos de esterificação (a) 2 em DMSO-d₆ a 50°C; e (b) 4 em D₂O a 30°C.

5 - Conclusões

- Foi observado pelos espectros de FTIR dos produtos acetilados a existência de bandas características do estiramento do grupo carbonila ($>C=O$) provenientes da acetilação de grupos acetato, embora com baixa intensidade. Foi observado aumento na intensidade de absorbância para as amostras AC2 e AC3 para a banda de carbonila que poderia estar relacionado ao maior número de grupos acetato na superfície dos nanocristais de celulose.
- Para os produtos de esterificação observou-se pelas análises de FTIR que as esterificações EMA2 e EMA4 mostram bandas características do grupo carbonila e $>C=O$, proveniente do ácido maleico. Maior relação de intensidade relativa para sinais relativos à grupos carbonila foi encontrado para o EMA4, reação com maior tempo de reação e concentração.
- Os resultados de espectroscopia de infravermelho mostram indícios de que houve esterificação de grupos hidroxilas superficiais dos nanocristais extraídos por hidrólise ácida e tratamento alcalino do bagaço da cana-de-açúcar.
- Das análises de difração de Raios-X observou-se para as amostras acetiladas pouco efeito das condições de reação sobre a porcentagem de cristalinidade dos nanocristais. Tal resultado mostra que as condições de reação preservaram os domínios cristalinos dos nanocristais demonstrando que a reação ocorreu apenas na superfície.
- As análises de DRX para a esterificação com ácido maleico mostraram pequeno decréscimo da porcentagem de cristalinidade indicando que a estrutura cristalina dos nanocristais pode ter sido afetada pelas condições de reação.

- As micrografias de MET da acetilação mostram que a nanocelulose acetilada apresenta relativa aglomeração. Para as amostras AC2 e AC3, que mostraram maior relação de intensidade, portanto maior quantidade de grupos acetato reagidos, a aglomeração foi menos significativa indicando que a presença de grupos acetato na superfície dos nanocristais impedem a aglomeração.
- Foi observado pelas micrografias de MET dos produtos de modificação com ácido maleico, maior aglomeração que pode estar associada às interações eletroestáticas promovidas pela modificação superficial.
- Pelas análises de RMN dos produtos de acetilação pode-se observar o surgimento de deslocamentos entre 1,70 e 2,20 o que estariam associados aos prótons dos grupos metílicos dos grupos acetato para as amostras AC2 e AC3, porém os deslocamentos para as amostras AC3 foram melhor definidos o que indicaria a existência de maior quantidade de grupos de acetatos na superfície dos nanocristais.
- Para as análises de RMN da esterificação com ácido maleico pode-se notar um deslocamento em 6,31 que pode ser atribuído aos hidrogênios da ligação dupla do ácido maléico, enquanto os sinais de baixa intensidade em 6,6 ppm, poderia ser atribuído à incorporação do maleato na estrutura da nanocelulose. Pode-se notar que os sinais característicos do anel glicosídico foram levemente alterados, provavelmente devido à presença de grupos maleato que reagiram com a nanocelulose.
- Os resultados obtidos mostram a existência de esterificação na superfície dos nanocristais de celulose. No entanto, pelas análises de FTIR e RMN os sinais característicos da esterificação foram relativamente baixos, portanto indicativo de baixo rendimento. Tais resultados reforçam a hipótese de que as reações tenham ocorrido na

superfície dos nanocristais preservando assim a estrutura cristalina dos mesmos.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Afra, E.; Yousefi, H.; Hadilam, M.; Nishino, T., *Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps*, Carbohydrate Polymers, 2013, 97 (2):725–730p.

Alemдар, A., Sain, M., *Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties*, Composites Science and Technology, 2008, 68 (2):557–565p.

Cardozo, F. *Nanocompósito de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar*. Tese de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.

Carlos Pascoal Neto; Isabel M. Marrucho, Carmen S. R. Freire. *Surface hydrophobization of bacterial and vegetable cellulose fibers using ionic liquids as solvent media and catalysts*. Green Chem., 2011, 13:2464-2470p.

Chuan-Fu Liu; Run-Cang Suna; Meg-Hua Qin; Ai-Ping Zhang; Jui-Li Ren; Feng Xu; Jun Ye, Shi-Bin Wu. *Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride*. Industrial Crops and Products, 2007, 26:212–219p.

Daniel A. Cerqueira; Guimes Rodrigues Filho; Rui de A. Carvalho, Artur J. M. Valente, *Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por ¹H-RMN*. Polímeros, 2010, 20(2):85-91p.

Dufresne, A. *Review Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals*, Molecules, 2010, 15 (6):4111-4128p.

Elaine Cristina Lengowski; Graciela Ines Bolzon de Muniz; Silvana Nisgoski, Wasghington Luiz Esteves Magalhães. *Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade*. Sci. For., Piracicaba, 2013, 41(98):185-194p.

Feng, X.; Meng, X.; Zhao, J.; Miao, M.; Shi, L.; Zhang, S., Fang, J. *Extraction and preparation of cellulose nanocrystals from dealginated kelp residue*:

structures and morphological characterization. Cellulose, 2015, 22(3):1763–1772p.

Gandini, A., Lacerda, T., *From monomers to polymers from renewable resources:Recent advances* , Progress in Polymer Science, 2015, 48:1–39p.

H.P.S.AbdulKhalil; Y.Davoudpour; ChaturbhujK.Saurabh; Md.S.Hossain; A. S Adnan; R. Dungani; M.T. Paridah; Md.Z. Islam Sarker; M.R Nurul Fazita; M.I Syakir, M.K.M. Haafiz. *A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 64:823–836p.

Hoon Kim, John Ralph, *Solution-state 2D NMR of ball-milled plant cell wall gels in DMSO-d₆/pyridine-d₅*, Org Biomol Chem., 2014, 8(3):576–591p.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; HOJJATI, M., GORGA, R., *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing,Manufacturing, and Application: An Overview*, Journal of Composite Materials , 2006, 40 (17):1511-1575p.

J. R. Barnett , Victoria A. Bonham. *Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres*. Biol. Rev., 2004, 79:461–472p.

Jhon Alejandro Ávila Ramírez; Camila Juan Suriano; Patricia Cerrutti, María Laura Foresti. *Surface esterification of cellulose nanofibers by a simple organocatalytic methodology*. Carbohydrate Polymers, 2014, 114:416–423p.

Jhon Alejandro Ávila Ramírez; Catalina Gómez Hoyos; Silvana Arroyo,Patricia Cerrutti, María Laura Foresti. *Acetylation of bacterial cellulose catalyzed by citric acid: Use ofreaction conditions for tailoring the esterification extent*, Carbohydrate Polymers, 2016, 153:686–695p.

Jhon Alejandro Ávila Ramírez; Elena Fortunati; José María Kenny; Luigi Torre, María Laura Foresti. *Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulosenanocrystals*. Carbohydrate Polymers, 2017, 157:1358–1364p.

Kang, H.; Liu, R., Huang, Y., *Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications*. Polymer, 2015, 70: A1–A16p.

Khalil, A.; Bhat, A., Yusra, I., *Review Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*, Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (2): 963–979p.

Laura M. Ilharco; Ana R. Garcia; J. Lopes da Silva, L. F. Vieira Ferreira. *Infrared Approach to the Study of Adsorption on Cellulose: Influence of Cellulose Crystallinity on the Adsorption of Benzophenone*, Langmuir, 1997, 13:4126-4132p.

Lee, K.; Aitomäki, Y.; Berglund, L.; Oksman, K., Bismarck, A., *On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites*, Composites Science and Technology, 2014, 105:15–27p.

Lee, K.; Blaker, J.; Bismarck, A., *Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce green polylactide nanocomposites with improved properties*, Composites Science and Technology, 2009, 69 (15-16):2724–2733p.

Liliana C. Tomé; Mara G. Freire; Luís Paulo N. Rebelo; Armando J. D. Silvestre; Liu, C.; Li, B.; Du, H.; Lv, D.; Zhang, Y.; Yu, G.; Mu, X., Peng, H., *Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods*, Carbohydrate Polymers, 2016, 151:716–724p.

Mary L. Nelson, Robert T. O’connor. *Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, 11, I11 and of Amorphous Cellulose*. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8:1311-1324p.

Maya Jacob John, Sabu Thomas. *Review Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 2008, 71:343–364p.

Mittal, G.; Dhand, V. ; Rhee, K. ; Park, S. , Lee, W. , *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry ,2014, 2:11–25p.

Mohanty, A.; Misra, M., Drzal, L., *Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World*, Journal of Polymers and Environment, 2002, 10 (1):19–26 p.

Nágila Freitas Souza; José Aurélio Pinheiro; Ana Iraidy Santa Brígida; João Paulo Saraiva Moraes; Men de sá Moreira de Souza Filho, Morsyleide de Freitas Rosa. *Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks*. Industrial Crops and Products, 2016, 94:480–489p.

Peter Zugenmaier. *Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers*. Prog. Polym. Sci., 2001, 26:1341-1417p.

Rafael Silva; Shirani K. Haraguchi; Edvani C. Muniz, Adley F. Rubira. *Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*. Quim. Nova, 2009, 32 (3): 661-671p.

Reddy, M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S., Mohanty, A., *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*, Progress in Polymer Science, 2013, 38 (10-11):1653–1689p.

Siqueira, G.; Bras, J., Dufresne, A., *Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications*. Polymers, 2010, 2 (4): 728-765p.

Siró, I., Plackett, D., *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review*, Cellulose, 2010, 17 (3):459–494p.

Tan, C. ; Peng, J. ; Lin, W. ; Xing, Y. ; Xu, K. ; Wu, J., Chen, M. , *Role of surface modification and mechanical orientation on property enhancement of cellulose nanocrystals/polymer nanocomposites*, European Polymer Journal, 2015, 62:186–197p.

Tomé, L.; Pinto, R.; Trovatti, E.; Freire, C.; Silvestre, A.; Neto, C., Gandini, A., *Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach*, Green Chemistry , 2011, 13 (2):419-427p.

Wim Thielemans; Catherine R. Warbey, Darren A. Walsh. *Permselective nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers*. *Green Chem.*, 2009,11:531-537p.

Yan, M. ; Li, S. ; Zhang, M. ; Li, C. ; Dong, F. , Li, W. , *Characterization of Surface Acetylated Nanocrystalline Cellulose by Single-Step Method* ,*Bio Resources* , 2013 , vol. 8 (4):6330-6341p.