

MAYARA FELIX SANTANA

**ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO E DO TEMPO DE HIDRÓLISE NA  
PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S232e  
2018 Santana, Mayara Felix, 1990-  
Estudo do pré-tratamento e do tempo de hidrólise na  
produção de nanocristais de celulose / Mayara Felix Santana. –  
Viçosa, MG, 2018.  
xiii, 67 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Deusanilde de Jesus Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Nanocristais. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Celulose.  
4. Hidrólise. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento  
de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 548.9

MAYARA FELIX SANTANA

**ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO E DO TEMPO DE HIDRÓLISE NA  
PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 02 de abril de 2018.

---

José Mauro de Almeida

---

Renata Pereira Lopes Moreira

---

Alvaro Vianna Novais de Carvalho Teixeira  
(Coorientador)

---

Deusanilde de Jesus Silva  
(Orientadora)

Dedico esta dissertação aos meus pais, João Márcio e Acácia, e aos meus irmãos, Matheus e Mariana, pelo incondicional apoio e incentivo, fazendo-me sempre acreditar que esta conquista seria possível. Vocês foram essenciais nesta caminhada.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, toda honra, glória e louvor, por mais esta vitória alcançada.

Aos meus pais, João Márcio e Acácia, pela dedicação, incentivo, exemplo de vida, apoio e amor incondicional, não há palavras que possam expressar minha gratidão a vocês.

Aos meus irmãos, Matheus e Mariana, pela compreensão da ausência, pelo carinho e motivação em toda jornada, eu os amo muito.

A minha família e amigos que muito torceram por mim e sempre expressaram encorajamento a seguir em frente, não citarei nomes, mas sintam-se alcançados.

Às amigas, Aline, Amanda, Luiza e Lourrane, por compreenderem que em muitos momentos não pude estar presente, pela amizade e pelas palavras de ânimo quando necessitei.

Às amigas que Viçosa me presenteou, Paula e Thatiana, pela grande amizade, pelo acolhimento, pelos momentos de diversão, conselhos e apoio em momentos difíceis.

À Igreja Cristã Maranata de Cachoeira Escura e Viçosa, pelas orações e apoio.

À minha orientadora Professora Deusanilde, pela oportunidade, confiança, orientação e ensinamentos que muito contribuíram para meu crescimento profissional e acadêmico.

Ao meu coorientador Professor Alvaro Vianna, pela orientação, pelos ensinamentos e pelas discussões construtivas que auxiliaram na realização deste trabalho.

À professora Nilda de Fátima e Eber, pela disponibilidade da estrutura do laboratório e análises realizadas.

Ao professor Fábio de Ávila, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGENQ), por toda ajuda e incentivo constante.

À Miriane, pela atenção, paciência, carinho, disponibilidade de ajuda e argumentações compartilhadas, sem dúvidas foram essenciais para realização desta pesquisa.

Aos integrantes do LABEM e LABPIN, pela convivência e contribuição proporcionada neste trabalho.

À Amanda Vilela e Josimar, pela amizade, apoio e palavras de estímulo constante mesmo quando se ausentaram do LABPIN.

Às estagiárias, Bárbara e Flávia, pela amizade, pelo companheirismo, principalmente em ir ao laboratório nos finais de semana, por tornarem meus dias trabalhosos e difíceis em momentos alegres e superáveis, vocês são inesquecíveis! Muito obrigada por tudo!

Aos colegas do mestrado, pela convivência e auxílios durante as disciplinas cursadas.

À professora Renata, do Departamento de Química, pelo carinho, apoio e pela disponibilidade da estrutura do laboratório.

Ao professor Sukarno, do Departamento de Física, pelas ajudas constantes e análises prestadas.

Aos funcionários do laboratório, Luciana, Aloirta e Abelardo pelas ajudas concedidas e pela disponibilidade de equipamentos.

Ao Ébio, secretário da PPGENQ, por estar sempre disposto a ajudar e solucionar problemas e encorajamento.

À professora Edimar, pelo gás nitrogênio cedido para realização das análises termogravimétricas.

Ao Márcio, pela atenção e auxílios prestados nas análises de FTIR.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PPG), pelo apoio financeiro para participação no 50º Congresso Internacional de Celulose e Papel (ABTCP-2017).

Ao apoio financeiro dos órgãos de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq.

A cada um que, diretamente ou indiretamente, fizeram parte dessa conquista, compartilho essa vitória e deixo registrada a minha gratidão.

“Oh! Provai e vede que o Senhor é bom; bem-aventurado o homem que nele se refugia.”  
Salmos 34:8.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>RESUMO</b> .....	xii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	3
<b>2.1 Geral</b> .....	3
<b>2.2 Específicos</b> .....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>3.1 Fibras lignocelulósicas</b> .....	4
<b>3.1.1 Organização da parede celular das fibras lignocelulósicas</b> .....	5
<b>3.1.2 Celulose</b> .....	6
<b>3.1.2.1 Polimorfos da celulose</b> .....	8
<b>3.1.3 Fibra de algodão</b> .....	9
<b>3.2 Nanocristais de celulose (NCC)</b> .....	11
<b>3.2.1 Métodos de isolamento</b> .....	11
<b>3.2.1.1 Pré-tratamento</b> .....	11
<b>3.2.1.2 Hidrólise ácida</b> .....	12
<b>3.2.1.2.1 Tipo de ácido, concentração e razão ácido: biomassa</b> .....	15
<b>3.2.1.2.2 Temperatura</b> .....	16
<b>3.2.1.2.3 Tempo</b> .....	16
<b>3.2.2 Morfologia e características</b> .....	17
<b>3.2.3 Modificação química de superfície dos NCC</b> .....	20
<b>3.2.4 Aplicações de nanocristais</b> .....	21
<b>3.3 Técnicas para caracterização de nanocristais de celulose</b> .....	22
<b>3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho</b> .....	22



3.3.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	22
3.3.3	Difração de raios-X .....	23
3.3.4	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta.....	24
3.3.5	Análise térmica -Termogravimetria .....	26
3.4	Considerações ambientais sobre as técnicas de hidrólise com ácido sulfúrico .....	27
4	METODOLOGIA .....	28
4.1	Material .....	28
4.2	Reagentes .....	28
4.3	Métodos .....	28
4.3.1	Pré-tratamento da matéria-prima.....	29
4.3.2	Isolamento dos nanocristais de celulose <i>via</i> hidrólise ácida .....	31
4.3.2.1	Efeito da etapa de suspensão por centrifugação no rendimento em NCC .....	31
4.3.2.2	Efeito do tempo de hidrólise.....	32
4.3.3	Caracterização dos nanocristais de celulose.....	34
4.3.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	34
4.3.5	Potencial zeta ( $\xi$ ) e espalhamento de luz (DLS) .....	34
4.3.6	Difratometria de raios-X (DRX).....	35
4.3.7	Análise termogravimétrica (TGA) .....	35
4.3.8	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....	36
4.3.9	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
5.1	Efeito do pré-tratamento.....	38
5.2	Efeito da etapa de suspensão no rendimento, na turbidez e no pH das suspensões de NCC .....	40
5.3	Efeito do tempo de hidrólise na produção de NCC .....	43
5.3.1	Avaliação do rendimento.....	43

<b>5.3.2</b>	<b>Dimensões e morfologia: Diâmetro hidrodinâmico (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão</b> .....	44
<b>5.3.3</b>	<b>Potencial zeta (<math>\zeta</math>)</b> .....	47
<b>5.3.4</b>	<b>Avaliação da cristalinidade e do polimorfos</b> .....	48
<b>5.3.5</b>	<b>Avaliação da modificação química de superfície</b> .....	50
<b>5.3.5.1</b>	<b>Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	50
<b>5.3.5.2</b>	<b>Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)</b> .....	52
<b>5.3.6</b>	<b>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</b> .....	53
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	57
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	58
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	59
	<b>ANEXO</b> .....	66

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> (A) Esquema da parede celular lignocelulósica; (B) Esquema das camadas que compõem a parede celular (P – Parede primária; S1, S2 e S3 – Parede secundária; W – Camada central; ML – Lamela média). .....	6
<b>Figura 2:</b> Estrutura molecular da celulose.....	7
<b>Figura 3:</b> Representação das ligações intra e intermoleculares da celulose na região cristalina. ....	7
<b>Figura 4:</b> Cella unitária da celulose I de fibra de rami de acordo com o modelo de Meyer e Misch. ....	8
<b>Figura 5:</b> Estruturas propostas para celulose nativa: (A) Triclínica, $I\alpha$ , e (B) Monoclínica, $I\beta$	9
<b>Figura 6:</b> Imagem de MEV: Fibra de algodão, aumento de 500x – 15 mm.....	10
<b>Figura 7:</b> Preparação de nanocristais por hidrólise ácida seletiva das regiões desorganizadas de microfibrilas de celulose.....	11
<b>Figura 8:</b> Mecanismos de hidrólise da celulose catalisada por ácidos. ....	13
<b>Figura 9:</b> Grupos éster-sulfatos introduzidos na cadeia de celulose durante a hidrólise com $H_2SO_4$ . ....	21
<b>Figura 10:</b> Espectro de EDS de NCC (H70 min). ....	23
<b>Figura 11:</b> Padrões de difração de raios-X em função do ângulo para os polimorfos de celulose de fibra de algodão, (A) mercerizada, 18% de NaOH a 25 °C (razão celulose I e II= 25:75) e (B) mercerizada, 18% de NaOH a 0 °C (razão celulose I e II= 10:90). ....	24
<b>Figura 12:</b> Ilustração esquemática do funcionamento da técnica de espalhamento de luz. ....	25
<b>Figura 13:</b> Esquema do potencial zeta.....	26
<b>Figura 14:</b> (A) Etapa de pré-tratamento: extração com acetona; (B) Etapa de pré-tratamento alcalino e avaliação da centrifugação; (C) Etapa de isolamento: hidrólise ácida. ....	29
<b>Figura 15:</b> (A) Algodão com impurezas; (B) Algodão, sem impurezas, submetido a tratamento alcalino. ....	31
<b>Figura 16:</b> (A) Hidrólise com controle de temperatura em banho-maria com agitação constante; (B) Produto de hidrólise a ser centrifugado.....	33
<b>Figura 17:</b> Preparo das grids para microscopia eletrônica de transmissão. À esquerda tem-se a etapa de contraste das <i>grids</i> , as gotas centrais (de cor amarela) são gotas da suspensão de uranila, as incolores de água destilada e as de cobre são as <i>grids</i> com a gota da suspensão de NCC. À direita, tem-se uma placa de petri com papel filme dividido em regiões identificadas para colocar as grids já preparadas para levar ao dessecador.....	37

<b>Figura 18:</b> Difrátogramas de raios-X da fibra de algodão <i>in natura</i> e tratada sob diferentes concentrações de NaOH. ....	39
<b>Figura 19:</b> Diâmetro hidrodinâmico para os diferentes ciclos de centrifugação.....	40
<b>Figura 20:</b> Valores de pH e de turbidez das suspensões de nanocristais de celulose de fibra de algodão pré-tratadas NaOH 2% ao longo dos ciclos da etapa de centrifugação para tempo de hidrólise igual a 50 min. ....	41
<b>Figura 21:</b> Valores de turbidez em função do pH da suspensão ao longo dos ciclos de centrifugação para tempo de hidrólise de 50 min.....	41
<b>Figura 22:</b> Valores de potencial zeta para os diferentes ciclos de centrifugação para tempo de hidrólise de 50 min. ....	42
<b>Figura 23:</b> Efeito do tempo de hidrólise no rendimento e no percentual de resíduo em diferentes tempos de hidrólise. ....	43
<b>Figura 24:</b> Efeito do tempo de hidrólise no diâmetro hidrodinâmico medido por espalhamento de luz. ....	44
<b>Figura 25:</b> Imagens obtidas com microscopia eletrônica de transmissão: (A) H50; (B) H90 e (C) H130.....	47
<b>Figura 26:</b> Valores médios de potencial zeta em função do tempo de hidrólise (min).....	48
<b>Figura 27:</b> Difrátograma de raios-X do algodão <i>in natura</i> , após tratamento com NaOH e dos nanocristais de celulose. ....	49
<b>Figura 28:</b> Espectros da região infravermelho (FTIR) do algodão <i>in natura</i> e tratado com NaOH.....	51
<b>Figura 29:</b> Espectros da região infravermelho (FTIR) dos nanocristais de celulose em diferentes tempos de hidrólise. ....	51
<b>Figura 30:</b> Teor de enxofre dos NCC para os diferentes tempos de hidrólise. ....	52
<b>Figura 31:</b> Curvas de TG/DTG da amostra de algodão tratado com NaOH 2%.....	53
<b>Figura 32:</b> Curvas de TG/DTG das amostras de nanocristais de celulose (A) 50 min; (B) 70 min; (C) 90 min; (D) 110 min; (E) 130 min.....	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais componentes de diferentes fontes lignocelulósicas.....	5
<b>Tabela 2:</b> Índice de cristalinidade de diferentes fontes lignocelulósicas.....	10
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros de hidrólise e resultados de rendimento. ....	14
<b>Tabela 4:</b> Características de NCC provenientes de diferentes fontes lignocelulósicas. ....	18
<b>Tabela 5:</b> Comparação de alguns parâmetros entre NCC e outros nanomateriais de reforço. ....	19
<b>Tabela 6:</b> Ângulos de difração e tamanhos dos cristalitos de amostras de celulose de fibras de algodão. ....	24
<b>Tabela 7:</b> Valores de diâmetro hidrodinâmico médios dos NCC após pré-tratamento das fibras com acetona. ....	38
<b>Tabela 8:</b> Índice de cristalinidade do algodão <i>in natura</i> e pré-tratado com NaOH.....	39
<b>Tabela 9:</b> Valores de rendimentos e de concentrações referentes aos 3º e 4º ciclos de centrifugação para o tempo de hidrólise de 50 min.....	42
<b>Tabela 10:</b> Dimensões de nanocristais para tempos de hidrólise iguais a 50,90 e 130 min, estimadas pela ImageJ. ....	45
<b>Tabela 11:</b> Índice de cristalinidade do algodão, <i>in natura</i> e pré-tratado, e NCC tratados em diferentes tempos de hidrólise. ....	49
<b>Tabela 12:</b> Composição química relativa obtida pelo EDS.....	52
<b>Tabela 13:</b> Eventos térmicos, perda de massa e massa residual.....	56

## RESUMO

SANTANA, Mayara Felix, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2018. **Estudo do pré-tratamento e do tempo de hidrólise na produção de nanocristais de celulose.** Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva. Coorientadores: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira e Nilda de Fátima Ferreira Soares.

Nanocristais de celulose (NCC) vêm sendo aplicados como material de reforço em matrizes poliméricas em virtude das excelentes propriedades mecânicas e do fato de serem advindos de fibras naturais, as quais são biodegradáveis e de fontes renováveis. Neste trabalho, foram estudadas as características morfológicas, dimensionais, químicas e de superfície dos nanocristais de celulose isolados a partir de fibras de algodão pré-tratadas com NaOH 2% e hidrólise com ácido sulfúrico 65% (m/m), a 50 °C, razão ácido:biomassa correspondente a 20 mL g<sup>-1</sup> com a variação do tempo de hidrólise nos níveis de 50, 70, 90, 110 e 130 minutos. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios-X, FTIR, termogravimetria, DLS, potencial zeta, e EDS. O rendimento também foi determinado para todos os tempos avaliados. Uma questão importante no processo é que, durante a etapa de centrifugação, a suspensão de baixa concentração, composta por suspensões originadas dos vários ciclos, geralmente é obtida de 3 a 6 ciclos. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a fase de suspensão dos nanocristais na centrífuga por meio do pH e da turbidez de cada ciclo de centrifugação para os tempos de 50 e 70 minutos de hidrólise. A caracterização das suspensões de nanocristais de cada ciclo foi realizada através do diâmetro hidrodinâmico, potencial zeta, concentração e rendimento da etapa. Os resultados mostraram que os nanocristais começaram a se suspender a valores de pH entre 1, atingindo o máximo a pH 2 conforme os valores de turbidez, em torno de 10 e 300 NTU, respectivamente. Para o 3º ciclo (turbidez máxima), obteve-se maior rendimento de produção de nanocristais, além de observar que estes apresentavam menores dimensões e suspensões estáveis avaliadas pelos resultados de potencial zeta. Diante destes resultados, a produção de NCC para os demais tempos de hidrólise foram realizadas com centrifugações até o 3º ciclo. Os nanocristais apresentaram formas semelhantes a agulhas, razão de aspecto de  $12,7 \pm 0,8$  e  $15,6 \pm 1,1$  para tempo de 50 e 130 minutos, respectivamente. Cargas superficiais elevadas foram obtidas para nanocristais com maior teor de enxofre. O rendimento máximo atingido foi de  $33\% \pm 0,1$  para o tempo de 110 minutos.

## ABSTRACT

SANTANA, Mayara Felix, M.Sc., Federal University of Viçosa, April, 2018. **Study of pre-treatment and hydrolysis time in the production of cellulose nanocrystals.** Advisor: Deusanilde de Jesus Silva. Co-advisors: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira and Nilda de Fátima Ferreira Soares.

Cellulose nanocrystals (CNC) have been used as a reinforcing material in polymer matrices because of their excellent mechanical properties and also because they are derived from natural biodegradable fibers, originated from renewable sources. In this work, the morphological, dimensional, chemical and surface characteristics of cellulose nanocrystals, isolated from cotton fibers pretreated with 2% NaOH and hydrolysis with 65% sulfuric acid (w/w), were studied at 50 °C, at a acid: biomass ratio corresponding to 20 mL g<sup>-1</sup> with the variation of the hydrolysis time of 50, 70, 90, 110 and 130 minutes. The characterization was performed by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, FTIR, thermogravimetry, DLS, zeta potential, and EDS. Yield was also determined for all the evaluated times. During the centrifugation step, low concentration suspensions, consisting of an overlap of previous cycles, are generally obtained between the third and sixth ones. Thus, one of the objectives of this work was to evaluate the suspension phase of the nanocrystals in the centrifuge by means of the pH and the turbidity of each cycle of centrifugation for the times of 50 and 70 minutes of hydrolysis. The characterization of the suspensions of nanocrystals of each cycle was determined by the analysis of the hydrodynamic diameter, zeta potential, concentration and yield of the step. The results showed that the nanocrystals began to be suspended at about pH 1, reaching the maximum at pH 2 according to turbidity values, around 10 and 300 NTU, respectively. For the third cycle (maximum turbidity), a higher production yield of nanocrystals was obtained. It was also observed that they had smaller dimensions and stable suspensions, as showed by the zeta potential results. Considering these outcomes, the NCC production for the other hydrolysis times were performed with centrifugations until the third cycle. The nanocrystals presented needle - like shapes, aspect ratio of  $12.7 \pm 0.8$  and  $15.6 \pm 1.1$  for times of 50 and 130 minutes, respectively. High surface loads were obtained for nanocrystals with higher sulfur content. The maximum yield reached was  $33\% \pm 0.1$  for the time of 110 minutes.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais oriundos de fontes renováveis tem ganhado destaque, uma vez que a preocupação com a sustentabilidade tem se evidenciado em segmentos industriais existentes e potenciais. Neste contexto, estudos têm sido direcionados para os materiais poliméricos biodegradáveis naturais, devido à sua disponibilidade e ao seu custo relativamente baixo quando comparados com nanopartículas sintéticas.

Neste âmbito, as matérias-primas lignocelulósicas apresentam potencial elevado visto que a celulose, um de seus constituintes majoritários, se apresenta como o polímero mais abundante na natureza.

Porém, a literatura cita que os polímeros obtidos de fontes naturais apresentam propriedades mecânicas muito inferiores em relação aos sintetizados a partir de fontes não renováveis, necessitando, então, de melhorias significativas nestas propriedades visando aplicações similares. Outro aspecto importante seria que o desenvolvimento de novos materiais com polímeros em geral, natural ou sintético, o que alcançaria novas propriedades e, portanto, novas aplicações buscando, principalmente inovação, redução de impacto ambiental e de custos de produção. Uma alternativa para o aperfeiçoamento de propriedades em polímeros é o desenvolvimento de compósitos com a utilização de nanopartículas que atuarão como materiais de reforços (ou nanocargas) na matriz polimérica. Ainda, quando estes materiais de reforço são provenientes de fontes renováveis, a biodegradabilidade, (PEREIRA et al., 2014) e a sustentabilidade dos materiais e dos produtos seriam maiores quando comparadas com as de polímeros sem material de reforço ou com aqueles provenientes de fontes não renováveis.

As principais vantagens dos nanocristais de celulose (NCC), também conhecidos na literatura como “whiskers” de celulose, quando de sua aplicação em matrizes poliméricas na função de material de reforço são: (1) modificação da resistência dos materiais, acompanhada, geralmente, de aumento; (2) grande disponibilidade na natureza, resultando em baixo custo comparativo com nanopartículas sintéticas; (3) baixa abrasividade, o que seria interessante considerando o desgaste de equipamentos; (4) capacidade de renovação; (5) baixa massa específica quando comparada às partículas sintéticas, e (6) capacidade de formar ligações de hidrogênio que, a depender do processo de obtenção das nanopartículas e de suas propriedades de superfície, permite a formação de rede interpartículas (EYLEY e THIELEMANS, 2014) e, mais interessante, entre as partículas e as cadeias dos polímeros, conferindo modificação de propriedades físicas, mecânicas, ópticas, magnéticas, dentre outras (SILVA; D’ALMEIDA,



2009). Estas vantagens são válidas quando comparados os nanocristais de celulose, objeto deste estudo, com os nanotubos de carbono, por exemplo.

Diante deste cenário, torna-se importante o conhecimento de vários aspectos relevantes relacionados ao processo de produção desses materiais, como as condições do processo de isolamento, como o tempo e a temperatura de hidrólise; o tipo e a concentração do ácido utilizado, bem como a razão entre este e a biomassa, e a metodologia de purificação e de secagem dessas nanoestruturas. Todas estas variáveis podem influenciar em maior ou menor grau nas características morfológicas e de superfície dos nanocristais de celulose e, como isso, nas características dos materiais quando de sua aplicação, além do rendimento de produção.

Logo, estudar a influência dos parâmetros de hidrólise nas características morfológicas, dimensionais e de carga de superfície de nanocristais de celulose (NCC) e no rendimento é crucial para alcance de um material de alta qualidade; uniforme e com reprodutibilidade de suas características. Dessa maneira, entender esta influência seria importante para aproveitar o máximo do potencial dessas nanopartículas para posteriores aplicações.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o efeito do tempo de reação no rendimento de produção de nanocristais de celulose e nas suas características morfológicas, dimensionais, químicas e de superfície e o seu comportamento em suspensão, por meio da hidrólise ácida de material celulósico pré-tratado proveniente da fibra de algodão *in natura*.

### 2.2 Específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar o efeito do pré-tratamento do material celulósico no rendimento em NCC;
- Avaliar o rendimento e as características dos NCC obtidos em diferentes ciclos da etapa de centrifugação;
- Avaliar a influência do tempo de hidrólise na produção e nas propriedades dos nanocristais de celulose.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Fibras lignocelulósicas

Visando menor impacto ambiental, o setor industrial e o meio acadêmico têm despertado grande interesse na “química verde”, o que implica, dentre outros aspectos, na utilização de matérias-primas biodegradáveis. Nesse contexto, destaca-se o uso de fibras naturais vegetais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas, fibras celulósicas ou biomassa vegetal.

As fibras celulósicas estão dispostas na natureza (algodão, eucalipto, pinus, algas, bactérias, sisal, bambu, tunicatos, etc.), em resíduos agrícolas como palha de milho, casca de soja, casca de arroz, bagaço de cana, casca de feijão, dentre outros (PEREIRA et al., 2014 e SILVA et al., 2009).

A reação de fotossíntese converge para formação dos componentes principais da biomassa vegetal, tais como celulose e hemiceluloses, os quais são constituídos de unidades de açúcares na forma de polímeros, sendo a celulose apenas de hexose, a glicose, e a hemiceluloses de pentoses e hexoses, como exemplo, a xilose e a manose, respectivamente (SILVA et al., 2009).

As fibras de celulose (Figura 1A) são envolvidas por hemicelulose e, por sua vez, este conjunto, está envolvido por lignina, componente que confere rigidez a parede celular, bem como proteção contra micro-organismos (JAYARAMAN, 2003).

Materiais lignocelulósicos são compostos de celulose (35 a 83% em base seca), lignina (1 a 43% em base seca), hemiceluloses (0 a 30% em base seca) e, em menor quantidade, compostos inorgânicos e extrativos (BRINCHI et al., 2013; SILVA et al., 2009 e NETO et al., 2013). A Tabela 1 apresenta a composição química básica de algumas fontes lignocelulósicas encontrada na literatura.

**Tabela 1:** Principais componentes de diferentes fontes lignocelulósicas

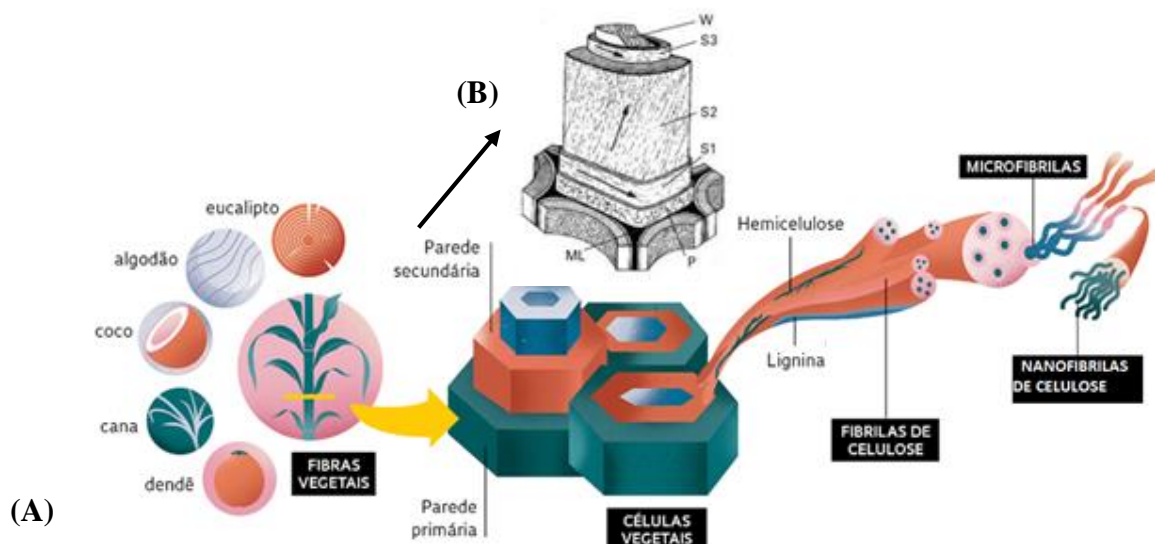
<b>Fibra lignocelulósica</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemiceluloses (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Referência</b>
Bagaço de cana	55,2	16,8	25,3*	(HOAREAU et al., 2004)
Curauá	73,6	9,9	7,5*	(HOAREAU et al., 2004)
Sisal	73,8	11,0	9,7	(MARTIN et al., 2010)
Algodão (branco)	97,7±2,2	0,5±0,4	0,4±0,1	(TEIXEIRA et al., 2010)
Algodão (branco)	88,3±3	8,0±3	4,8±5	(CORRADINI et al., 2008)
Algodão comercial	97,2±2,2	0,5±0,4	0,4±0,1	(MARTINS et al., 2011)
Casca de soja (branqueada)	84,6±4	11,2±4	3,67±0,33	(NETO et al., 2013)
Posidonia oceânica (esfera)	40,0	21,8	29,8	(BETTAIEB et al., 2015)
Casca de milho (st)	29,3	39,7	11,4	(KAMPEERAPPUN, 2015)
Eucalipto ( <i>urograndis</i> )	42,83	43,42	23,24	(MORAIS et al., 2016)
Eucalipto ( <i>grandis</i> )	40,85	39,98	21,94	

**Legenda:** \*Lignina Klason ou insolúvel em ácido sulfúrico a 72%; st: sem tratamento;

### 3.1.1 Organização da parede celular das fibras lignocelulósicas

A parede das fibras vegetais está dividida em paredes primária e secundária, sendo majoritariamente compostas por cadeias de celulose, que se apresenta organizadas em estrutura parcialmente cristalina, hemiceluloses e lignina, que são amorfas. A parede secundária é subdividida em camadas denominadas S1, S2 e S3 (Figura 1B). A camada S2, a mais espessa, é responsável pela resistência mecânica da fibra, uma vez que é basicamente constituída de celulose (KOCH, 2006 e SILVA, et al., 2009).

As fibras de celulose são compostas por microfibrilas que, por sua vez, são compostas por agregados de fibrilas elementares que podem diferir em diâmetros na faixa de 3 a 35 nm, este é dependente da fonte de celulose. As microfibrilas possuem diâmetro de 10 a 30 nm, aproximadamente que, associadas, formam as macrofibrilas entre as quais as hemiceluloses e a lignina são depositadas (KOCH, 2006).



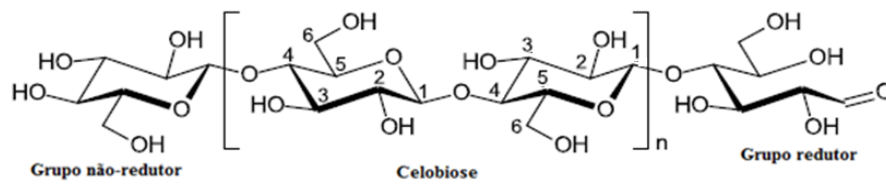
**Figura 1:** (A) Esquema da parede celular lignocelulósica; (B) Esquema das camadas que compõem a parede celular (P – Parede primária; S1, S2 e S3 – Parede secundária; W – Camada central; ML – Lamela média).

**Fonte:** (A) Adaptada de Pesquisa FAPESP (2007); (B) Daniel (2009) *apud* Tuzzin (2015).

### 3.1.2 Celulose

A celulose, é o principal componente da parede celular, sendo o biopolímero mais abundante produzido na natureza podendo ser encontrado em plantas, alguns animais marinhos. Adicionalmente, pode ser sintetizada por fungos e bactérias (HABIBI, LUCIAN e ROJAS, 2010).

Sua composição elementar foi determinada pela primeira vez em 1838 por Payen (Payen, 1842, *apud* KRÄSSIG, 1993). A celulose apresenta composição média de 44-45% de carbono 6,0 a 6,5% de hidrogênio e o restante de oxigênio. A partir desses dados foi possível propor a sua fórmula empírica  $C_6H_{10}O_5$ . Entretanto, somente no século passado, após diversos estudos sobre hidrólise de materiais celulósicos, onde foram identificadas a celobiose e, por fim, as unidades de glicose, é que se chegou à conclusão de que se tratava de um polímero composto por unidade de anidroglicose unidas entre si por ligações covalentes, sendo a estrutura molecular proposta em 1920 aceita até os dias de hoje (KRÄSSIG, 1993). Dessa forma, a celulose apresenta fórmula geral  $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ , onde n corresponde ao número de unidades de glicose presente em sua molécula. Este polímero possui cadeia linear e é formado por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas formadas entre os carbonos C1 e C4 de unidades de glicose adjacentes e, constituído por duas unidades repetidas de glicose denominada celobiose que contém seis grupos hidroxilas (Figura 2) (KRÄSSIG, 1993).

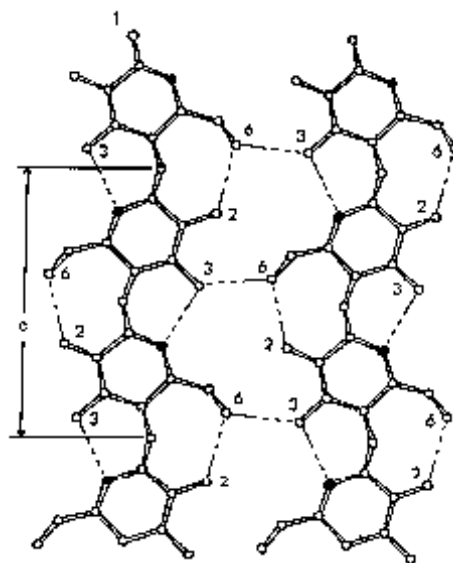


**Figura 2:** Estrutura molecular da celulose.

**Fonte:** Adaptado de Nechyporchuk; Belgacem; Bras (2016).

As moléculas de celulose estão dispostas lado-a-lado de forma que seja possível haver interações por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares devido à presença de grupos hidroxílicos nos carbonos C2, C3 e C6 (Figura 3). As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da molécula e ocorrem entre os grupos hidroxílicos da mesma cadeia (O-3-H e O-5' e O-2-H e O-6'). Por outro lado, as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (O-3-H e O-6', e O-6' e O-3-H, de cadeias adjacentes) (ROWELL et al., 2005; KRÄSSIG, 1993).

Outro aspecto importante é que as cadeias de celulose estão distribuídas na parede celular de forma a se apresentar em regiões cristalinas, onde as cadeias se desenvolvem de forma organizada, e amorfas, onde as cadeias se encontram desorganizadas. Devido à formação de cristais, a celulose apresenta baixa reatividade e pouco acessibilidade tornando-se insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, além de algumas soluções ácidas e alcalinas (D'ALMEIDA et al., 2013; SILVA et al., 2009 e MOON et al., 2011).

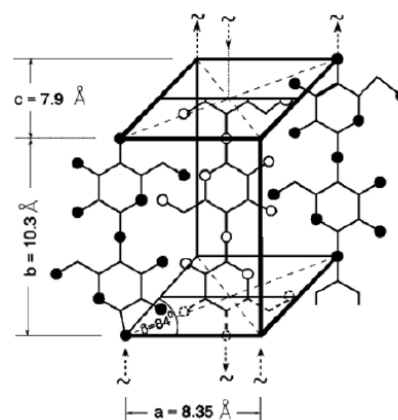


**Figura 3:** Representação das ligações intra e intermoleculares da celulose na região cristalina.

**Fonte:** Rowell et al. (2005).

### 3.1.2.1 Polimorfos da celulose

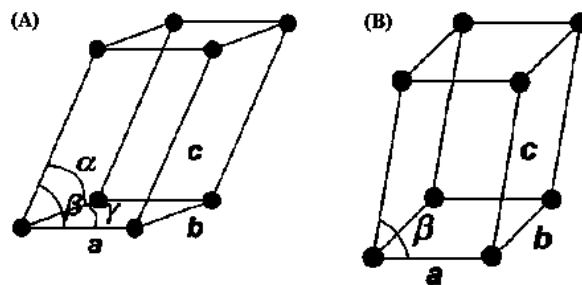
A variação na intensidade das ligações de hidrogênio e na orientação das cadeias na estrutura da celulose, uma vez que estes dependem de fatores como fonte de celulose, processo de extração e tratamentos, tem como consequência a formação dos polimorfos da celulose (HABIBI, LUCIAN e ROJAS, 2010). Nas regiões cristalinas, existe um arranjo geométrico, que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina para formar o volume total do cristal, denominado cela unitária conforme ilustração na Figura 4 para a celulose I de fibra de Rami (BROWING, 1963). Na celulose há diferentes tipos de polimorfos, sendo que os mais estudados são celulose I e celulose II. A celulose I (celulose nativa) é produzida naturalmente por diferentes organismos (algas, plantas, tunicatos, etc), conforme já citado anteriormente. Esta, inicialmente, foi proposta por Meyer e Misch (1937) como uma estrutura monoclinica, constituída de duas cadeias de polissacarídeos dispostas antiparalelamente. Posteriormente, estudos mostraram que as cadeias eram paralelas e possuíam estruturas cristalinas distintas, sendo uma monoclinica – celulose I $\beta$  e outra triclinica – celulose I $\alpha$  (Figura 5), suas proporções dependem da sua origem (SILVA e D'ALMEIDA, 2009 e MOON et al., 2011). Conforme o tratamento a que a celulose I for submetida, a cadeia sofre diferentes conformações, promovendo a formação de polimorfos distintos. Para a celulose I, diferentes arranjos cristalográficos na matriz podem ser observados, onde se tem  $a \neq b \neq c$  com  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$  para celulose de estrutura triclinica I $\alpha$  e  $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$  para a celulose de estrutura monoclinica I $\beta$  (Atalla e Vanderchart (1984) *apud* Klemm et al. (2002); Samir et al. (2005) *apud* SILVA e D'ALMEIDA (2009)).



**Figura 4:** Cela unitária da celulose I de fibra de rami de acordo com o modelo de Meyer e Misch.

**Fonte:** Meyer e Misch (1937) *apud* Browing (1963).

A celulose II é estruturalmente mais estável e monoclinica, sendo utilizada para produção de filmes transparentes e de fibras têxteis sintéticas. Esta pode ser gerada a partir de dois processos: regeneração (solubilização e recristalização) e mercerização (tratamento alcalino com hidróxido de sódio). A celulose III pode ser produzida a partir da celulose I ou II através de tratamentos com amônia líquida e os subsequentes tratamentos térmicos podem ser utilizados para formar a celulose IV (MOON et al., 2011).



**Figura 5:** Estruturas propostas para celulose nativa: (A) Triclínica,  $I\alpha$ , e (B) Monoclinica,  $I\beta$   
**Fonte:** Klemm et al. (2002); Samir et al. (2005) *apud* Silva e D'Almeida (2009).

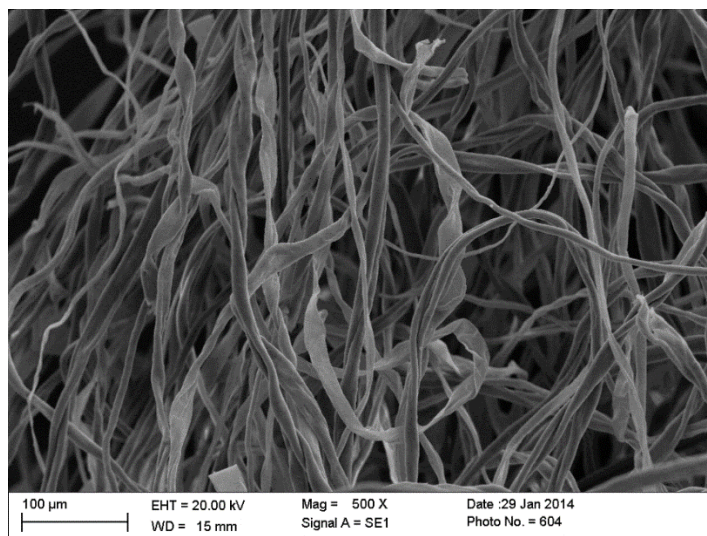
### 3.1.3 Fibra de algodão

O algodão, fibra basicamente composta por celulose como mostrado na Tabela 1, é proveniente de plantas da ordem Malvales, família Malvaceae e gênero *Gossypium* (WAKELYN et al., 2006). De acordo com a ABRAPA, na safra de 2016/17, a produção foi de 1628 kg/hectare e de 4076 kg/hectare, para algodão em pluma e em caroço, respectivamente.

As fibras de algodão são as mais longas encontradas na natureza, possuem comprimento de 22 a 35 mm, além disto, por conter em sua composição elevado teor de celulose, estas fibras são bem ordenadas e consequentemente muito cristalinas como observa-se na Tabela 2 para índice de cristalinidade ( $I_c$ ) (HSIEH, 2016). Na Figura 6, pode ser observada uma fotomicrografia em MEV de fibra de algodão semelhante a utilizada neste trabalho.

A fibra de algodão é tipicamente composta por 88-96% de celulose, sendo o resto proteína, isto é, materiais de pectina e cera (MARTINS et al., 2011). Visto que o algodão é uma das matérias-primas que possuem maior teor de celulose (Tabela 1) e maior proporção entre as regiões cristalinas e amorfas,  $\approx 77\%$ , (Tabela 2), fundamenta a sua escolha como matéria-prima para estudo neste trabalho.





**Figura 6:** Imagem de MEV: Fibra de algodão, aumento de 500x – 15 mm.

**Fonte:** Acervo do Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia – DEQ/UFV, gentilmente cedida.

**Tabela 2:** Índice de cristalinidade de diferentes fontes lignocelulósicas

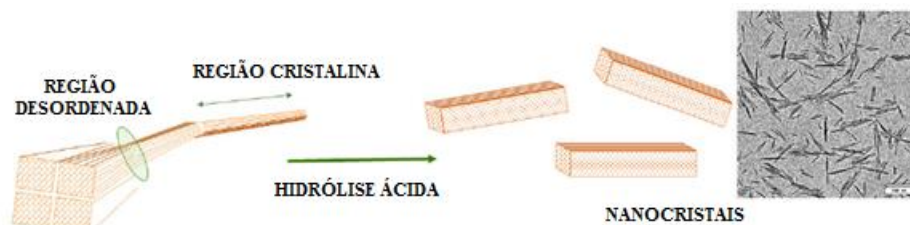
Fibra	Pré-tratamento	Ic (%)	Referência
Algodão (branco)	Moinho de facas	77	(TEIXEIRA et al., 2010)
	Extração etanol-ciclohexano <sup>b</sup>		
	Extração etanol-hexano	77	(CORRADINI et al., 2008)
Línter de algodão	Moinho de Wiley	64,42	(MORAIS et al., 2013)
Algodão comercial	-	77	(MARTINS et al., 2011)
Talo de algodão	NaOH 5% <sup>a</sup>	47,9	(ZHOU et al., 2017)
	NaOH 7,5% <sup>a</sup>	60,7	
	NaOH 10% <sup>a</sup>	62,3	
	NaOH 12,5% <sup>a</sup>	64,9	
	NaOH 15% <sup>a</sup>	60,2	
	NaOH 17,5% <sup>a</sup>	54,7	
Casca de milho (st)	-	33,86	(KAMPEERAPPUN, 2015)
Casca de arroz (st)	-	46,8	(JOHARA, AHMADA e DUFRESNE, 2012)
Eucalipto ( <i>urograndis</i> )	-	62,03	(MORAIS et al., 2016)
Eucalipto ( <i>grandis</i> )	-	57,97	

**Legenda:** Ic: índice de cristalinidade; <sup>a</sup> Tratamento alcalino a 160 °C por 1h; <sup>b</sup> 12h em Soxhlet; st: sem tratamento.

### 3.2 Nanocristais de celulose (NCC)

Os nanocristais de celulose, também conhecidos como “whiskers” de celulose, são os domínios cristalinos dos materiais lignocelulósicos fibrosos, após tratamento ácido para o seu isolamento, conforme pode ser verificado na Figura 7.

Os domínios cristalinos, também conhecidos como regiões cristalinas, são alternados por regiões amorfas. Durante o processo de obtenção dos nanocristais, as regiões amorfas, por serem mais susceptíveis ao ataque ácido, são hidrolisadas liberando as regiões cristalinas. Isso ocorre devido às regiões cristalinas serem mais resistentes e menos acessíveis às condições de hidrólise utilizada no isolamento, quando comparadas com as regiões amorfas (MOON et al., 2011).



**Figura 7:** Preparação de nanocristais por hidrólise ácida seletiva das regiões desorganizadas de microfibrilas de celulose.

Fonte: KAUSHIK et al. (2015).

#### 3.2.1 Métodos de isolamento

Embora os nanocristais sejam constituídos por moléculas de celulose, suas dimensões, como comprimento e largura, são diversificadas de acordo com as condições de processo de isolamento, fonte lignocelulósica (GEORGE e SABAPATHI, 2015), além de variações nas características superficiais e, portanto, como partícula de reforço em compósitos (SILVA e D’ALMEIDA, 2009).

##### 3.2.1.1 Pré-tratamento

Devido à diversas composições da fibra, diferentes procedimentos são executados nesta etapa. O pré-tratamento normalmente é realizado a fim de purificar o material quando esse, além de celulose, apresenta outros constituintes, e/ou, para promover a acessibilidade às regiões

amorfias, facilitando o ataque ácido de forma que a reação de hidrólise (etapa seguinte) ocorra mais uniformemente.

Processo físico em moinho Wiley foi empregado para moagem de polpa de madeira, seguido de classificação em peneira de 20 *mesh* a fim de diminuir a granulometria e consequentemente aumentar a superfície de contato foi realizado por Beck-Candanedo; Roman; Gray (2005). Corradini et al. (2009) utilizaram moinho de facas para fibra de algodão seguido de classificação de peneira de 10 *mesh*.

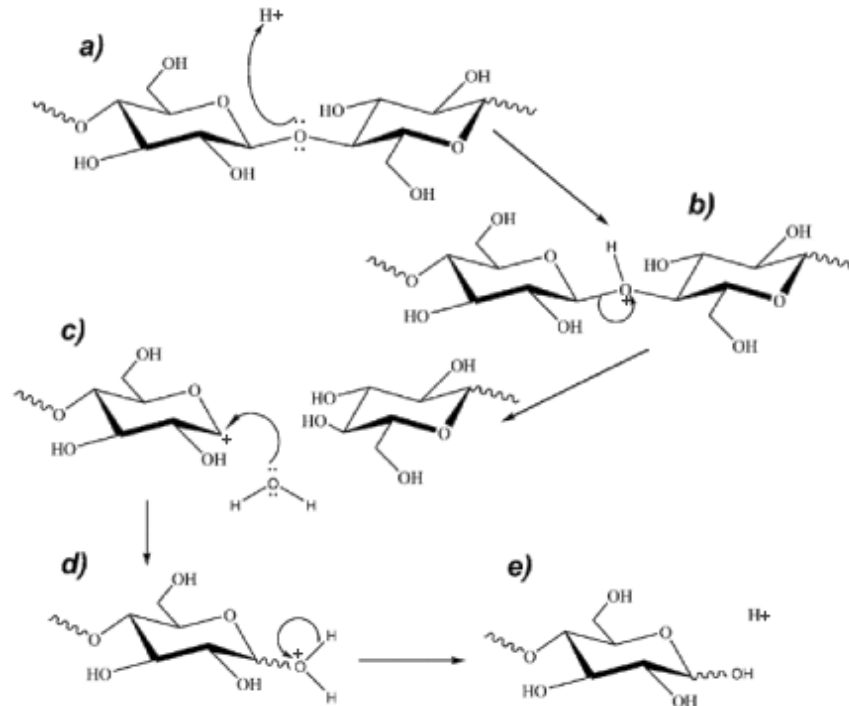
Considerando tratamento químico, Roohani et al. (2008) utilizaram solução alcalina 2% por 12h, a temperatura ambiente, em constante agitação com o propósito de promover o inchamento das cadeias de celulose. Por outro lado, extração sólido-líquido em extrator tipo Soxhlet também tem sido reportados, principalmente para remoção de ceras e gorduras em fibra de algodão, como evidenciado por Teixeira et al. (2010) que utilizaram como solventes etanol-ciclohexano (1:1) por 12h. Fibra de coroa de abacaxi foi submetida a extração com acetona para retirada de outros constituintes por Tran (2006).

### 3.2.1.2 Hidrólise ácida

A celulose pode ser degradada por uma variedade de processos químicos e físicos sob condições definidas. A proposta mais comum de sua deterioração é uma diminuição do grau de polimerização, este determina o número médio de unidades de glicose para cada cadeia de celulose. Normalmente essa deterioração tem como consequência uma modificação química da molécula de celulose (FAN, GHARPURAY e LEE, 1987).

Quando a celulose é hidrolisada em meio ácido, as ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas são rompidas pela adição de moléculas de água e esta adição resulta em fragmentos de comprimentos de cadeia mais curtos (FAN, GHARPURAY e LEE, 1987).

O mecanismo para hidrólise ácida proposto na Figura 8 evidencia que a reação é iniciada com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 8a), seguido da quebra da ligação do carbono 1 ( $C_1$ ) com o oxigênio. O carbocátion gerado na etapa seguinte é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente no oxigênio do anel glicosídico (Figura 8b). O ataque nucleofílico da água sobre o  $C_1$  (Figura 8c) com regeneração do ácido (Figura 8d e 8e) finaliza a etapa de despolimerização, isto se ocorrer no interior da cadeia de celulose gerando novos terminais, ou de produção de glicose, quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais (OGEDA e PETRI, 2010).



**Figura 8:** Mecanismos de hidrólise da celulose catalisada por ácidos.

Fonte: Daniel (1994), *apud* Ogeda e Petri (2010).

A hidrólise ácida tem sido um dos métodos mais utilizados para obtenção dos nanocristais de celulose, embora na literatura possa encontrar métodos distintos como hidrólise enzimática (FILSON, DAWSON-ANDOH e SCHWEGLER, 2009), líquidos iônicos (MAN et al., 2011).

Em relação à obtenção dos nanocristais por hidrólise ácida, a temperatura e o tempo de reação, a natureza ácida, a concentração de ácido e a relação ácido-material celulósico são parâmetros importantes que afetam a morfologia e as propriedades dos nanocristais (NETO et al., 2013). Dong, Bortner e Roman (2016) realizaram estudo para otimização do rendimento de nanocristais de polpa de madeira por hidrólise com ácido sulfúrico variando a concentração do ácido, a temperatura e o tempo de hidrólise entre os intervalos de 55-65% em massa, 45 °C a 65 °C e 30 a 180 min, respectivamente. O estudo demonstrou que todos os três parâmetros afetam significativamente o rendimento do NCC.

A Tabela 3 apresenta alguns parâmetros utilizados para isolamento de nanocristais de celulose a partir da hidrólise com ácido sulfúrico, ácido mais comumente reportado na literatura e empregado neste trabalho, e os rendimentos correspondentes, quando disponibilizados pelos autores.

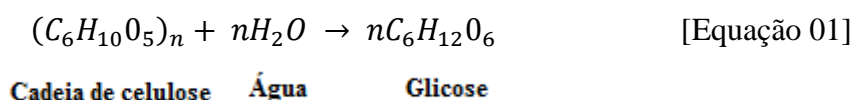
**Tabela 3:** Parâmetros de hidrólise e resultados de rendimento.

Fonte	Ácido e [ ]	T (°C)	t (min)	R (mL/g)	Rend. (%)	Referência
Fibra de algodão	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45	45	17,5	-	(HASANI et al., 2008)
		45	300	10	50 ± 1,1	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	50	300	10	62,1 ± 1,1	(FAN e LI, 2012)
		50	180	10	45 ± 1,2	
		50	540	10	51,4 ± 0,9	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45	45	17,5	-	(ABITBOL, KLOSER e GRAY, 2013)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45	45	17,5	58	(KLOSER e GRAY, 2010)	
Línter de algodão				11% peso de algodão		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65%	45	45		64	(ROOHANI et al., 2018)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	50	45	17,55	-	(BRAUN, DORGAN e CHANDLER, 2008)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65%	45, 54, 63 e 72	30	-	-	(ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45	240	8,75	-	(LU, WENG e CAO, 2005)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65%	63	30	33,33	-	(JEAN et al., 2008)
Algodão comercial	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65%	60	20	20	-	(MARTINS et al., 2011)
		45	75	20	-	
Talo de algodão	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65%	50	60	15	-	(ZHOU et al., 2017)
Polpa de madeira (eucalipto)						(SILVA, D'ALMEIDA e KOGA, 2011)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65%	55	60	13	-	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	50	50	16	20 - 30	(MESQUITA et al., 2011)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45	25	8,75	-	(BECK-CANDANEDO, ROMAN e GRAY, 2005)

**Legenda:** [ ]: Concentração do ácido; T: temperatura; t: tempo; R: razão ácido/biomassa; Rend: rendimento.

### 3.2.1.2.1 Tipo de ácido, concentração e razão ácido: biomassa

Ácidos ou enzimas, como a celulase, podem ser utilizados para catalisar a reação da água com as moléculas de glicose nas cadeias de celulose para liberar monômeros de glicose segundo a Equação 1 (FAN, GHARPURAY e LEE, 1987), preferencialmente, da região amorfa.



Assim, cada unidade de glicose na cadeia de celulose reage com uma molécula de água liberando 180 unidades de massa de glicose correspondendo à 162 unidades de massa de anidroglicose e 18 unidades de massa de água, tendo um ganho em massa de 11,1% após o processo de sacarificação. Os oligômeros constituídos por moléculas de glicose também podem ser liberados como intermediários na hidrólise de celulose e muitas vezes contêm apenas 2 a talvez 3 unidades de glicose. Para a sacarificação total de materiais celulósicos com ácido sulfúrico, concentrações acima de 70% são normalmente utilizadas (FAN, GHARPURAY e LEE, 1987). Entretanto, considerando que no processo de obtenção de NCC o interesse é hidrolisar apenas as cadeias das regiões amorfas para liberação dos domínios cristalinos, ácidos com concentrações mais baixas são utilizados como catalisador. Dessa forma, é comum na literatura o uso do ácido sulfúrico, na concentração de 64% e 65% m/m como catalisador para isolamento de nanocristais de celulose (SILVA e D'ALMEIDA, 2009). A utilização do processo ácido em comparação ao enzimático faz com que seja necessário um investimento inicial mais elevado na aquisição de equipamentos resistentes à essas condições.

Embora o ácido mais usado para a hidrólise dos materiais celulósicos seja o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), para se alcançar suspensões estáveis, e o ácido clorídrico (HCl), para suspensões instáveis, para a hidrólise das fibras de algodão tem-se utilizado também o ácido bromídrico (HBr) (SADEGHIFAR et al., 2011; FILPPONEN e ARGYROPOULOS, 2010) com método análogo ao HCl (EYLEY e THIELEMANS, 2014). Além desses, o ácido fosfórico também tem sido empregado no isolamento destas nanopartículas advindos da fibra de algodão como realizado por Espinosa et al. (2013).

Os valores referentes para a razão ácido: biomassa ( $\text{mL g}^{-1}$ ) encontrados para hidrólise de ácido sulfúrico 65% variam de, aproximadamente, 8 a 33  $\text{mL g}^{-1}$  como relacionado na Tabela 3.

#### **3.2.1.2.2 Temperatura**

A temperatura utilizada nos processos de hidrólise normalmente são constantes e os valores encontrados na literatura variam de 40 °C até 72 °C para reações com ácido sulfúrico. Observa-se que este parâmetro está relacionado com o tempo, hidrólises com temperaturas elevadas são normalmente utilizados menores tempos de reação.

Elazzouzi-Hafraoui et al. (2008) isolaram nanocristais a partir de linter de algodão com ácido sulfúrico 65% em diferentes temperaturas, variando de 45 °C a 72 °C, num período de 30 minutos de reação. Segundo os autores, houve redução do comprimento dos nanocristais com o aumento da temperatura na faixa estudada, entretanto, não se observou uma tendência clara para os diâmetros dos nanocristais.

Fan e Li (2012) estudaram a maximização do rendimento dos nanocristais obtidos a partir da fibra de algodão por hidrólise de ácido sulfúrico 64% num período de hidrólise de 5h variando a temperatura de 35 °C a 55 °C, para essas condições o rendimento máximo foi equivalente a  $62,1 \pm 1,2\%$  corresponde a temperatura de 50 °C.

#### **3.2.1.2.3 Tempo**

O tempo, objeto de estudo deste trabalho, é um dos parâmetros mais importantes na hidrólise com ácido sulfúrico na fibra de algodão (FAN e LI, 2012).

Don; Revol; Gray (1995) mostraram em seus estudos que hidrólises prolongadas da fibra de algodão com ácido sulfúrico causam diminuição do comprimento dos nanocristais e, conseqüentemente, aumento da carga superficial. O rendimento de NCC encontrado, para as condições otimizadas foi de 30%.

Nos estudos de Fan e Li (2012) para NCC isolados da fibra de algodão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  64% foi observado aumento do rendimento na faixa de tempo de reação de 3 a 5h, atingindo valor máximo de 63,8% (5h), no entanto, para tempos superiores aplicados (7 a 9h), observa-se queda do rendimento, a esse fato foi sugerido que a fibra continuava a ser dividida em partículas menores.

Kargarzadeh et al. (2012) identificaram no isolamento das nanopartículas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65% a 45 °C que o aumento do tempo resultou em maiores dimensões de NCC.

Neto et al. (2013) obtiveram nanocristais de celulose a partir de casca de soja por hidrólise ácida com ácido sulfúrico 64% a 40 °C num período de 30 e 40 minutos. O aumento no tempo de extração resultou num comprimento ligeiramente mais curto para NCC obtidos em tempo de reação igual a 40 min ( $103,4 \pm 29,38\text{nm}$ ) quando comparado aos obtidos a 30 min ( $122,7 \pm 39,40\text{nm}$ ). Embora que a variação seja extensa, estes autores consideraram que, nenhuma diferença significativa no diâmetro foi observada para os níveis de tempo avaliados.

Conforme observado na literatura consultada, não há um consenso em relação ao efeito do tempo nas dimensões dos nanocristais de celulose. Visto que os resultados são dependentes das condições de hidrólise aplicadas, bem como a fonte celulósica.

### 3.2.2 Morfologia e características

A diversidade de tipos e dimensões de nanopartículas de celulose resulta da origem vegetal e dos processos de extração a partir das fibras vegetais celulósicas que incluem processos de pré-tratamento, desintegração ou desconstrução da estrutura hierárquica da parede celular (MOON et al., 2011).

De acordo com a origem da celulose e das condições de hidrólise, os nanocristais podem ser obtidos com diferentes dimensões e grau de cristalinidade (SILVA et al., 2009).

Os NCC exibem forma semelhante a uma haste com alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro). O seu módulo de elasticidade pode ser comparado com o módulo de celulose cristalina (até 140 GPa) devido à sua elevada capacidade de ligação de hidrogênio (ROJAS et al., 2015).

Lu, Weng e Cao (2005) obtiveram NCC de línter de algodão a partir da hidrólise com ácido sulfúrico 64%, agitada a 45 °C durante 4 horas, após a sonicação, a suspensão foi neutralizada com NaOH 0,5 N e depois lavada por diálise. Os NCC apresentaram comprimento variando entre 170 e 490 nm, mas um diâmetro relativamente uniforme variando entre 40 e 60 nm. A média de comprimento e diâmetro foi estimada por microscopia de força atômica em  $350 \pm 70$  nm e  $40 \pm 8$  nm, respectivamente.

A fim de preparar nanocristais de celulose a partir de fibras de algodão comercial, Martins et al. (2011) realizaram hidrólise com ácido sulfúrico 65% a 45 °C e a 60 °C sob agitação constante, durante 75 e 20 minutos, respectivamente. O comprimento médio e a largura



dos nanocristais medidos por microscopia eletrônica de transmissão foram de  $150 \pm 50$  nm e de  $14 \pm 5$  nm, respectivamente, independentemente das condições de extração estudadas.

Através da microscopia eletrônica de transmissão, Zhou et al. (2017) encontraram valores de 10 a 50 nm e de 100 a 300 nm para diâmetro e comprimento, respectivamente, para NCC de fibras de caule de algodoeiro. Teixeira et al. (2010), por microscopia eletrônica de transmissão, apresentaram nanocristais com diâmetros entre 10 e 14 nm; Roohani et al. (2008) encontraram NCC de línter de algodão com razão de aspecto entre 11-12.

As dimensões dos NCC dependendo da fonte e do método de caracterização estão resumidas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Características de NCC provenientes de diferentes fontes lignocelulósicas.

Fonte	Técnica de caracterização	L (nm)	D (nm)	I <sub>c</sub> (%)	Referência
Fibra de algodão comercial	TEM	$150 \pm 50$	$14 \pm 5$	90 – 91	(MARTINS et al., 2011)
Fibra de algodão	DLS e DDLS	255	15	-	(LIMA et al., 2003)
Línter de algodão	AFM	$350 \pm 70$	$40 \pm 8$	-	(LU, WENG e CAO, 2005)
	TEM	25 – 320	6 – 70	-	(ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008)
	SEM	$171,6 \pm 48,2$	$14,6 \pm 3,9$	-	(ROOHANI et al., 2008)
	TEM	200 – 300	8	-	(HEUX, CHAUVE e BONINI, 2000)
Bagaço de cana	TEM	$255 \pm 55$	$4 \pm 2$	87,5	(TEIXEIRA et al., 2011)
Casca de soja	TEM	$122,66 \pm 39,40$	$2,77 \pm 0,67$	73,5	(NETO et al., 2013)
Tunicados	DLS e DDLS	1160	16	-	(LIMA et al., 2003)
Posidônia Oceânica (esfera)	TEM e AFM	276	8	54 – 64	(BETTAIEB et al., 2015)

**Legenda:** L: comprimento; D: diâmetro; I<sub>c</sub>: índice de cristalinidade; TEM: Microscopia eletrônica de transmissão; DLS: Espalhamento dinâmico de luz depolarizada; DDLS: Espalhamento dinâmico de luz despolarizada; AFM: Microscopia de força atômica; SEM: Microscopia eletrônica de varredura.

As propriedades mecânicas das fibras celulósicas são dependentes do teor de celulose, do grau de polimerização da celulose e do ângulo formado entre o eixo das fibras e das microfibrilas. Fibras com maior teor de celulose, maior grau de polimerização e menor ângulo microfibrilar apresentam maiores resultados para resistência à tração e para módulo de elasticidade. Estas fibras exibem variações nas propriedades mecânicas tanto ao longo do comprimento de uma fibra individual como entre fibras. Todas as fibras naturais são fortemente hidrofílicas devido à presença de grupos hidroxila nas moléculas de celulose (JAYARAMAN, 2003) como se observa na Figura 2. Igualmente às fibras de celulose, além de fácil obtenção, biodegradabilidade, dentre outras vantagens, justifica-se o uso deste material para obtenção de nanomateriais também por possuir ótimas propriedades mecânicas (módulo elástico próximo ao do Kevlar), baixa densidade ( $\approx 1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ), além da possibilidade de funcionalização química devido à existências de hidroxilas superficiais (PEREIRA et al., 2014).

A Tabela 5 compara, em termos de desempenho, os nanocristais de celulose em relação a alguns produtos comerciais (ROJAS, 2009).<sup>1</sup>

**Tabela 5:** Comparação de alguns parâmetros entre NCC e outros nanomateriais de reforço.

<b>Material</b>	<b>Resistência à tração (GPa)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Densidade específica</b>
Nanocristais de Celulose	7,5	145	1,566
Fibras de vidro	4,8	86	2,50
Arame de aço	4,1	207	7,85
Whiskers de grafite	21	410	1,80
Nanotubos de carbono	11-63	270-970	1,33
Aramida	3,2	65	1,40
Kevlar	3,0	120	1,45

Fonte: ROJAS, 2009.

Os nanotubos de carbono são produzidos comercialmente em maior escala e é um dos nanomateriais mais utilizados como materiais de reforço em matrizes poliméricas. Entretanto,

<sup>1</sup> ROJAS, O. J. Nanotecnologia de MaterialesLignocelulosicos. IPT, 16 de abril de 2009. (Palestra).

a produção de NCC em escala comercial ainda é insignificante, apresentam um grande potencial como se observa na Tabela 5, este possui como vantagem o fato de que se encontram naturalmente nas fibras celulósicas e não precisam ser sintetizados, apenas isolados. Adicionalmente, a sua baixa massa específica em relação a outros materiais de reforço, apresenta potencial de aumentar a resistência da matriz polimérica para uma mesma massa de produto final.

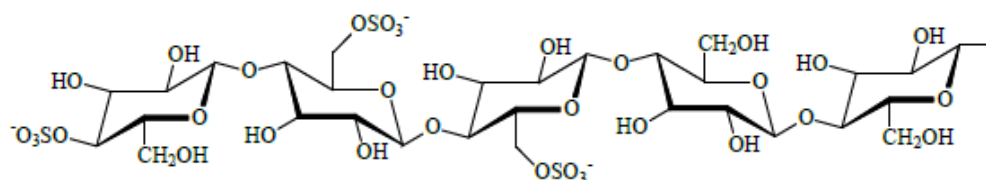
### 3.2.3 Modificação química de superfície dos NCC

Devido à sua estrutura altamente ordenada, os NCC não possuem apenas alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade (SILVA e D'ALMEIDA, 2009), proporcionando assim uma gama ampla de aplicações dessas nanopartículas. No entanto, existem algumas barreiras relacionadas à aplicação de nanocristais, como a presença de grupos hidrofílicos na superfície da sua estrutura, o que os tornam extremamente hidrofílicos impossibilitando sua aplicação em matrizes com polímeros hidrofóbicos. Para aplicação com polímeros hidrofílicos, como amido, esse aspecto não influencia na formação dos compósitos e nas suas propriedades mecânicas, considerando outras variáveis uniformes. Por outro lado, para obter compósitos a partir de nanocristais com propriedades desejáveis, é necessária uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e interação entre as fases contínua (polímero) e descontínua (nanopartículas). Em função desse aspecto, existem estudos de alternativas para garantir uma boa dispersão, como adição de surfactantes, e também modificação química da superfície dos nanocristais (PEREIRA et al., 2014).

Para as hidrólises com os ácidos sulfúrico e clorídrico, as suspensões de NCC alcançadas apresentam diferentes comportamentos quanto à estabilidade. Naturalmente, quando a hidrólise é realizada com ácido sulfúrico, há modificação da superfície do nanocristal de celulose com a inserção do grupo sulfônico. Dessa forma, como na hidrólise com ácido sulfúrico grupos sulfônicos ( $R-SO_3^-$ ) são adicionados (Figura 9), em meio aquoso e em valores de pH acima do ponto de isoeletrico da celulose, aproximadamente 2, estes grupos se ionizam conferindo uma repulsão natural entre os NCC.

Por outro lado, a hidrólise com ácido clorídrico (HCl) tende a proporcionar uma suspensão instável, pois a dispersão das nanopartículas em água requer a existência de repulsão eletrostática, o que não ocorre devido à inexistência de inserção de grupos negativos na faixa

de pH utilizada ( $\text{pH} \approx 7$ ). Neste caso, as partículas tendem a agregação devido à elevada intensidade de ligações de hidrogênio entre as nanopartículas. Entretanto, a utilização de HCl na hidrólise apresenta a vantagem de produzir NCC mais estáveis termicamente, além de fácil remoção do ácido após hidrólise (ARAKI et al., 1998).



**Figura 9:** Grupos éster-sulfatos introduzidos na cadeia de celulose durante a hidrólise com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Fonte: Mesquita (2012).

### 3.2.4 Aplicações de nanocristais

Devido à diversas vantagens acerca da utilização dos NCC na confecção de compósitos, há crescente interesse quanto ao uso desses materiais em indústrias dos setores automobilístico, alimentício, aeronáutica, agrícola, embalagens, etc.

SILVA et al. (2013) estudaram o uso de NCC obtidos por hidrólise de fibras de algodão isolados para utilização em associação com amido catiônico a fim de aumentar a resistência a seco do papel. Os autores registraram que a associação de polieletrólitos catiônicos com nanocristais aniônicos foi favorável ao aumento da resistência do papel, encontrando um aumento de até 40,2% na resistência à tração de amostras de papéis em relação ao teste referência, sem aditivo; 16,5% mais elevado do que quando foi utilizado amido termoplástico somente, e 27,3% mais elevado do que quando foi adicionado somente nanocristais.

Mesquita et al. (2011) utilizaram sobreposição de camadas alternadas com nanocristais obtidos a partir de polpa de madeira de eucalipto e colágeno bovino, o estudo apresentou que esta estratégia tem potencial para imitar as características da matriz extracelular natural e pode ser usada para o desenvolvimento de materiais biológicos que poderiam encontrar aplicações na área biomédica. Rojas, Bedoya e Ciro (2015) apresentaram uma revisão evidenciando que a utilização desses nanocristais é largamente promissora na área da medicina como: enxertos cardiovasculares (MILLON e WAN, 2005), biossensores, transporte de fármacos, etc.

Outra aplicação potencial é o uso de nanocristais em embalagens a fim de propiciar melhorias nas propriedades de barreira como demonstrado por Machado et al. (2012). Embalagem biodegradável utilizando como matriz polimérica o amido de mandioca

plastificada com glicerol e reforçada com a incorporação de nanocristais obtidos a partir da fibra de coco, apresentaram melhorias das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes elaborados para as diferentes formulações avaliadas. Os NCC apresentaram comprimentos entre 98 e 430 nm e largura de cerca de 6 nm. A relação de aspecto (corresponde à relação de comprimento e largura (L/D)) apresentou um valor médio de 39.

### **3.3 Técnicas para caracterização de nanocristais de celulose**

#### **3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho**

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para estudo de polímeros, identificação de compostos, dentre outros. A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético contido em uma faixa de número de ondas entre 14290 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . A faixa utilizada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  é comumente utilizada para compostos orgânicos (BARBOSA, 2007).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, utiliza o interferômetro de Michelson como princípio de funcionamento, sendo mais rápido, preciso, reprodutível e mais acessível. O FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. Os elementos de um FTIR variam de acordo com as regiões do infravermelho em estudo (KAWANO, 2004).

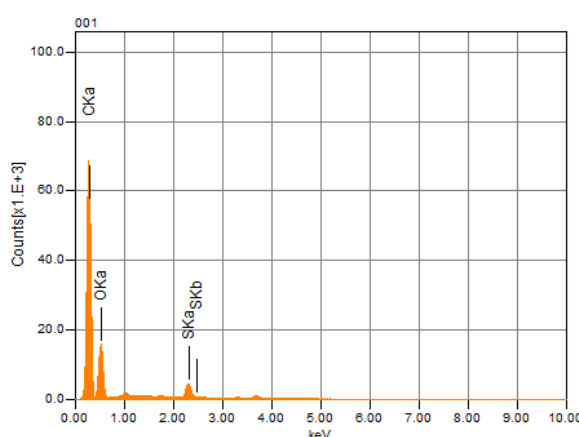
A fonte IR emite radiação contínua numa ampla faixa espectral da região IR e, ao incidir no divisor de feixe, cada radiação de determinado comprimento de onda sofrerá os fenômenos da interferência. O detector acusará o somatório das interferências individuais de cada radiação durante o deslocamento do espelho móvel, acarretando em um gráfico de resposta, denominado interferograma (gráfico de resposta do detector *versus* diferença de caminho óptico). O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e, a partir deste, pela operação de transformada de Fourier feita pelo computador, obtém o espectro IR natural, ou seja, o perfil espectral de intensidade *versus* número de ondas (KAWANO, 2004).

#### **3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

A geração de raios-X é de grande importância em microscopia eletrônica analítica. Estes são produzidos pela energização de átomos da amostra após a geração de átomos secundários.

Desde que um elétron de menor energia foi emitido do átomo durante a geração de elétrons secundários, uma vacância é gerada na camada interna (baixa energia). Um elétron de maior energia do mesmo átomo pode descer para um nível de menor energia, preenchendo assim aquela vacância. Ao descer ao nível de menor energia, o elétron emite o excedente de energia em forma de raios-X, balanceando assim a energia total do átomo. A radiação emitida pelo átomo possuirá uma energia característica que é específica do átomo do qual ela foi originada. Os sinais são coletados e agrupados de acordo com a faixa de energia para fornecer informações sobre a composição da amostra (CORREA, 2004).

Essas análises normalmente são apresentadas na forma de espectros, que relacionam número de sinais (contagem) com a energia dos raios-X (Figura 10).



**Figura 10:** Espectro de EDS de NCC (H70 min).

### 3.3.3 Difração de raios-X

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua respectiva fração (NETO, 2004).

A determinação da cristalinidade por difração de raios-X foi intensivamente estudada durante a década de 1960, principalmente pelos trabalhos de Ruland, Farrow e Wakelin. Ruland foi o responsável pelo desenvolvimento dos cálculos. O método se aplica a uma relação simples entre as áreas do pico cristalino e o halo amorfo de um difratograma de raios-X (NETO, 2004).

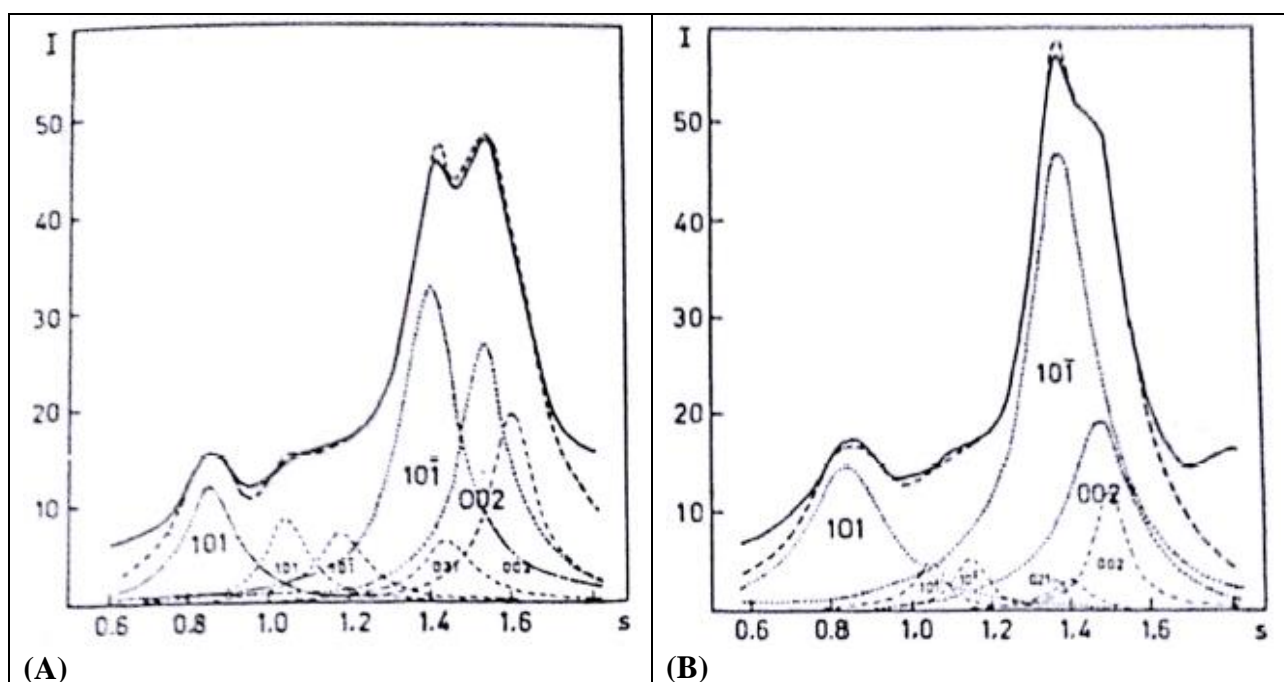
Considerando materiais celulósicos, os tratamentos químicos e físicos, como branqueamento, hidrólise ácida e moagem provocam alterações na composição química (KOCH, 2006), no arranjo estrutural desses materiais e, indiretamente, estas alterações são

detectadas pela difratometria de raios-X (LENGOWSKI et al., 2013) como evidencia a Tabela 6 para fibra de algodão e, graficamente, na Figura 11.

**Tabela 6:** Ângulos de difração e tamanhos dos cristalitos de amostras de celulose de fibras de algodão.

Plano cristalino/ Parâmetro	Algodão		
	Não tratado	NaOH 18%, 25 °C	NaOH 18%, 25 °C
	Celulose I	Celulose I	Celulose II
101/Ângulo máximo $2\theta$ , °	14,7	14,8	12,3
10 $\bar{1}$ /Ângulo máximo $2\theta$ , °	16,8	16,8	20,0
002/Ângulo máximo $2\theta$ , °	22,7	22,7	21,8
021/Ângulo máximo $2\theta$ , °	20,5	20,2	-

Fonte: KRÄSSIG (1993).



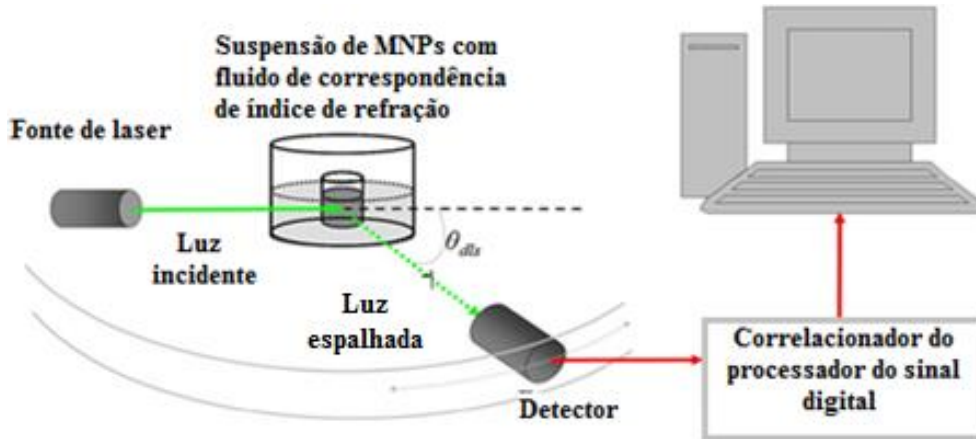
**Figura 11:** Padrões de difração de raios-X em função do ângulo para os polimorfos de celulose de fibra de algodão, (A) mercerizada, 18% de NaOH a 25 °C (razão celulose I e II= 25:75) e (B) mercerizada, 18% de NaOH a 0 °C (razão celulose I e II= 10:90).

Fonte: Krässig (1993).

### 3.3.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta

O princípio básico da técnica Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering* – *DLS*) se resume em incidir na amostra (suspensão) um feixe de laser que por

seguinte é espalhado e detectado a intensidade da luz espalhada em um ângulo de varredura previamente estabelecido (Figura 12).



**Figura 12:** Ilustração esquemática do funcionamento da técnica de espalhamento de luz.  
**Fonte:** LIM et al. (2013).

O DLS analisa as flutuações no tempo da intensidade da luz espalhada, provocadas pelo movimento Browniano. Em outras palavras, as flutuações de intensidade de luz são originadas pela difusão translacional das moléculas em solução ou nanopartículas em suspensão. Através de equações matemáticas (correlação), a técnica fornece o coeficiente de difusão e o diâmetro hidrodinâmico, o qual, por sua vez, relaciona-se ao tamanho e forma das partículas (PIRES e SEOUD, 2004).

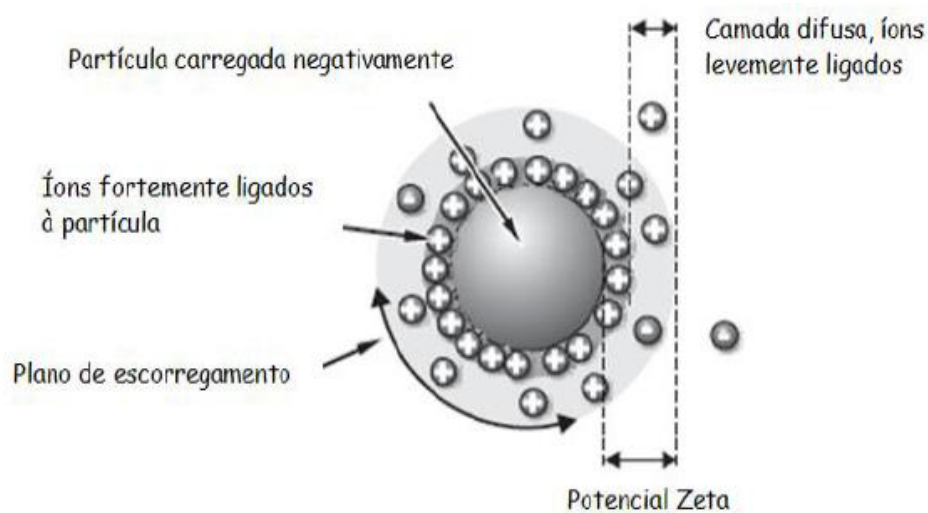
O diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) das partículas pode ser obtido conhecendo-se o coeficiente de difusão translacional das partículas ( $D_t$ ), a constante de Boltzman ( $K_b$ ), a temperatura ( $T$ ) e a viscosidade do solvente ( $\eta$ ).

$$D_h = \frac{K_b T}{3\pi\eta D_t} \quad \text{[Equação 2]}$$

O potencial zeta é o potencial eletrostático que está na fronteira da camada compacta e da camada difusa (Figura 13). Existem técnicas para mensurá-lo, as quais são baseadas em um dos três efeitos eletrocinéticos, a eletroforese, eletro-osmose e o potencial de transmissão. No método eletroforético, técnica presente no equipamento utilizado neste trabalho, o potencial zeta é determinado colocando-se finas partículas em um campo elétrico e medindo a sua mobilidade (SZE, 2003).



A camada líquida que envolve a partícula existe como duas partes: uma região interna, onde os íons estão fortemente ligados e uma região externa, difusa, onde eles estão mais fracamente ligados. Assim, existe uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. Dentro da camada difusa existe um limite chamado de superfície de cisalhamento hidrodinâmico ou plano de escorregamento. O potencial elétrico que existe neste limite é conhecido como o potencial zeta (Zetasizer Nano User Manual, 2013).



**Figura 13:** Esquema do potencial zeta.

Fonte: Adaptado de Zetasizer Nano User Manual, MANO485, vol. 1.1, 2013.

### 3.3.5 Análise térmica -Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e, ou, tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar nas massas das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas atingem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (MATOS e MACHADO, 2004).

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas termogravimétricas e correspondem à derivada primeira da curva TG. Elas apresentam informações mais facilmente visíveis, além de permitirem a determinação instantânea da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (temperatura de degradação máxima).

### 3.4 Considerações ambientais sobre as técnicas de hidrólise com ácido sulfúrico

Considerando o processo de isolamento de NCC por *via* ácida, grande quantidade de efluente ácido é gerada na etapa de suspensão e lavagem por centrifugação e na diálise para purificação e ajuste de pH. Quanto maior a concentração do ácido e a razão ácido:fibra celulósica, a carga ácida do efluente será maior desde que o ácido utilizado é o catalisador e, exceto os grupos sulfônicos substituintes na superfície dos NCC, todo o restante permanece disponível após a hidrólise. Nos artigos consultados, os autores não reportaram sobre a geração de efluentes durante a produção. Por outro lado, em trabalho publicado por Silva, D'Almeida e Koga (2011) sobre esse assunto, as autoras quantificaram os efluentes gerados e propuseram a sua neutralização com o efluente alcalino gerado na etapa de pré-tratamento do material celulósico. O pré-tratamento consistiu numa etapa de mercerização da polpa celulósica, com condições: 17,5% m/m, a 25 °C por 30 min, sob agitação constante. As condições utilizadas na hidrólise foram: 65% m/v, 55 °C, 60 min e relação de ácido e polpa celulósica 13 mL/g, sob agitação constante. As autoras concluíram que a solução final obtida pela mistura dos efluentes ácido e alcalino foi praticamente neutra, uma vez que a concentração excedente de hidróxido de sódio foi de, aproximadamente, 30 mmol/L. Embora que o aspecto ambiental seja muito importante para a ampliação de escala, o mesmo não foi motivo deste trabalho.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Material

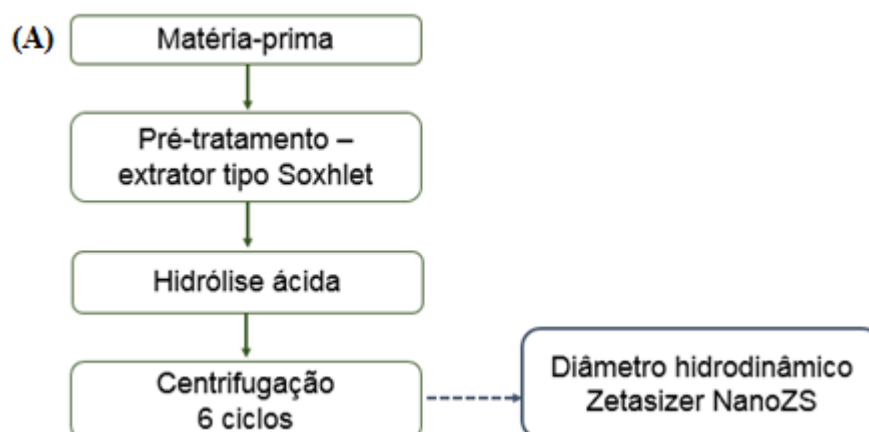
Neste estudo, foi utilizada amostra de fibra de algodão brasileiro *in natura* fornecido pela empresa Companhia Industrial Cataguases localizada no município de Cataguases (MG). Quantidades menores do material, coletadas dentre o montante que estava disponível no pátio de armazenagem de matérias-primas, foram juntadas, perfazendo, aproximadamente, 500 g de amostra, a qual foi acondicionada em saco de polietileno, embalada, e enviada para o DEQ/UFV *via* Correios. No laboratório, a amostra foi mantida em local fresco livre de umidade.

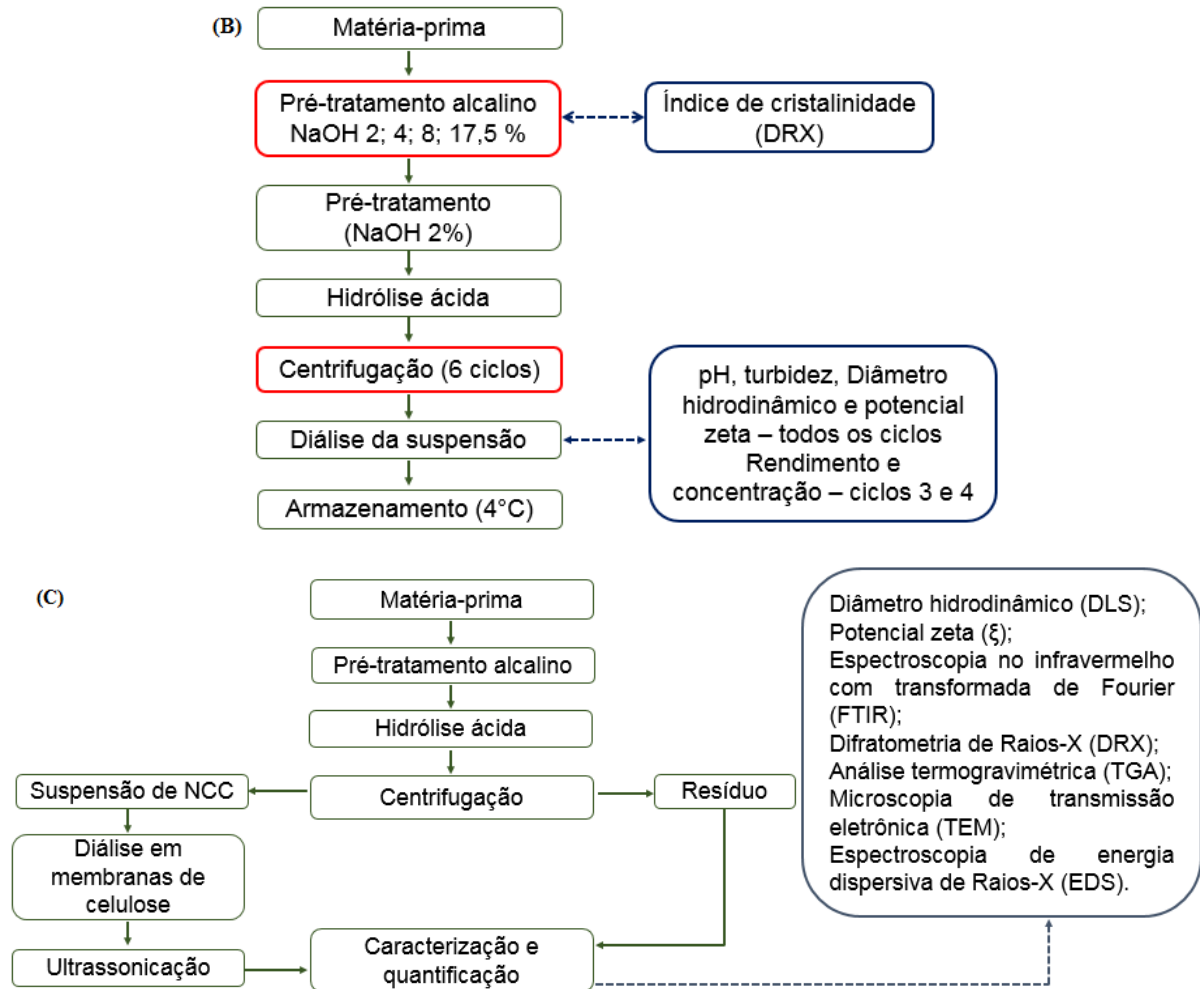
### 4.2 Reagentes

Os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico, sendo ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (Sigma Aldrich, grau de pureza 95–99%, P.A.); hidróxido de sódio (NaOH) (Proquímicos, grau de pureza 97%, P.A.) e Acetona (Alphatec, grau de pureza 99,8%, P.A.). Água deionizada foi utilizada em todos os experimentos, seja no preparo de reagentes ou no processo de produção dos NCC.

### 4.3 Métodos

Os fluxogramas da Figura 14 ilustra as etapas realizadas no processo de produção de NCC. As metodologias e as técnicas utilizadas estão descritas nos itens a seguir. Todos ensaios foram realizados em triplicata.





**Figura 14:** (A) Etapa de pré-tratamento: extração com acetona; (B) Etapa de pré-tratamento alcalino e avaliação da centrifugação; (C) Etapa de isolamento: hidrólise ácida.

### 4.3.1 Pré-tratamento da matéria-prima

A fibra de algodão foi limpa manualmente para retirada de impurezas sólidas visíveis (Figura 15A). A amostra foi armazenada em saco de polietileno e teve seu teor seco determinado com adaptações da norma da TAPPI T 550-om-98 (TAPPI, 2000).

Pesou-se os recipientes vazios, após serem secos na estufa sob mesma temperatura, e com as amostras de algodão, em seguida secou-se em estufa a  $(105 \pm 3) ^\circ\text{C}$  até massa constante. Esta etapa foi feita em triplicatas. O teor a.s. (absolutamente seco) pode ser calculado de acordo com a Equação 3.

$$\text{Teor a. s.} = \frac{C-A}{B-A} \cdot 100$$

[Equação 3]

Em que:

A: massa do recipiente (g);

B: massa amostra + recipiente (g);

C: massa amostra seca + recipiente (g).

Inicialmente, conforme Figura 14A, realizou-se o pré-tratamento da fibra de algodão por extração adaptada da norma TAPPI T 264-om-97 (TAPPI, 2000). A extração sólido-líquido em extrator tipo Soxhlet foi realizada com acetona por 6h, 6 ciclos/h, de forma a promover a retirada de ceras e gorduras contidas na parede celular da fibra a fim de facilitar a ação do ácido posteriormente. Para avaliar este tratamento, determinou-se o diâmetro hidrodinâmico das suspensões obtidas, conforme descrito no item 5.1.

Além deste, com o objetivo de aumentar a acessibilidade do ácido às fibras de algodão de modo a alcançar maior uniformidade da reação de hidrólise, realizou-se o pré-tratamento com NaOH em diferentes níveis de concentração, sendo 2%, 4%, 8% e 17,5% (m/v), base seca material de partida, sob condições adaptadas de Roohani et al. (2008), sendo: 60 minutos, razão fibra solução alcalina 1g: 50 mL, 70 °C (Figura 15B). A agitação foi realizada a cada 30 min a fim garantir ação homogênea do pré-tratamento em toda a biomassa utilizada. Após alcançado o tempo de tratamento alcalino (60 min), as amostras foram lavadas com água deionizada até alcançar valores de pH do filtrado entre 6 e 7. O material foi lavado em saco de tecido de trama fechada para prevenir a perda de material fibroso. Após a lavagem, o conjunto (saco e fibras) foi centrifugado por 3 ciclos de 6 min cada em lavadora doméstica a 750 rpm. Após, o material foi transferido quantitativamente para um béquer e deixado em dessecador por três dias ou até massa constante. Tratou-se 2 g a.s. de fibra de algodão para cada hidrólise realizada.

A escolha da concentração do tratamento alcalino para seguir com o trabalho foi feita conforme o índice de cristalinidade determinado por difratometria de raios-X.

Para fins de determinar o rendimento do pré-tratamento alcalino, as amostras de algodão foram secas a uma temperatura de 60 °C até obtenção de massa constante e em seguida acondicionou-se as amostras em dessecador por 72 horas. Este foi determinado conforme a Equação 4.

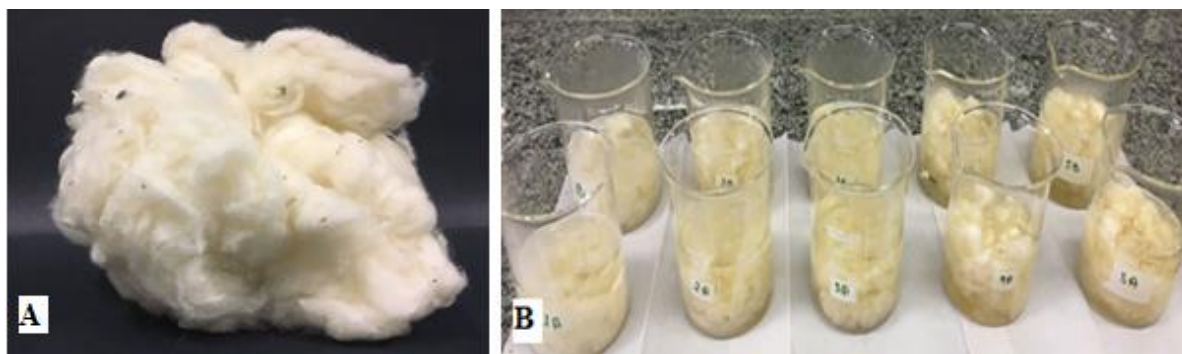
$$R_1(\%) = \left( m_f / m_i \right) \cdot 100 \quad [\text{Equação 04}]$$

Em que:

$R_1$ : rendimento do pré-tratamento alcalino, em porcentagem (%);

$m_f$ : massa obtida após a secagem, em g;

$m_i$ : massa inicial de biomassa, em g (base seca).



**Figura 15:** (A) Algodão com impurezas; (B) Algodão, sem impurezas, submetido a tratamento alcalino.

### 4.3.2 Isolamento dos nanocristais de celulose *via* hidrólise ácida

#### 4.3.2.1 Efeito da etapa de suspensão por centrifugação no rendimento em NCC

Antes de se conduzir a avaliação do efeito do tempo de hidrólise no rendimento e nas características dos NCC, foi realizado um ensaio para avaliar qual ciclo de centrifugação seria adotado nos estudos posteriores do tempo de hidrólise visando alcançar um material mais estável e uniforme possível.

Nanocristais de celulose foram isolados sob as seguintes condições de processo: 20 mL de  $H_2SO_4$  65% m/m; 50 min; 50 °C por grama de algodão seco pré-tratados com NaOH 2% m/v, sendo realizada em triplicata. Estas suspensões foram geradas em 6 ciclos de centrifugação (nesta etapa o sobrenadante é recolhido, adiciona-se água deionizada ao precipitado retido no tubo e submete-se à centrífuga novamente). Avaliou-se o pH e a turbidez das suspensões antes da realização da etapa de diálise (ajuste de pH), como mostrado no fluxograma da Figura 14B.

Por meio dos resultados de turbidez, medida em turbidímetro AP2000 da PoliControl a temperatura ambiente, adotou-se quantificar o rendimento dos NCC para os ciclos 3 e 4 conforme descrito no item 5.2.

Adaptado de Martins et al. (2011), alíquotas de 10 mL de cada suspensão de nanocristais de celulose foram secas a 60 °C em estufa com circulação de ar até massa constante, após a

diálise (etapa realizada com membrana de celulose, onde foi contido certo volume do hidrolisado, e estas inseridas em recipiente com água deionizada, sendo esta água trocada 3 vezes ao dia). Para estimar o rendimento ( $R_2$ , %) dos nanocristais, foi utilizada a Equação 05. Os resultados foram apresentados como média e desvio padrão das triplicatas. Para efeito de cálculos, foram feitos baseados no volume de cada suspensão. Após a etapa de centrifugação, o resíduo foi seco até massa constante em estufa ( $105 \pm 3$ ) °C, com circulação de ar e quantificado.

$$R_2(\%) = \left( \left( \frac{MR_{as} - MR}{Ma} \right) \cdot \frac{V_a}{V_b} \right) \cdot 100 \quad \text{[Equação 5]}$$

Em que:

$R_2$ : rendimento da produção de NCC, em percentagem (%);

$MR_{as}$ : massa do recipiente com a amostra seca, em g;

$MR$ : massa do recipiente, em g;

$Ma$ : massa inicial de algodão pré-tratada, em g (base seca);

$V_a$ : volume total da amostra analisada, em mL;

$V_b$ : volume da alíquota correspondente a 10 mL.

#### 4.3.2.2 Efeito do tempo de hidrólise

O isolamento dos nanocristais foi realizado com ácido sulfúrico 65%, m/m mais comumente utilizado conforme evidencia a literatura (SILVA, D'ALMEIDA e KOGA, 2011; ESPINOSA et al., 2013; ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008 e ARAKI et al., 1998).

Adaptado de Martins et al. (2011) foram estabelecidas as seguintes condições de hidrólise para avaliação, em que a variável foi o tempo.

- Condições:
  - **Tempos: 50, 70, 90, 110 e 130 minutos;**
  - $H_2SO_4$  65% m/m;
  - Temperatura: 50 °C;
  - Razão:  $\frac{20 \text{ mL de ácido}}{\text{g de algodão pré-tratado (NaOH 2\%)}}$ .

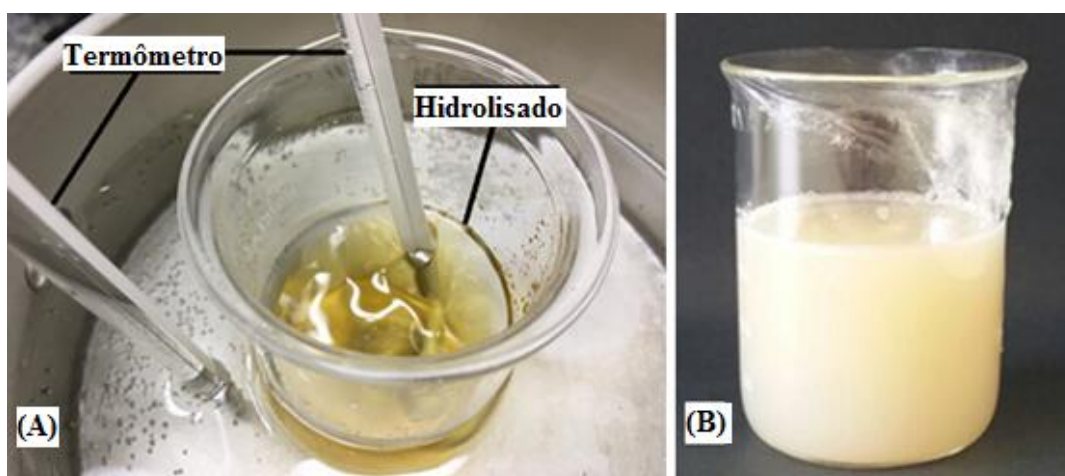
A fibra de algodão pré-tratada foi submetida a hidrólise em béquer sob agitação conforme condições descritas anteriormente, sendo realizada em triplicata (Figura 16A). Em seguida, o produto de hidrólise foi filtrado a vácuo por meio de cadinho de vidro sinterizado, sendo recebido em kitasato contendo 150 mL de água deionizada 0 °C com o objetivo de finalizar a reação de hidrólise (Figura 16B).

Após esta etapa, as suspensões foram centrifugadas em centrífuga Hermle Z 326K, a 12.000 rpm, o equivalente a força de 16.580 g, em ciclos de 15 minutos e temperatura de 23 °C. Depois de cada ciclo de centrifugação, o sobrenadante era recolhido. Já o precipitado era retido no tubo, o qual recebia água deionizada, sendo agitado e submetido a mais um ciclo de centrifugação, foram realizados até o terceiro ciclo de centrifugação.

Nesta etapa, com auxílio de um laser, notou-se visualmente a presença dos nanocristais suspensos. Neste caso, a presença de nanopartículas na suspensão formaria um feixe luminoso devido ao espalhamento da luz. Além disso, avaliou-se o pH e a turbidez da suspensão obtida em cada ciclo. Os resíduos obtidos após os ciclos de centrifugação foram acondicionados para posterior quantificação.

Posteriormente, as suspensões de nanocristais foram dialisadas contra água deionizada em membrana de celulose SERVA® *dialysis tubing* MWCO 3500, por um tempo tal que a última água da diálise apresentasse um pH próximo ao pH da água deionizada utilizada. As suspensões dialisadas foram submetidas a ultrassom por 20 minutos a 25 °C.

Os nanocristais de celulose, produtos da hidrólise ácida, foram nomeados como H50, H70, H90, H110 e H130, para tempo de hidrólise de 50, 70, 90, 110 e 130 min, respectivamente. O cálculo do rendimento foi realizado conforme Equação 05.



**Figura 16:** (A) Hidrólise com controle de temperatura em banho-maria com agitação constante; (B) Produto de hidrólise a ser centrifugado.



### **4.3.3 Caracterização dos nanocristais de celulose**

Dentre as técnicas abordadas nos trabalhos reportados na literatura, foi utilizada as técnicas de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR); potencial zeta e espalhamento de luz (DLS); difratometria de raios-X (DRX); microscopia eletrônica de transmissão (TEM); análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para avaliação deste estudo.

### **4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

Com o objetivo de observar as possíveis alterações químicas na superfície dos materiais celulósicos após tratamentos alcalino e de hidrólise ácida, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos a partir de amostras sólidas. As análises foram realizadas no equipamento FTIR Spectrometer Varian 660-IR, com acessório Gladi-ATR fabricado por PIKE no Laboratório do Departamento de Química (DEQ) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Os espectros vibracionais obtidos foram avaliados em uma faixa de infravermelho médio de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ .

### **4.3.5 Potencial zeta ( $\xi$ ) e espalhamento de luz (DLS)**

A medida de potencial zeta é uma forma de se avaliar a carga de superfície em mV e discutir sobre a estabilidade das suspensões, obtendo-se assim informações sobre seu comportamento ao longo do tempo. Além desta medida, analisou-se também quanto ao tamanho médio (diâmetro hidrodinâmico) das partículas.

Determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering – DLS) e pela medida da mobilidade eletroforética, utilizou-se o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments, no Laboratório de Embalagens (LABEM) do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As análises foram realizadas a temperatura ambiente de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  usando ângulo de detecção fixo de  $173^{\circ}$ , operando em comprimento de onda de  $633\text{ nm}$ . Estes dados foram obtidos em triplicatas.

### 4.3.6 Difratometria de raios-X (DRX)

O índice de cristalinidade dos materiais de partida e dos nanocristais foram determinados pelos métodos de difratometria de raios-X como descrito por Segal et al., (1959). Este foi calculado pela Equação 6.

$$I_c = \left( I_{002} - I_{am} / I_{002} \right) \cdot 100 \quad \text{[Equação 06]}$$

Em que:

$I_c$  = índice de cristalinidade;

$I_{am}$  = intensidade de difração amorfa;

$I_{002}$  = intensidade máxima de difração.

As análises de difração de raios-X foram realizadas à temperatura ambiente em difratômetro D8-Discover, marca Bruker, utilizando filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), variação angular de 10 a 40° ( $2\theta$ ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 40 mA no Laboratório de Difração de raios-X do Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Para o cálculo do  $I_c$ , utilizou-se o software OriginPro 8.5, de acordo com a Equação 06, por meio da relação entre os picos de intensidade máxima para o plano (002) que está localizado em um ângulo de difração em torno de  $2\theta = 22,6^\circ$  e a intensidade dispersa pela parte amorfa, que é medida como a intensidade mínima num ângulo de difração de cerca de  $2\theta = 18^\circ$ , após correção da linha base.

Por meio dos resultados de raios-X e por comparação com resultados de literatura, foi possível inferir sobre o tipo de celulose encontrada na amostra *in natura* e da fibra após pré-tratamento.

### 4.3.7 Análise termogravimétrica (TGA)

Mudanças no comportamento térmico da amostra de partida e dos NCC em diferentes níveis de tempo de hidrólise foram avaliadas por análise termogravimétrica. Para esta análise, utilizou-se o aparelho DTG60H, Shimadzu no Laboratório de Embalagens (LABEM) do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As análises foram realizadas sob atmosfera do gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 mL

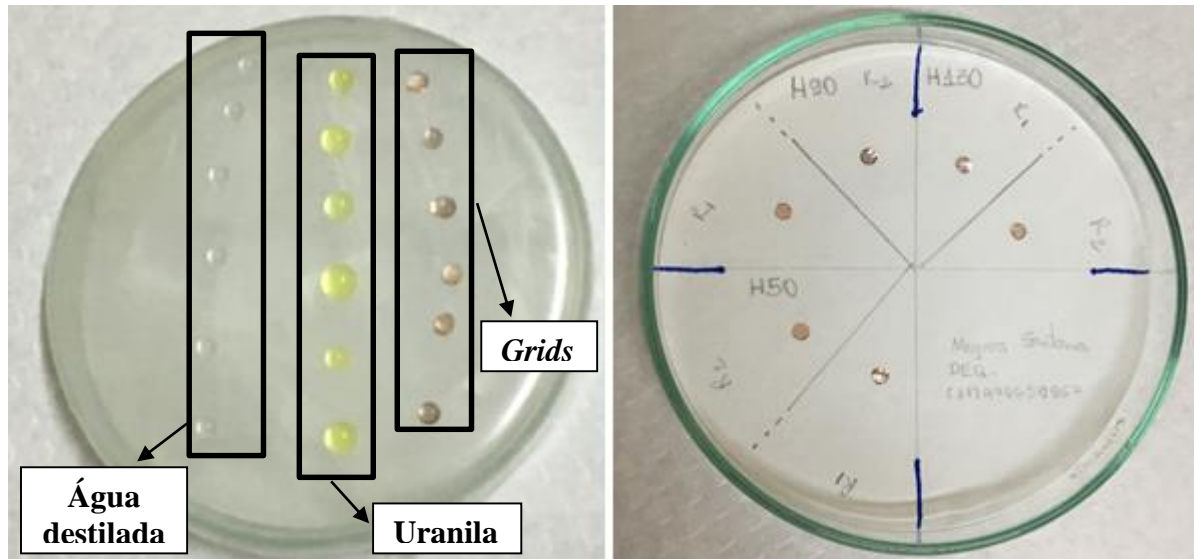
min<sup>-1</sup>, utilizando-se, aproximadamente, 4 mg de nanocristais. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 30 °C até a temperatura máxima de 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (ROMAN e WINTER, 2004).

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa em função da temperatura foi gerada a segunda curva (DTG) que permitiu a determinação das temperaturas de *onset*, máxima e *endset* para degradação térmica das amostras para os cinco níveis de tempo de hidrólise estudados. Baseado nas curvas TG, foram feitos os cálculos de perda de massa. As temperaturas de degradação térmica inicial, máxima e final foram determinadas, considerando-se a massa úmida da amostra na temperatura ambiente e a massa absolutamente seca, na temperatura de 100 °C.

#### 4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para se obter informações sobre a morfologia e as dimensões dos nanocristais obtidos. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado nestas análises foi o modelo Zeiss EM 109 a 80 kV, no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Para o preparo das amostras para análise de microscopia, as suspensões numa concentração igual a 0,6 g L<sup>-1</sup> foram ultrassonicadas em ultrassom (Cristáfoli®) por 24 minutos, em seguida uma gota da suspensão foi colocada sobre uma *grid* de níquel (300 Mesh) coberta com um filme de Formvar, aguardou-se por 5 minutos e retirou-se o excesso de água com um papel filtro. Com os nanocristais já adsorvidos à *grid*, inverteu-se essa sobre uma gota de uranila 0,5% (m/v), após 15 minutos retirou-se a *grid* da uranila e a passou por uma gota de água destilada para retirar o excesso do contrastante (Figura 17). As *grids* ficaram secando por 24 horas, a temperatura ambiente, no interior de um dessecador fechado com sílica gel devidamente identificadas conforme Figura 17. Para cada suspensão, das amostras referentes aos tempos de 50, 90 e 130 min, foram feitas duas *grids*. Após obtenção das fotomicrografias, utilizou-se o programa *ImageJ* para estimar o diâmetro e o comprimento dos nanocristais. Foram realizadas 15 medidas aleatórias em nanocristais dispersos para cada amostra analisada.



**Figura 17:** Preparo das grids para microscopia eletrônica de transmissão. À esquerda tem-se a etapa de contraste das *grids*, as gotas centrais (de cor amarela) são gotas da suspensão de uranila, as incolores de água destilada e as de cobre são as *grids* com a gota da suspensão de NCC. À direita, tem-se uma placa de petri com papel filme dividido em regiões identificadas para colocar as grids já preparadas para levar ao dessecador.

#### 4.3.9 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) identifica a composição elementar relativa da amostra. As análises em EDS são características integradas do microscópio eletrônico de varredura.

O microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo utilizado nesta análise foi o modelo JEOL – JSM – 6010LA operado com voltagem de aceleração de 15kV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para análise da superfície das fibras de algodão e dos nanocristais, as amostras foram fixadas sobre uma fita de carbono e presas em porta-amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Efeito do pré-tratamento

Para o pré-tratamento inicial, em que se fez a extração com acetona, não houve produção de NCC isolados, ou seja, as partículas não suspenderam na etapa de centrifugação. Por meio dos resultados apresentados na Tabela 7, possivelmente, o tratamento com acetona não foi suficiente para retirar os constituintes da estrutura da parede celular da fibra de algodão ou proporcionar a acessibilidade do ácido à fibra de maneira uniforme. Nesse caso, é possível que não tenha sido suficiente para promover penetração do ácido nas paredes da fibra. Os valores médios de diâmetro hidrodinâmico dos nanocristais expostos na Tabela 7 foram baseados no método de cumulantes para o ajuste dos dados experimentais de DLS que fornece um valor do diâmetro conhecido como média Z.

**Tabela 7:** Valores de diâmetro hidrodinâmico médios dos NCC após pré-tratamento das fibras com acetona.

Ciclo	H50 min, nm	H70 min, nm
3°	1510	879
4°	1552	986
5°	2260	1078
6°	2542	1492

Diante dos resultados alcançados e comparados com os da literatura para fibras de algodão (250 e 150 nm, Lima et al. (2003) e Martins et al., 2011, respectivamente), verificou-se a necessidade de realizar outro tipo de pré-tratamento. Não foram quantificados os resíduos e nem foram realizadas análises adicionais dessas suspensões de NCC obtidas.

Dessa forma, as fibras de algodão foram tratadas com solução alcalina como descrito na metodologia deste trabalho. Os testes para avaliação do nível de concentração de álcali a ser utilizado no pré-tratamento da fibra de algodão foram com base no índice de cristalinidade, obtidos a partir da análise de difratometria de raios-X, os valores para cada nível foram conforme exposto na Tabela 8.

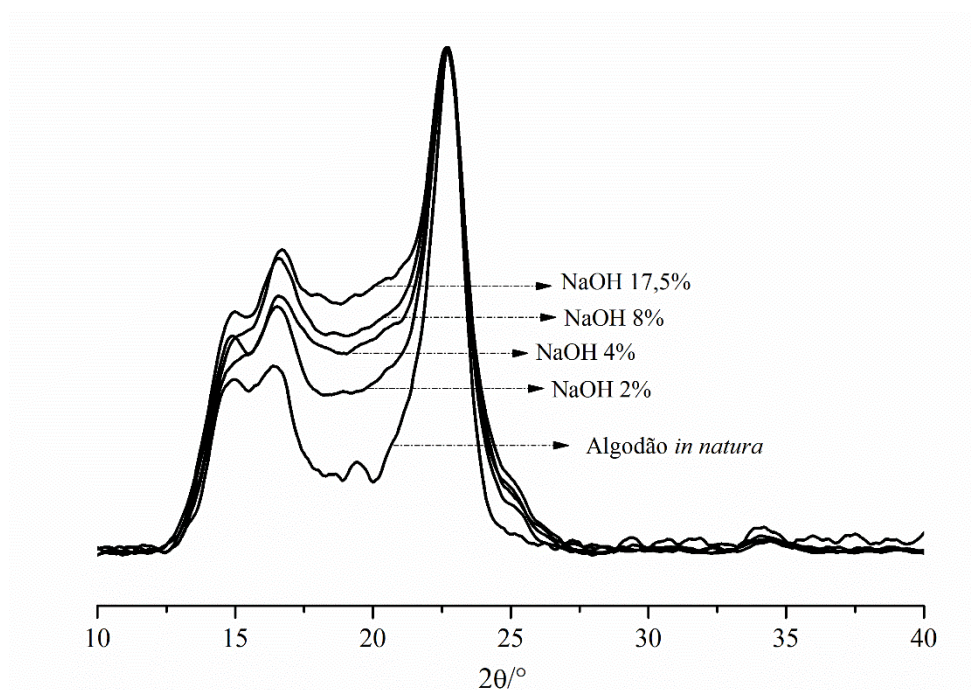
Os difratogramas de raios-X da apresentados na Figura 18 evidenciam que as fibras tem predominância de celulose I, confirmado pela presença dos picos característicos próximos de  $2\Theta = 14,8^\circ$ ;  $16,8^\circ$  e  $22,7^\circ$ . Nenhum tratamento alcalino acarretou na formação de celulose II, o

que era esperado para concentrações elevadas como 17,5%, como exposto na Tabela 6 (KRÄSSIG, 1993).

**Tabela 8:** Índice de cristalinidade do algodão *in natura* e pré-tratado com NaOH.

<b>Amostra</b>	<b>Ic (%)</b>
<b>Alg <i>in natura</i></b>	90,3
<b>Alg (NaOH 2%)</b>	70,8
<b>Alg (NaOH 4%)</b>	62,3
<b>Alg (NaOH 8%)</b>	59,3
<b>Alg (NaOH 17,5%)</b>	53,0

**Legenda:** Alg: algodão.



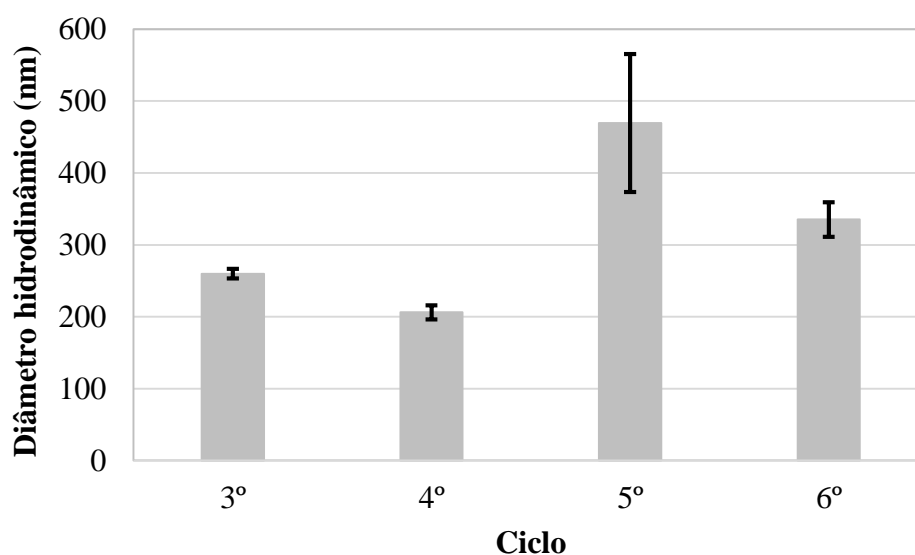
**Figura 18:** Difratogramas de raios-X da fibra de algodão *in natura* e tratada sob diferentes concentrações de NaOH.

Para prosseguir com os estudos, escolheu-se inicialmente a concentração de hidróxido de sódio igual a 2% para a etapa de pré-tratamento da fibra, por essa apresentar maior índice de cristalinidade entre os níveis processados.

As dimensões dos NCC obtidos com o pré-tratamento com NaOH 2% foram satisfatórias em relação ao diâmetro hidrodinâmico quando comparados com a literatura (Tabela 4) como se pode constatar na Figura 19.

Isto pode ter sido alcançado devido ao aumento da acessibilidade do ácido às hidroxilas, propiciada pelo inchamento do material celulósico com o tratamento alcalino e, conseqüente melhoria na reatividade do ácido com as hidroxilas reativas de forma mais uniforme na estrutura da fibra. Então, os estudos seguiram utilizando o tratamento com hidróxido de sódio, 2%, na etapa de pré-tratamento, não sendo necessário testar as outras concentrações para este estudo.

Observou-se que houve uma tendência de aumento no diâmetro hidrodinâmico dos nanocristais de celulose quando comparados os 3º e 4º ciclos de centrifugação com os dois ciclos seguintes, 5º e 6º ciclos. Esse fato pode ser justificado devido às partículas de maiores dimensões necessitarem de maior energia para se suspender.

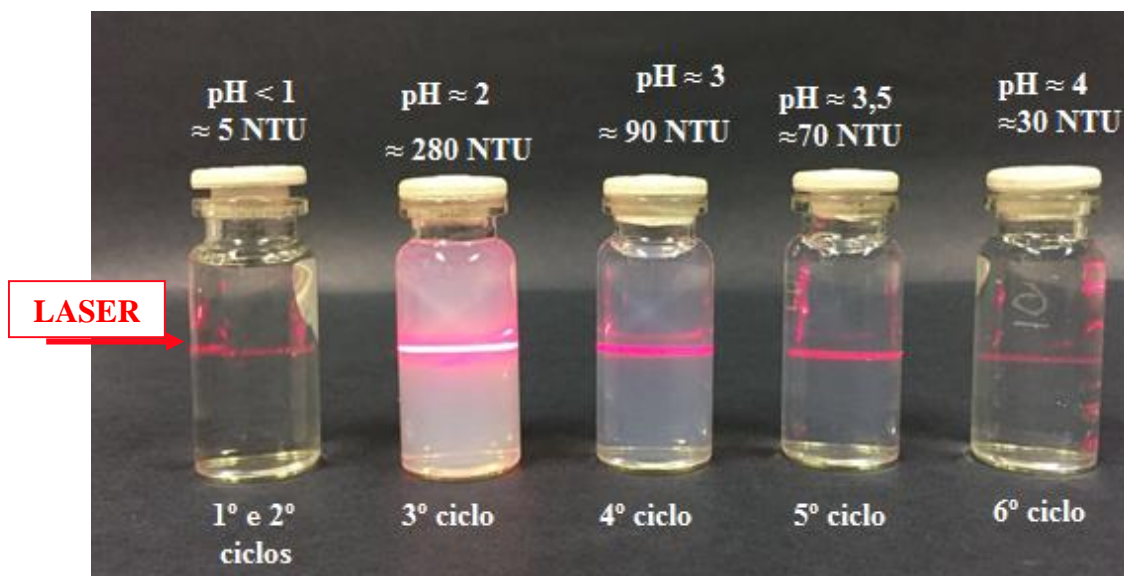


**Figura 19:** Diâmetro hidrodinâmico para os diferentes ciclos de centrifugação.

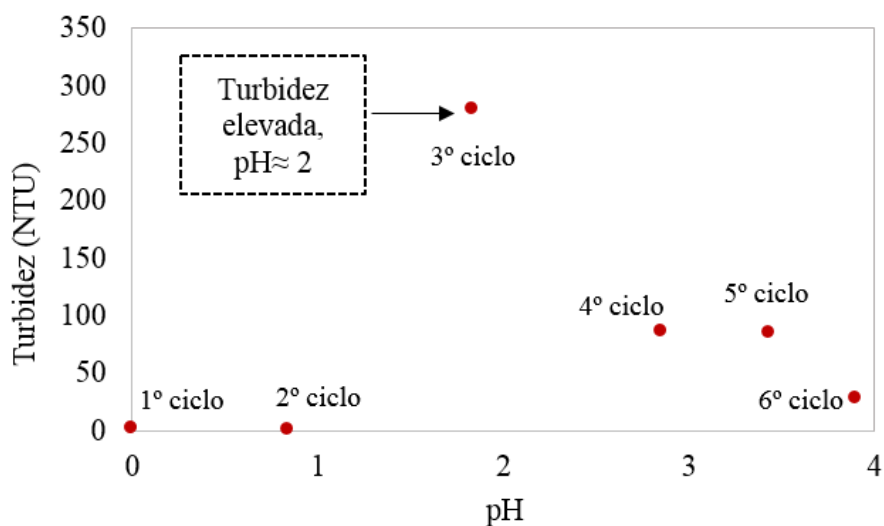
## **5.2 Efeito da etapa de suspensão no rendimento, na turbidez e no pH das suspensões de NCC**

A presença dos nanocristais de celulose pôde ser controlada qualitativamente com o auxílio de um laser comum. Neste caso, a presença das nanopartículas na suspensão formaria um feixe luminoso devido ao espalhamento de luz pela presença das nanopartículas. Como pode-se constatar na Figura 20, a intensidade da luz espalhada foi mais acentuada para os ciclos 3 e 4. À medida em que foi realizando a centrifugação com água deionizada (pH≈6), o valor de pH das suspensões aumentava, causando a ionização dos grupos protonados presentes nas superfícies nanocristalinas suspendendo as nanopartículas, as quais se comportavam com partículas coloidais. Neste caso, pôde-se observar que o ponto de carga nulo das nanopartículas

situou-se em valor  $\text{pH} = 2$ . Observa-se que o valor de turbidez mais elevado situou-se em torno de  $\text{pH} 2$  (Figura 21). Em valores de  $\text{pH}$  abaixo de 1 praticamente não há presença de nanocristais na suspensão. Nessa condição, os grupos ionizáveis situados na superfície dos NCC possivelmente se encontravam protonados.



**Figura 20:** Valores de  $\text{pH}$  e de turbidez das suspensões de nanocristais de celulose de fibra de algodão pré-tratadas  $\text{NaOH}$  2% ao longo dos ciclos da etapa de centrifugação para tempo de hidrólise igual a 50 min.

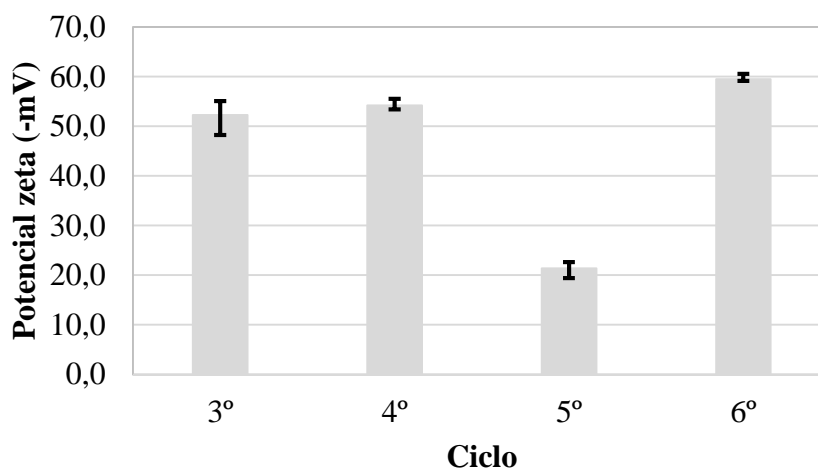


**Figura 21:** Valores de turbidez em função do  $\text{pH}$  da suspensão ao longo dos ciclos de centrifugação para tempo de hidrólise de 50 min.

Ainda dessas suspensões, foram determinados os valores de diâmetro hidrodinâmico (Figura 19) e do potencial zeta (Figura 22) para cada ciclo de centrifugação.



Os valores de potencial zeta em todas as suspensões apresentaram resultados considerados estáveis com valores, em módulo, em torno de 25 mV (MIRHOSSEINI, TAN, HAMID e YUSOF, 2008 *apud* MORAIS et al., 2013). Embora que o valor referente ao 5º ciclo tenha sido inferior, 21,4mV, a suspensão apresentou-se estável (observar Figuras 20 e 22).



**Figura 22:** Valores de potencial zeta para os diferentes ciclos de centrifugação para tempo de hidrólise de 50 min.

Visto que os ciclos 3 e 4 apresentaram maiores valores de turbidez, além de menores valores de diâmetros hidrodinâmico (Figura 19) e resultados de potencial zeta (Figura 22) satisfatórios à estabilidade da suspensão, seguiu-se os estudos na determinação do rendimento e concentração dos nanocristais para estas suspensões. O valores estão expostos na Tabela 9.

**Tabela 9:** Valores de rendimentos e de concentrações referentes aos 3º e 4º ciclos de centrifugação para o tempo de hidrólise de 50 min.

Ciclo	H50 min	
	Rendimento (%)	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
3º	13 ± 2	4,4 ± 0,1
4º	7 ± 1,4	1,5 ± 0,2

**Concentração:** Refere-se a quantidade de sólidos obtidos, em gramas, por volume após secagem.

Conforme já indicava os valores de turbidez, a maior concentração de suspensão de NCC e de rendimentos foram alcançados para o 3º ciclo de centrifugação (Tabela 9). Dessa forma, o estudo de avaliação do efeito do tempo, seguiu-se para resultados referentes apenas a este ciclo de centrifugação.

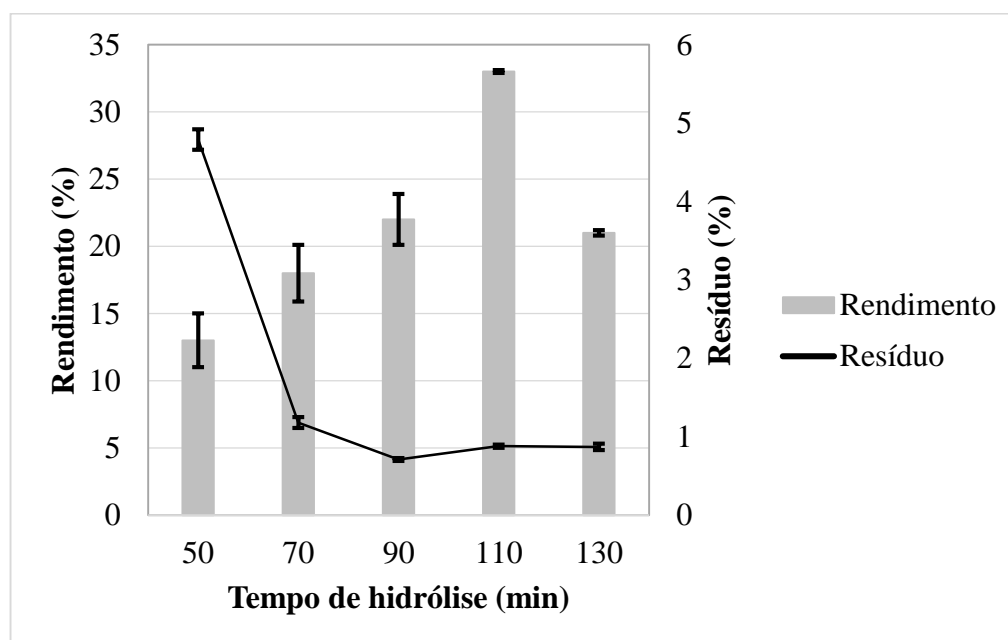
### 5.3 Efeito do tempo de hidrólise na produção de NCC

#### 5.3.1 Avaliação do rendimento

Os valores de massa obtidos para as amostras de algodão livres de umidade pré-tratadas com NaOH 2% resultaram em um rendimento equivalente a  $92,24\% \pm 0,01$ .

De acordo com os resultados apresentados na Figura 23, houve aumento do rendimento de produção de nanocristais de celulose com o aumento do tempo de hidrólise até o tempo de 110 min, quando o valor foi máximo,  $\approx 33\%$ . O comportamento dos valores dos resíduos foram coerentes com o rendimento havendo redução com o tempo de hidrólise tendendo à estabilidade

Entretanto, pode-se observar que, com o aumento do tempo, a hidrólise foi mais efetiva, sugerindo que o isolamento dos nanocristais foi maior em termos de rendimento. Esse comportamento não foi observado para o tempo de 130 minutos sob as condições utilizadas, esta ocorrência pode estar relacionada à hidrólise de unidades de glicose superficiais acessíveis. O rendimento apresentado refere-se ao 3º ciclo de centrifugação. Para estas condições, o melhor valor corresponde ao tempo de 110 min.



**Figura 23:** Efeito do tempo de hidrólise no rendimento e no percentual de resíduo em diferentes tempos de hidrólise.

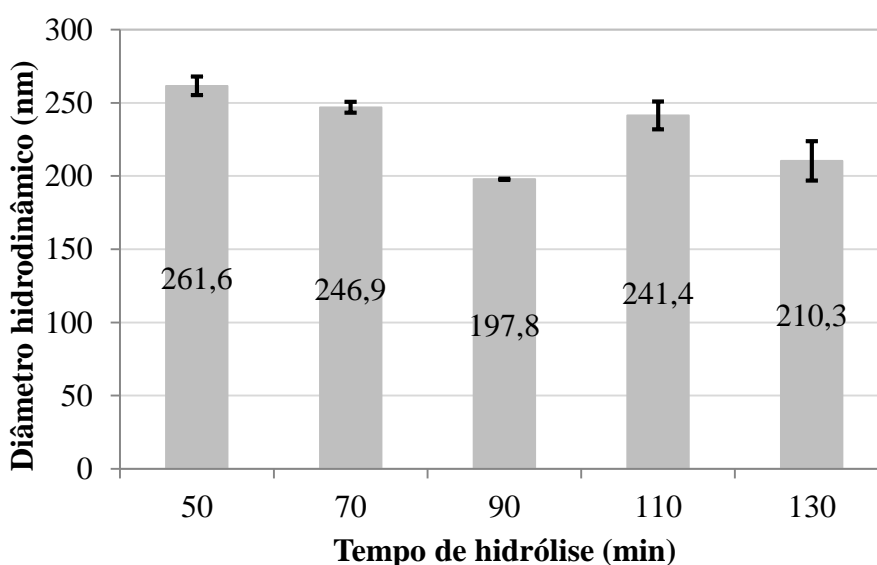
A literatura retrata valores de 30% a, aproximadamente, 70% de rendimento como apresentados na Tabela 3. Porém, os valores citados não são especificados quanto a qual ciclo de centrifugação, dando a entender que seria todos os ciclos juntos, ou seja, rendimento da etapa

de centrifugação como um todo. Entretanto, tais comparações devem ser realizadas com ressalva, pois vários fatores influenciam nesse parâmetro, como o tipo de fibra celulósica de partida, as condições de hidrólise ácida utilizadas, bem como os ciclos da centrifugação.

### 5.3.2 Dimensões e morfologia: Diâmetro hidrodinâmico (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão

Os resultados médios para o diâmetro hidrodinâmico (DH) encontrados na suspensão de nanocristais de celuloses (NCC) extraídos da fibra de algodão estão apresentados na Figura 24. O tamanho dos NCC obtidos foram similares aos resultados já reportados por outros autores como mostrado na Tabela 4.

Observa-se uma tendência a diminuição de tamanho com o aumento do tempo de hidrólise, conforme também observado por BONDENSON et al. (2006) e LIMA et al. (2015). O decréscimo excessivo no valor do diâmetro hidrodinâmico verificado no tempo de 90 minutos é um resultado anômalo ao esperado, podendo ser devido a algum erro experimental durante o processo.



**Figura 24:** Efeito do tempo de hidrólise no diâmetro hidrodinâmico medido por espalhamento de luz.

Através das imagens obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão para os tempos de hidrólise de 50, 90 e 130 min (Figura 25), pode-se observar que os nanocristais se apresentaram individualizados com formato alongado e elevada razão de aspecto, relação entre

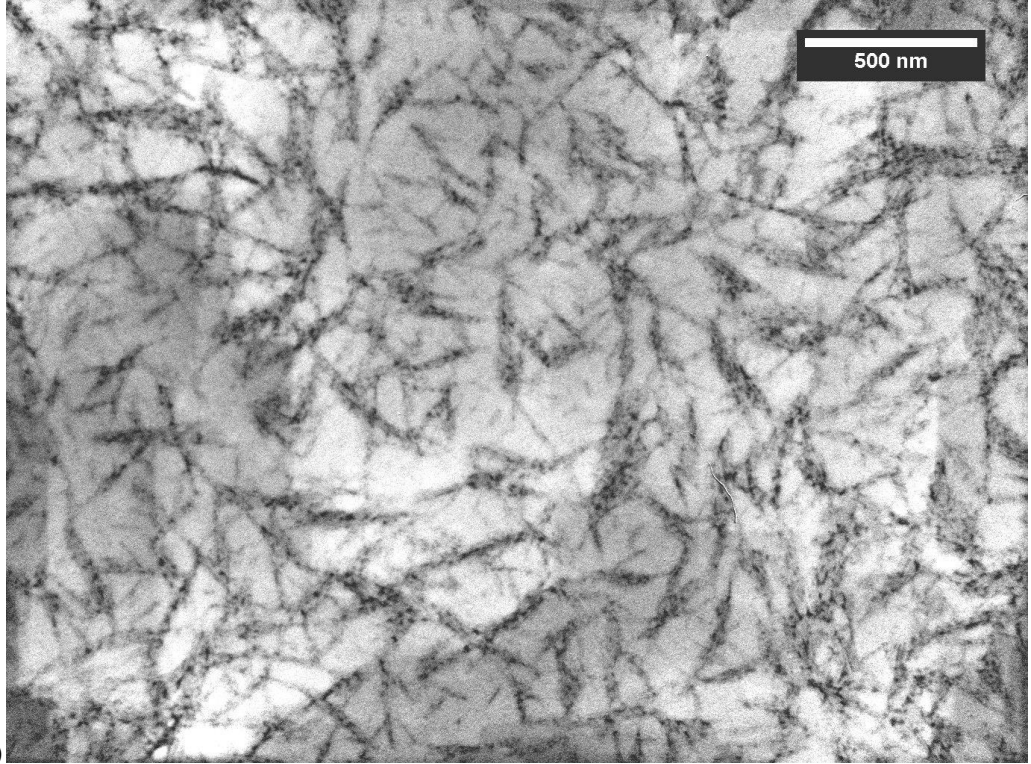
o comprimento e o diâmetro. Os resultados de comprimento, estimado pelo programa *ImageJ* (Tabela 10), se apresentaram menores quando comparados com os alcançados por DLS (Figura 24), isso devido à medida obtida no DLS ser relativa, uma vez que o equipamento realiza a medição com ângulo fixo ( $173^\circ$ ), logo o mesmo compreende que as partículas são esféricas por estarem em movimento browniano, por isso os valores são superiores aos valores da microscopia. As curvas de correlação com ajuste e distribuição de tamanhos se encontram no Anexo A e B.

Mesmo as suspensões tendo sido submetidas à 24 min de sonicação, as imagens mostram alguns agregados de NCC, especialmente para o tempo de 130 min. Isso pode ser explicado pela redução no valor de zeta potencial, em módulo, apresentado na Figura 26 para os tempos 50, 90 e 130 min. Este comportamento pode estar relacionado à redução do teor de grupos negativos, reduzindo assim a estabilidade da suspensão e aumentando a tendência de formação de agregados. A redução dos grupos negativos pode ser explicada, em parte pela redução do teor de enxofre com o tempo conforme apresentado na Figura 30.

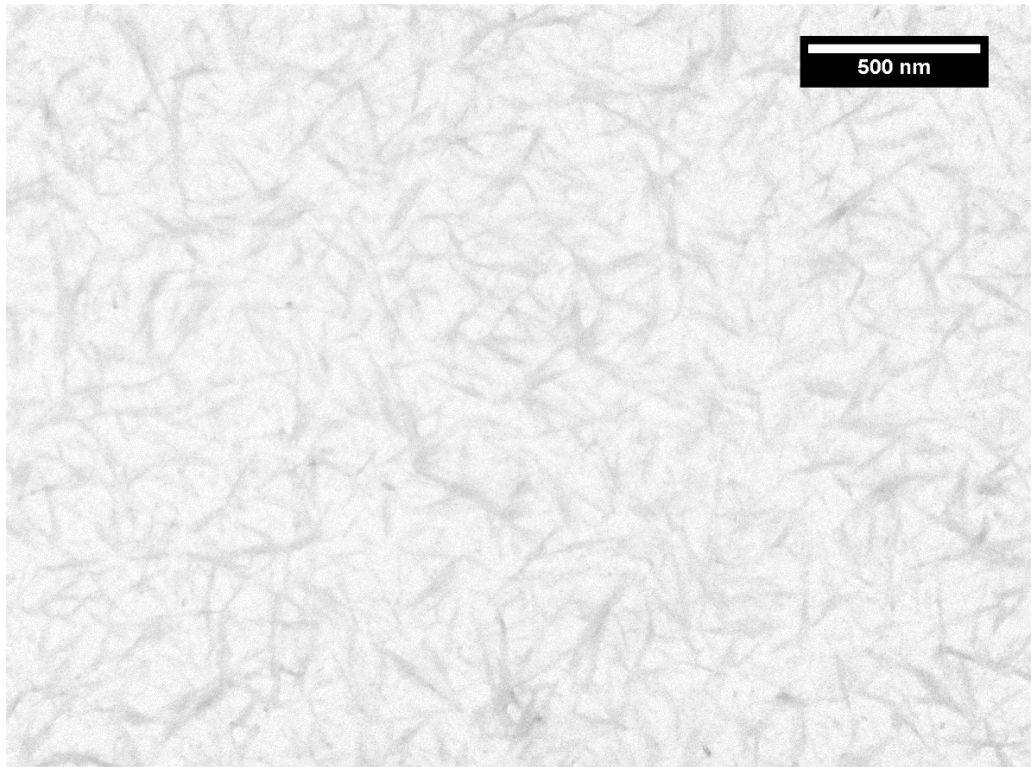
Em relação a razão de aspecto pela Tabela 10 observamos que houve tendência ao aumento desse parâmetro com o aumento do tempo de hidrólise. Valores semelhantes e superiores aos deste estudo para fibra de algodão foram alcançados por outros autores como Martins et al., 2011, encontraram uma razão de 11, aproximadamente e Lima et al., 2013, obtiveram uma razão de aspecto igual a 17.

**Tabela 10:** Dimensões de nanocristais para tempos de hidrólise iguais a 50,90 e 130 min, estimadas pela ImageJ.

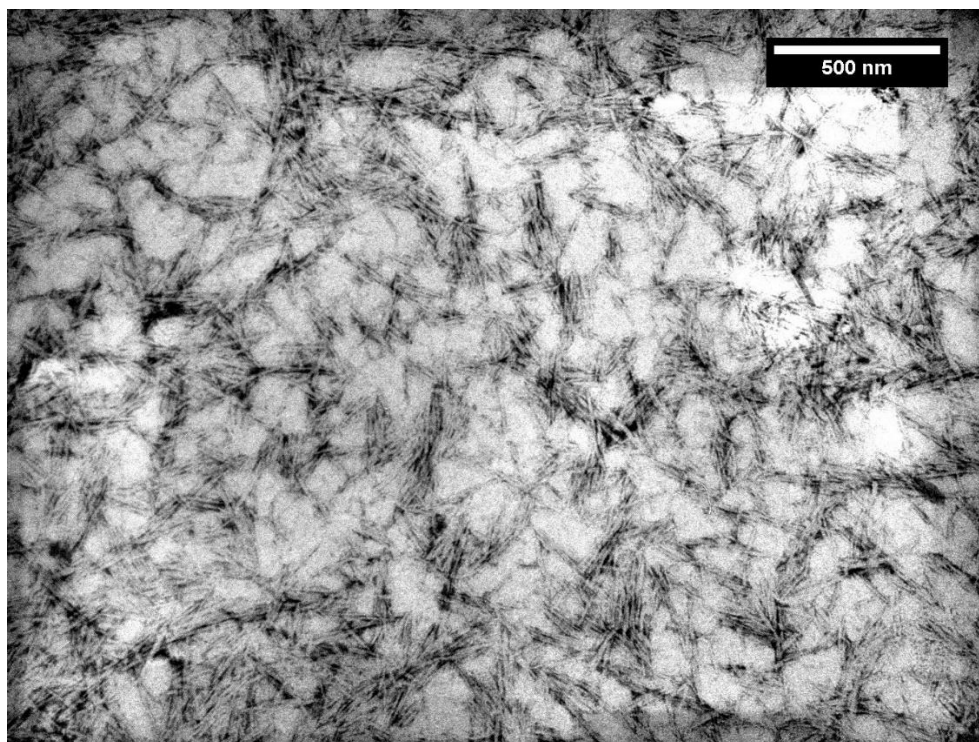
<b>Amostra</b>	<b>Comprimento (nm)</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Razão de aspecto (L/D)</b>
<b>H50</b>	161 ± 23	12,7 ± 1,1	12,7 ± 0,78
<b>H90</b>	175,6 ± 8,9	13,6 ± 1,9	13,4 ± 1,9
<b>H130</b>	164,6 ± 4,4	10,9 ± 0,92	15,6 ± 1,1



(A)



(B)



(C)  
**Figura 25:** Imagens obtidas com microscopia eletrônica de transmissão: (A) H50; (B) H90 e (C) H130.

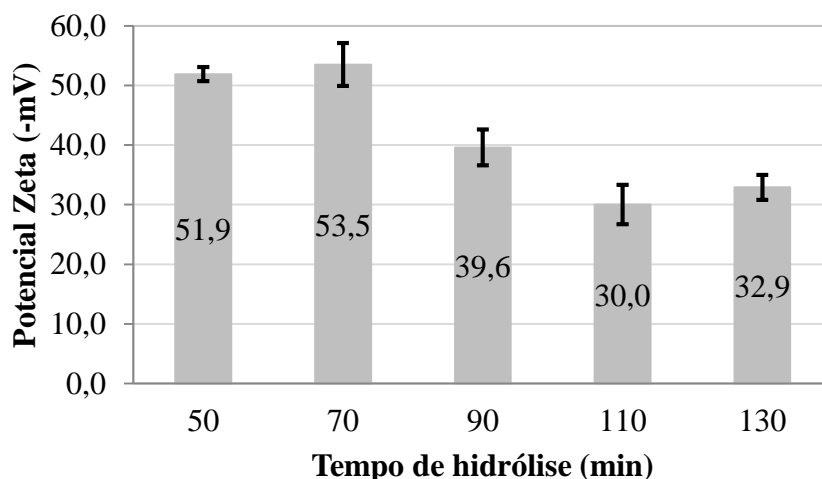
### 5.3.3 Potencial zeta ( $\xi$ )

A carga superficial é um parâmetro importante visto que está relacionada com a estabilidade da suspensão. Uma suspensão é considerada estável quando a mesma possui um valor absoluto de potencial zeta superior a 25 mV (MIRHOSSEINI; TAN; HAMID; YUSOF; 2008 *apud* MORAIS et al., 2013). A medida do potencial zeta mostrou um valor médio, em módulo, estável em todos tempos estudados conforme apresentado na Figura 26. A curva de distribuição do potencial zeta se encontra no Anexo C.

Durante o processo de produção de nanocristais a partir de hidrólise com ácido sulfúrico ocorrem reações de sulfonação das hidroxilas formando ésteres de sulfato que são carregados negativamente (HENRIQUE et al., 2015).

Suspensões de nanocristais preparadas por Dong, Revol e Gray (1998) apresentaram tendência de aumentar, em módulo, a carga superficial com o aumento do tempo, o que foi relacionado com o elevado teor de enxofre presente na amostra, mesma tendência foi observada no presente trabalho, tempos de hidrólise de 50 e 70 minutos apresentaram maior teor de enxofre (Figura 30) e conseqüentemente maior carga superficial (Figura 26).

Teixeira et al. (2010) reportaram valor, em módulo, de potencial zeta equivalente a  $31 \pm 4$  mV para NCC de fibra de algodão e Morais et al. (2013), encontraram um valor médio de  $45,3 \pm 1,4$  mV para línter de algodão.



**Figura 26:** Valores médios de potencial zeta em função do tempo de hidrólise (min).

#### 5.3.4 Avaliação da cristalinidade e do polimorfos

Os difratogramas de raios-X da fibra de algodão e dos nanocristais de celulose obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida estão apresentados na Figura 26. Verifica-se a presença de dois picos próximo a  $16^\circ$ , o que segundo a literatura, é peculiar às fibras com maior teor de celulose como a de algodão, dado mostrado na Tabela 1 (MARTINS et al., 2011).

Nos difratogramas contidos na Figura 27, é possível notar que os nanocristais têm predominância de domínios cristalinos de celulose I, sendo verificado pelos picos característicos apresentados em torno de  $2\theta = 14,7^\circ$ ;  $16,5^\circ$ ;  $22,6^\circ$  e  $34,3^\circ$  (KRÄSSIG, 1993; FORD et al., 2010; HENRIQUE et al., 2015 e SUN et al., 2016), conforme pode ser confirmado pelos resultados da Tabela 6.

A Tabela 11 mostra os índices de cristalinidade calculados utilizando a Equação 06. Observa-se que os valores para nanocristais foram semelhantes independente do tempo de hidrólise, não apresentando nenhuma tendência, embora se esperasse um aumento do mesmo à medida que a reação de hidrólise se prolongasse como evidenciado nos trabalhos de SUN et al. (2016). Entretanto, em relação ao material de partida, houve aumento da cristalinidade após a hidrólise devido à remoção da região amorfa em consequência do ataque ácido.

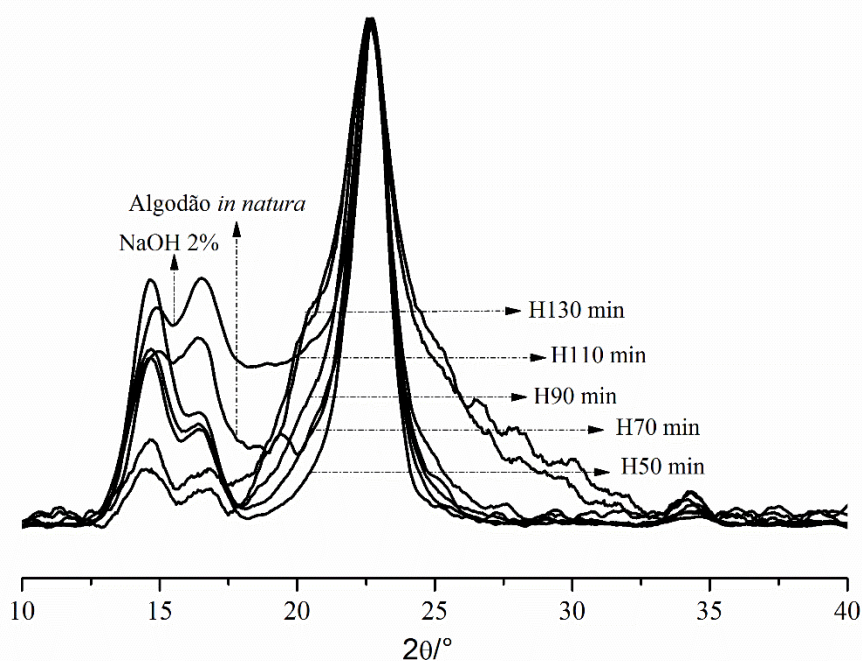
Lengowski et al. (2013) e Geoge e Sabapathi (2015) evidenciaram que o tempo é um parâmetro que compromete muito a cristalinidade, pois tempos elevados podem afetar também

a região cristalina. Martins et al. (2011) obtiveram, para NCC obtidos a partir de algodão comercial, valores de cristalinidade em torno de 90%, Lima et al. (2015) apresentaram valores entre 86 e 91% para NCC obtidos a partir de celulose bacteriana.

Alto índice de cristalinidade confere maior resistência à degradação térmica devido às regiões amorfas serem mais suscetíveis ao ataque à altas temperaturas e possuírem menor estabilidade térmica em relação as regiões cristalinas (KIM, EOM e WADA, 2010).

**Tabela 11:** Índice de cristalinidade do algodão, in natura e pré-tratado, e NCC tratados em diferentes tempos de hidrólise.

Amostra	Ic (%)
<b>Algodão <i>in natura</i></b>	90,3
<b>Algodão (NaOH 2%)</b>	70,8
<b>H50</b>	99,1
<b>H70</b>	97,8
<b>H90</b>	98,6
<b>H110</b>	96,9
<b>H130</b>	98,6



**Figura 27:** Difratograma de raios-X do algodão *in natura*, após tratamento com NaOH e dos nanocristais de celulose.



### 5.3.5 Avaliação da modificação química de superfície

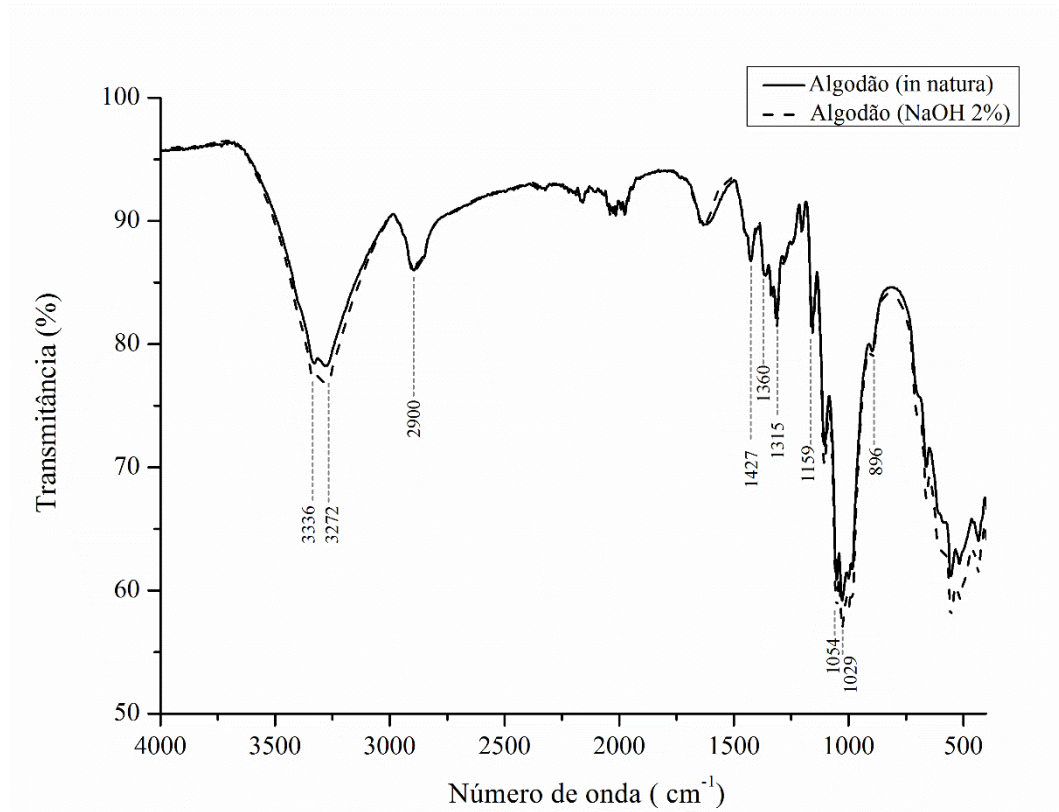
#### 5.3.5.1 Espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 28 apresenta os espectros vibracionais da fibra de algodão *in natura* e tratada com NaOH 2% e a Figura 29 os espectros vibracionais das amostras de NCC. Os espectros dos nanocristais obtidos indicam que a estrutura química não foi alterada com o aumento do tempo de hidrólise.

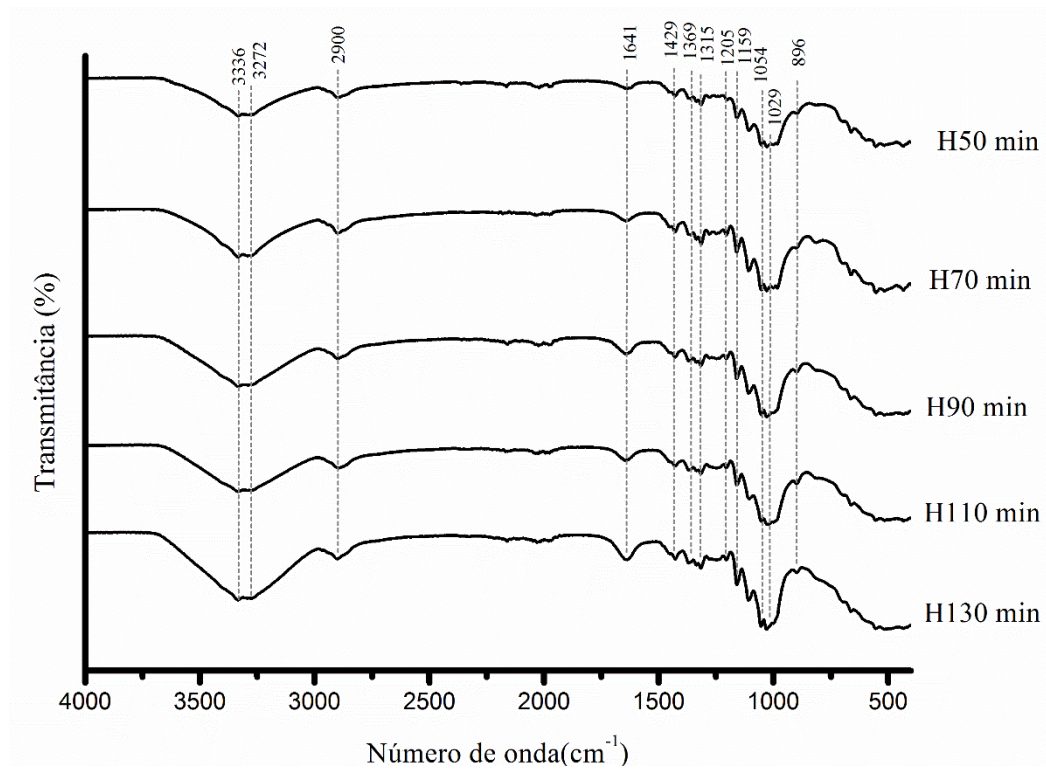
Em todos espectros nota-se a presença dos picos característicos da celulose, a banda larga entre 3336-3372  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração dos grupos -OH. Em 2900  $\text{cm}^{-1}$  têm-se o pico equivalente às vibrações do grupo C-H como observado por outros autores (WANG et al., 2017). Além desses, os picos detectados entre 1315-1360  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados às vibrações de flexões das ligações C-H e C-O nos anéis aromáticos de polissacarídeos (PORTELLA et al., 2016). A banda observada em 1641  $\text{cm}^{-1}$  é referente à água absorvida na fibra (WANG et al., 2017). A faixa de picos entre 1029-1159  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao anel de piranose C-O-C. Os picos 1054  $\text{cm}^{-1}$  e 896  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento do C-H e às ligações glicosídicas entre as unidades de glicose na celulose (JIANG et al., 2017).

Nos espectros contidos na Figura 28, constata-se o aumento da banda referente à vibração de -OH para a fibra tratada com NaOH 2% em comparação ao espectro equivalente à fibra de algodão *in natura*. Este fato pode ser explicado devido ao aumento de porosidade da estrutura da fibra e, portanto, exposição de maior número de hidroxilas devido ao tratamento alcalino 2%, mesmo que tenha sido um tratamento brando.

Os nanocristais apresentaram em seus respectivos espectros (Figura 29) evidência de picos característicos de ligações S=O de intensidade muito baixa, advindos do isolamento a partir da hidrólise ácida com ácido sulfúrico (ROMAN e WINTER, 2004; KIM, EOM e WADA, 2010). De acordo com BARBOSA (2007), compostos sulfato (R-O-SO<sub>2</sub>-OR') podem apresentar vibrações assimétricas na faixa de 1415-1370  $\text{cm}^{-1}$  e simétricas na faixa de 1200-1185  $\text{cm}^{-1}$  que são semelhante às verificadas neste estudo, sendo 1429-1369  $\text{cm}^{-1}$  e 1205-1182  $\text{cm}^{-1}$ , entretanto a técnica não se mostrou sensível para caracterizar a modificação de superfície para as condições utilizadas.



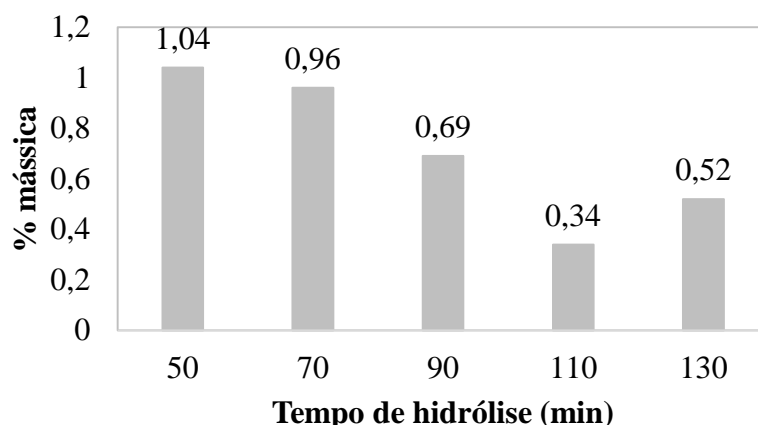
**Figura 28:** Espectros da região infravermelho (FTIR) do algodão *in natura* e tratado com NaOH.



**Figura 29:** Espectros da região infravermelho (FTIR) dos nanocristais de celulose em diferentes tempos de hidrólise.

### 5.3.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Valores alcançados para o teor de enxofre na análise de EDS estão mostrados na Figura 30 para os tempos estudados. Esperava-se que o maior tempo de hidrólise gerasse maior formação de grupos sulfato e, conseqüentemente, elevado teor de enxofre (DONG, REVOL e GRAY, 1998; ROMAN e WINTER, 2004). Entretanto, não foi o constatado neste estudo (Tabela 12). Esse evento pode ser justificado pelas suspensões apresentarem pH ligeiramente ácido ( $4 \leq \text{pH} \leq 5$ ). Durante a reação do material celulósico com ácido sulfúrico, além da hidrólise catalisada pelo ácido, ocorre a reação de sulfonação de grupos hidroxilas (SJOSTROM, 1993). Como esta reação é reversível, é possível que, com o passar da reação de hidrólise, seja favorecida a reação de dessulfonação com o tempo de hidrólise. Outro aspecto que poderia ser considerado, seria que, à medida que o tempo da reação vai aumentando, a material celulósico, especialmente da região amorfa, está sendo degradado. Estes materiais também competem com a mesma reação de sulfonação que ocorre na superfície dos NCC.



**Figura 30:** Teor de enxofre dos NCC para os diferentes tempos de hidrólise.

**Tabela 12:** Composição química relativa obtida pelo EDS.

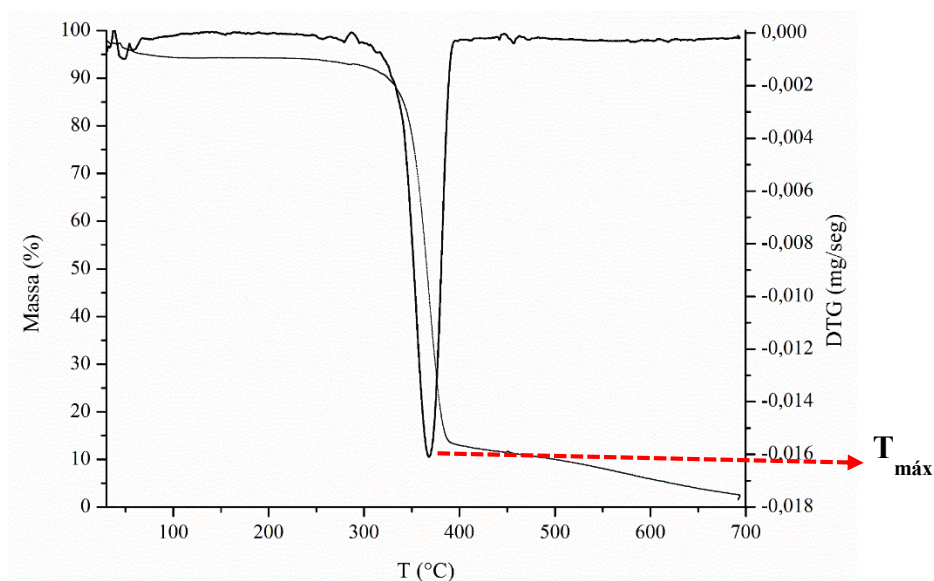
Amostra	C (%)	O (%)	S (%)
<i>Algodão in natura</i>	77,58	22,42	-
<b>H50</b>	74,21	28,75	1,04
<b>H70</b>	76,03	45,65	0,96
<b>H90</b>	70,52	28,21	0,69
<b>H110</b>	54,01	45,65	0,34
<b>H130</b>	70,72	28,75	0,52

### 5.3.6 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

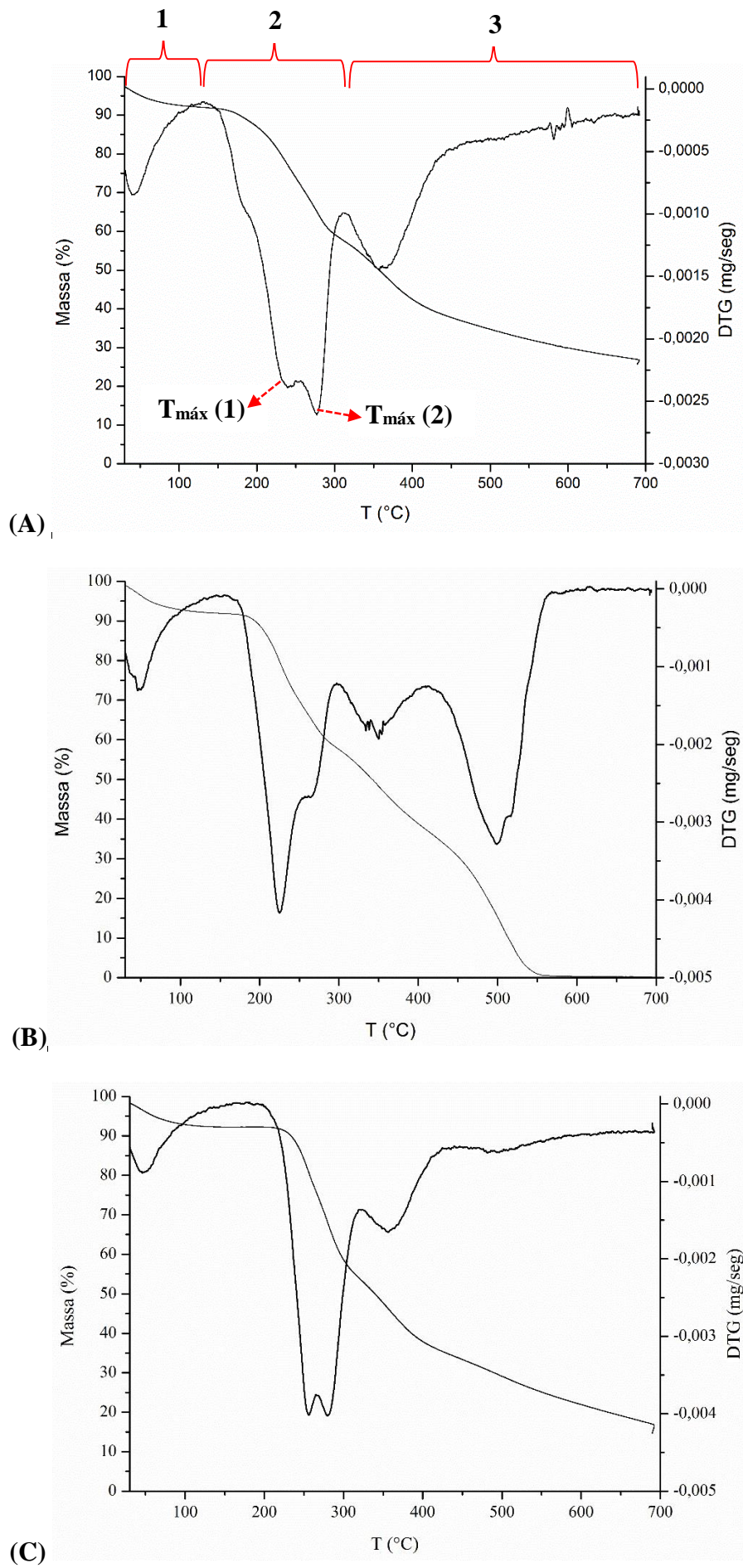
A estabilidade térmica é um parâmetro importante para escolha da nanopartícula a ser utilizada como reforço em uma matriz polimérica (ROMAN e WINTER, 2004).

A curva termogravimétrica referente à fibra pré-tratada com NaOH 2% está apresentada na Figura 31. As curvas referentes aos nanocristais obtidos em diferentes tempos de hidrólise estão mostradas na 32 (A, B, C, D, E). Para ilustrar os eventos térmicos, foi escolhida a Figura 32A. Como se trata do mesmo material, esses eventos não foram destacados nas demais figuras. As curvas de TG são correspondentes à perda de massa em função da temperatura e as curvas DTG se referem à derivada primeira das curvas TG e são concernentes à variação de massa da amostra em função do tempo enquanto a amostra é submetida a uma faixa de temperatura. Os valores correspondentes são apresentados na Tabela 13.

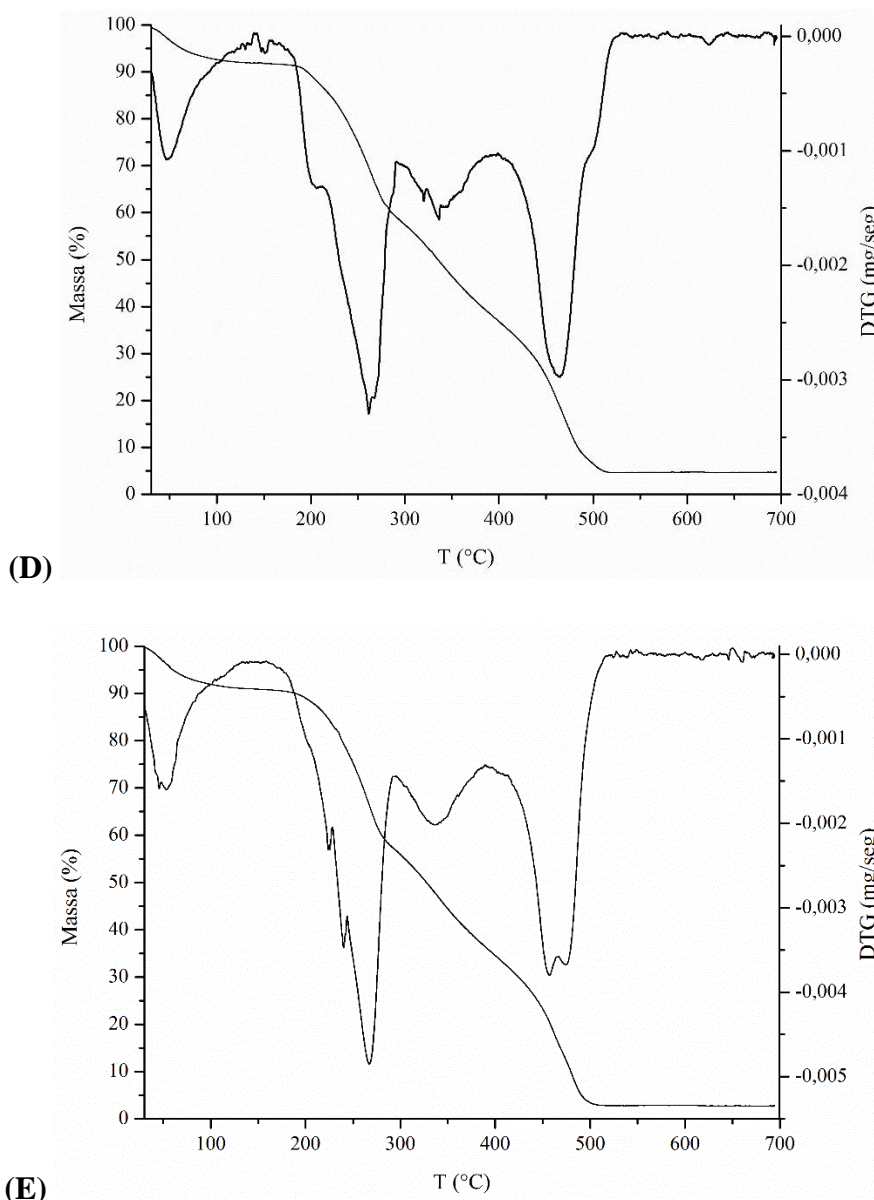
As temperaturas de degradação térmica máxima dos nanocristais de celulose foram próximas de 200 °C, enquanto que da fibra foi em torno de 300 °C. A diminuição da temperatura de degradação máxima dos nanocristais em relação às fibras de algodão devem-se possivelmente à presença dos grupos sulfatos, neste trabalho estimados pelo teor de enxofre (Figura 30). Esses grupos são responsáveis por acelerar as reações de degradação, impactando na termoestabilidade das nanopartículas, como evidenciado por Roman e Winter, 2004; Teixeira et al., 2010 e Zhou et al., 2017.



**Figura 31:** Curvas de TG/DTG da amostra de algodão tratado com NaOH 2%.







**Figura 32:** Curvas de TG/DTG das amostras de nanocristais de celulose **(A)** 50 min; **(B)** 70 min; **(C)** 90 min; **(D)** 110 min; **(E)** 130 min.

Para todas as amostras (Figuras 31 e 32), verifica-se um evento inicial (1), sendo referente a perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C correspondente a aproximadamente 4% para as fibras de algodão e 6,5% para os nanocristais, possivelmente, devido à evaporação da água adsorvida.

O segundo evento (2), refere-se ao processo de decomposição térmica da celulose, que é constituída por vários processos: despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (Roman e Winter, 2004; Zhou et al., 2017). Neste evento, observamos dois picos na Figura 32, que segundo a literatura, o primeiro ( $T_{m\acute{a}x}$  (1)) atribui-se à degradação das regiões mais acessíveis, que são altamente sulfatadas, e o segundo ( $T_{m\acute{a}x}$  (2)) corresponde à quebra da fração cristalina que não foi atacada pelo ácido sulfúrico (Fortunati et al., 2013).

O terceiro evento (3), é associado à pirólise da celulose (trabalhos indicam que na faixa de 300 a 600°). Alguns trabalhos relatam que picos acima de 425 °C são referentes a degradação do resíduo carbonizado gerando produtos gasosos de baixo peso molecular (Roman e Winter, 2004).

Para as amostras de nanocristais de celulose, observa-se que o maior percentual de perda de massa (destacado na Tabela 13), em torno de 30%, ocorreu entre as temperaturas de 200 a 300 °C, faixa em que verificou-se a degradação térmica máxima. A fibra de algodão pré-tratada praticamente não apresentou perda de massa em temperaturas inferiores a 300 °C como evidencia a Tabela 13.

**Tabela 13:** Eventos térmicos, perda de massa e massa residual.

<b>Amostra</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T máx (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Massa residual a 700 °C</b>
	140 – 300		34,92	
H50	300 – 415	234 - 270	20,73	0,05
	415 – 580		35,68	
	160 – 300		34,23	
H70	300 – 410	225	20,28	14,70
	410 – 570		36,85	
	200 – 320		38,3	
H90	320 – 415	256 – 280	17,64	4,55
	170 – 290		32,38	
H110	290 – 400	261	22,35	2,60
	400 – 520		36,67	
	180 – 295		33,56	
H130	295 – 395	267	21,39	0,75
	395 – 520		32,64	
Alg (NaOH 2%)	315 - 400	368	78,38	0

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito do tempo de hidrólise nas características dimensionais e de carga de superfície.

De acordo com os resultados alcançados nesse estudo, as seguintes conclusões podem ser feitas:

O material fibroso utilizado, algodão *in natura*, foi resistente à hidrólise ácida nas condições normalmente utilizadas para obtenção de nanocristais de celulose, evidenciando a importância de um pré-tratamento químico para proporcionar o acesso do ácido à estrutura de maneira uniforme;

A etapa de pré-tratamento alcalino com NaOH 2% foi eficiente para melhorar a acessibilidade à fibra e homogeneidade de hidrólise para obtenção dos nanocristais de celulose;

As medidas de pH e de turbidez se apresentaram como técnicas simples e eficientes para controle da etapa de centrifugação, evitando perdas de NCC, sendo confirmado pela determinação do rendimento e da concentração da suspensão em análises posteriores;

O efeito do tempo não obteve um comportamento claro nas características físicas, morfológicas, de superfície e carga superficial;

O efeito do tempo de hidrólise na produção de NCC apresentou um ponto de máximo de rendimento para 110 min, mostrando que o ajuste das condições pode, sim, melhorar este resultado;

Embora o valor máximo de rendimento, 33%, não seja elevado, a utilização do hidrolisado para produção de etanol celulósico poderia ser uma alternativa conjunta;

Os nanocristais apresentaram cargas superficiais negativas conferindo estabilidade às suspensões desses materiais. Embora não tenha havido uma tendência clara no efeito do tempo, todas as suspensões se apresentaram estáveis;

As nanopartículas obtidas dentro das condições avaliadas podem ser aplicadas na composição de compósitos em diversas matrizes hidrofílica, devido às temperaturas de degradação máxima serem superiores a 200 °C e por se mostrarem estáveis e com dimensões uniformes.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que:

Realizar aplicações (embalagem, papel, etc) dos nanocristais produzidos neste estudo;

Realizar modificações para incorporação em matrizes hidrofóbicas;

Avaliar a influência dos diferentes tipos e condições de pré-tratamento nas características dos nanocristais de celulose;

Otimizar as condições de hidrólise a partir de um delineamento experimental abrangendo os principais parâmetros de hidrólise: tempo, temperatura e concentração do ácido.

## REFERÊNCIAS

ABITBOL, T.; KLOSER, E.; GRAY, D. G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. **Cellulose**, v: 20, p. 785–794, 2013.

ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. Algodão no Brasil. Disponível em: <<http://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/algodao-no-brasil.aspx>>. Acesso em: 06 de março de 2018.

ARAKI, J., WADA, M., KUGA, S., OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v: 142, p. 75-82, 1998.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. p. 127, Ed. UFV, Viçosa, 2017.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**, v: 6, p. 1048-1054, 2005.

BETTAIEB, F.; KHIARI, R.; HASSAN, M. L.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; DUFRESNE, A.; MHENNI, M. F. Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. **Industrial Crops and Products**, v: 72, p. 175–182, 2015.

BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh#Gans#Debye Regime. **Biomacromolecules**, v: 9, p. 1255-1263, 2008.

Browning, B. L., Ed. *The chemistry of cellulose and wood*. ed. **Interscience**. 1963: New York, p.689

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; PALADIN, P. D.; AGNELLI, J. A.; SILVA, O. R. R. F.; MATTOSO, L. H. C. Thermal stability and degradation kinetic study of white and colored cotton fibers by thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 97, p. 415–419, 2009.

CORREA, C. A. Microscopia eletrônica de transmissão. In: Jr. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. cap. 9, p. 177-183.

CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: Themorphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale ResearchLetters**, v: 6, p. 417, 2011.

D’ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B. **Celulose**. Centro Técnico em Celulose e Papel (IPT). Editora Senai-SP, São Paulo, 2013.

DEPEC – Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. Papel e Celulose. BRADESCO, 2016. Disponível em:

<[https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_papel\\_e\\_celulose.pdf](https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf)>. Acesso em: 10 de dezembro de 2016.

DONG, S., BORTNER, M. J., ROMAN, M. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: A central composite design study. **Industrial Crops and Products**, v: 93, p. 76–87, 2016.

DONG, X.M., REVOL, J.-F., GRAY, D. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v: 5, p. 19-32, 1998.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J.-L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v: 9, n. 1, p. 57-65, 2008.

ESPINOSA, S. C.; KUHN, T.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, v: 14, p. 1223–1230, 2013.

EYLEY, S.; THIELEMANS, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. **Nanoscale**, v: 6, p. 7764–7779, 2014.

FAN, L. T.; GHARPURAY, M. M.; LEE, Y.-H. **Cellulose Hydrolysis**. Germany: Springer-Verlag, p.198, 1987.

FAN, J., LI, Y. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. **Carbohydrate Polymers**, v: 88, p. 1184–1188, 2012.

FILPPONEN, I.; ARGYROPOULOS, D. S. Regular linking of cellulose nanocrystals via click chemistry: synthesis and formation of cellulose nanoplatelet gels. **Biomacromolecules**, v: 11, p.1060–1066, 2010.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chem.**, v: 11, p. 1808–1814, 2009.

FORD, E. N. J., MENDON, S. K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J. W. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, {HYPERLINK "<http://www.jeffjournal.org>"}, v: 5, 2010.

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, science and applications**, v: 8, p. 45, 2015.

GUA, J.; CATCHMARKA, J. M.; KAISERC, E. Q.; ARCHIBALD, D. D. Quantification of cellulose nanowhiskers sulfate esterification levels. **Carbohydrate Polymers**, v: 92, p. 1809–1816, 2013.

HABIBI, Y.; LUCIAN, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chem. Rev.**, v: 110, p. 3479–3500, 2010.

HASANI, M.; CRANSTON, D.; WESTMAN, G.; GRAY, D. G. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. **Soft Matter**, v: 4, p. 2238–2244, 2008.

HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculating and Chiral-Nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents. **Langmuir**, v. 16, n. 21, p. 8210, 2000.

HENRIQUE, M. A.; NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; GURGEL, L. V. A.; BARUDC, H. S.; MORAIS, L. C. M.; PASQUINI, D. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. **Industrial Crops and Products**, v: 76, p. 128–140, 2015.

HOAREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMUND, B.; CASTELLANA, A.; FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v: 86, p. 567 – 576, 2004.

HSIEH, Y. **Cotton Science and technology**. University of California, Davis, cap. 1, 2016.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, v: 63, p. 367–374, 2003.

JEAN, B. DUBREUIL, F.; HEUX, L.; COUSIN, F. Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM. **Langmuir**, v: 24, p. 3452–3458, 2008.

JIANG, Y.; ZHOUB, J.; ZHANG, Q.; ZHAO, G.; HENG, L.; CHEN, D.; LIU, D. Preparation of cellulose nanocrystals from *Humulus japonicus* stem and the influence of high temperature pretreatment. **Carbohydrate Polymers**, v: 164, p. 284–293, 2017.

JOHARA, N., AHMADA, I., DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v: 37, p. 93–99, 2012.

KAMPEERAPAPPUN, P. Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v: 25, n.1, p.19–26, 2015

KARGARZADEH, H., AHMAD, I., ABDULLAH, I., DUFRESNE, A., ZAINUDIN, S. Y., SHELTAMI, R. M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, v: 19, p. 855–866, 2012

KAUSHIK, M.; FRASCHINI, C.; CHAUVE, G.; PUTAUX, J.; MOORES, A. Transmission electron microscopy for the characterization of cellulose nanocrystals. **The Transmission Electron Microscope, Intech**, v. 129, p. 163, 2015.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: Jr. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. cap. 1, p. 17-39.

KIM, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 778-781, 2010.

KLOSER, E.; GRAY, D. G. Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Poly(ethylene oxide) in Aqueous Media. **Langmuir**, v: 26, p. 13450–13456, 2010.

KOCH, G. Raw Material for Pulp. In: SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 2006. v: 1, cap. 2, p. 27-42.

KRÄSSIG, H.A. **Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity**. Gordon and Breach Science Publishers, Pennsylvania, USA. p. 376, 1993.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v: 90, p. 735 – 764, 2012.

LEMKE, C. H.; DONG, R. Y.; MICHAL, C. A.; HAMAD, W. Y. New insights into nanocrystalline cellulose structure and morphology based on solid-state NMR. **Cellulose**, v: 19, p. 1619–1629, 2012.

LENGOWSKI, E. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Sci. For.**, Piracicaba, v: 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LIM, J.; YEAP, S. P.; CHE, H. X.; LOW, S. C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 381, 2013.

LIMA, L. R.; SANTOS, D. B.; SANTOS, M. V.; BARUD, H. S.; HENRIQUE, M. A.; PASQUINI, D.; PECORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L. Nanocristais de Celulose a Partir de Celulose Bacteriana. **Química Nova**, vol: 38, n.9.2015.

LIMA, M. M. DE S.; WONG, J. T.; PAILLET, M.; BORSALI, R.; PECORA, R. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. **Langmuir**, v: 19, p. 24-29, 2003.

LU, P.; HSIEH, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, v: 82, p. 329–336, 2010.

LU, Y., WENG, L., CAO, X. Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

MACHADO, L. D. B., MATOS, J. R. Análise térmica - Termogravimetria. In: Jr. CANEVAROLO, S. V (Ed). **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. cap. 11, p. 209 - 228.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v: 42, n: 11, p. 2085-2091, 2012.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; DA SILVA, O. R. R. F.; MATTOSO, L.H. C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**, v: 506, p. 14–19, 2010.

MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. C. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **J Mater Sci**, v: 46, p. 7858–7864, 2011.

MESQUITA, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas ambientais. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte.

MESQUITA, J. P. DE; PATRÍCIO, P. S.; DONNICIA, C. L.; PETRI, D. F. S.; OLIVEIRA, L. C. A. DE.; PEREIRA, F. V. Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers. **Soft Matter**, v: 7, p. 4405–4413, 2011.

MILLON, L. E.; WAN, W. K. The polyvinyl alcohol–bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, p. 245 – 253, 2005.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSENF, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocompósitos. **Chem. Soc. Rev.**, v: 40, p. 3941–3994, 2011.

MORAIS, A. P. da S., SANSÍGOLO, C. A., NETO, M. de O. Effects of autohydrolysis of Eucalyptus urograndis and Eucalyptus grandis on influence of chemical components and crystallinity index. **Bioresource Technology**, v: 214, p. 623–628, 2016.

MORAIS, J. P. S., ROSA, M. F., FILHO, M. S. M. S., NASCIMENTO, L. D., NASCIMENTO, D. M., CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v: 91, p. 229– 235, 2013.

NECHYPORCHUK, O., BELGACEM, M. N., BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v: 93, p. 2–25, 2016.

NETO, R. B. Raios X. In: Jr. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. cap. 2, p. 41-56.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v: 42, p. 480– 488, 2013.

OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v: 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010

PEREIRA, F. V., PAULA, E. L., MESQUITA, J. P., LUCAS, A. A., MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.

PESQUISA FAPESP. **Alternativas de uma fibra vegetal**. Tecnologia – Nanotecnologia, n. 253, p. 72, 2017.

PIRES, P. A. R., SEOUD, O. A. E. Espalhamento de luz. In: Jr. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. cap. 4, p. 83-94.

PORTELLA, E. H.; ROMANZINI, D.; ANGRIZANI, C. C., AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. **Materials Research**, v:19, p. 542-547, 2016.

ROJAS, J.; BEDOYA, M.; CIRO, Y. Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications. In: **Cellulose–Fundamental Aspects and Current Trends**. Intech, 2015. p. 193-228.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v: 5, n. 5, p. 1671-1677, 2004.

ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGACEM, N. M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A. N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, v: 44, p. 2489–2498, 2008.

ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWEL, J.S.; TSHABALALA, N.A. Cell wall Chemistry. In: ROWELL, R.M., **Handbook of wood chemistry and wood composites**. USA: Taylor & Francis Group, cap. 3, p. 35-74, p. 487, 2005.

SADEGHIFAR, H.; FILPPONEN, I.; CLARKE, S. P.; BROUGHAM, D. F.; ARGYROPOULOS, D. S. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. **J Mater Sci**, v: 46, p. 7344–7355, 2011.

SILVA, D.J.; ALMEIDA, J.M.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, J.C.; MENDONÇA NETO, A.B. The use of polyelectrolyte with cellulose nanocrystals association as an alternative to improve paper strength. **O Papel Journal**, vol. 74, num. 3, pp. 51 – 56, 2013.

SILVA, D.J., D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v: 70, n. 07, p. 34-52, 2009.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M.L.O., KOGA, M.T. Nanocristais de celulose fibra branqueada de eucalipto. In 44º Congresso de Celulose e Papel, ABTCP, São Paulo, 2011.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. **Química Nova**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SJOSTROM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. Academic Press. 2<sup>nd</sup> Edition. USA. p. 204, 1993.

SOFLA, M. R. K.; BROWN, R. J.; TSUZUKI, T.; RAINEY, T. J. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol**, v: 7, p. 9, 2016.

SUN, B.; ZHANG, M.; HOU, Q.; LIU, R.; WU, T.; SI, C. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. *Cellulose*, 2016.

TAPPI, Technical Association of Pulp and Paper Industries, **Test Methods**, TAPPI PRESS, USA, 2000

TEIXEIRA, E. DE M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORREA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v: 33, p. 63–66, 2011.

TEIXEIRA, E. DE M., CORRÊA, A. C., MANZOLI, A., LEITE, F. L. L., OLIVEIRA, C. R. O., MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v: 17, p. 595–606, 2010.

TRAN, V. A. Chemical analysis and pulping study of pineapple crown leaves. **Industrial Crops and Products**, v: 24, p. 66–74, 2006.

WAKELYN, P. J., BERTONIERE, N. R., FRENCH, A. D., THIBODEAUX, B. A. T., ROUSSELLE, M., GOYNES, W. R., EDWARDS, J. V., HUNTER, L., McALISTER D. D., GAMBLE G. R. **Cotton Fiber Chemistry and Technology**, v: 1, cap. 1, p. 3 - 30, 2006.

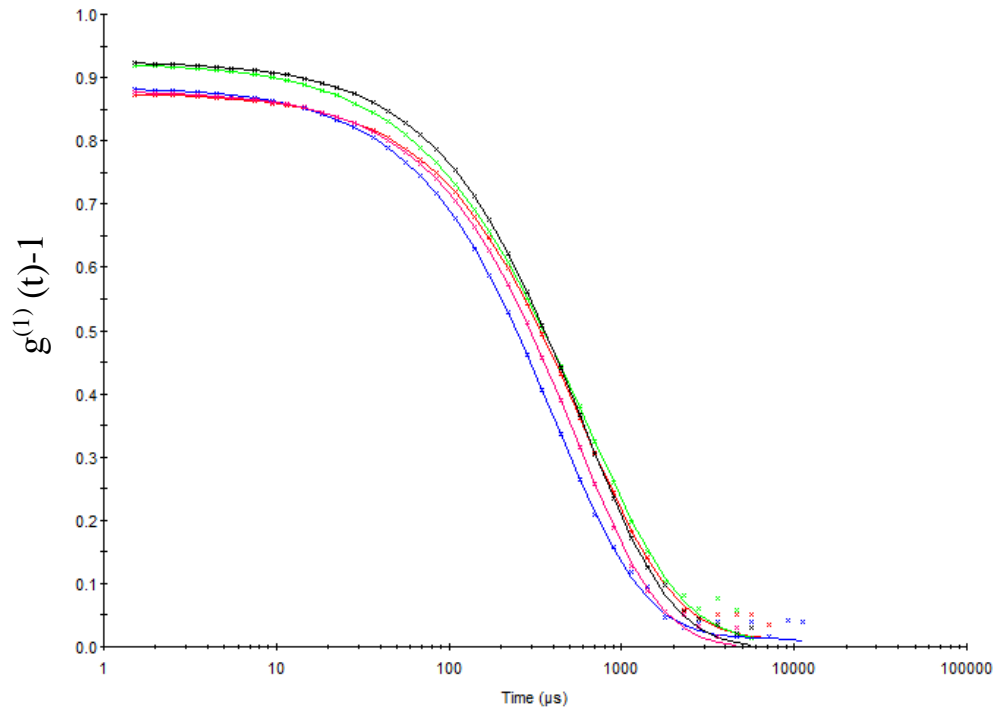
WANG, Z.; YAO, Z.; ZHOU, J.; ZHANG, Y. Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v: 157, p. 945–952, 2017.

ZHOU, L., HE, H., JIANG, C., LI MA, YU, P. Cellulose nanocrystals from cotton stalk for reinforcement of poly(vinyl alcohol) composites. **Cellulose Chemistry and Technology**, v: 51, p. 109-119, 2017.



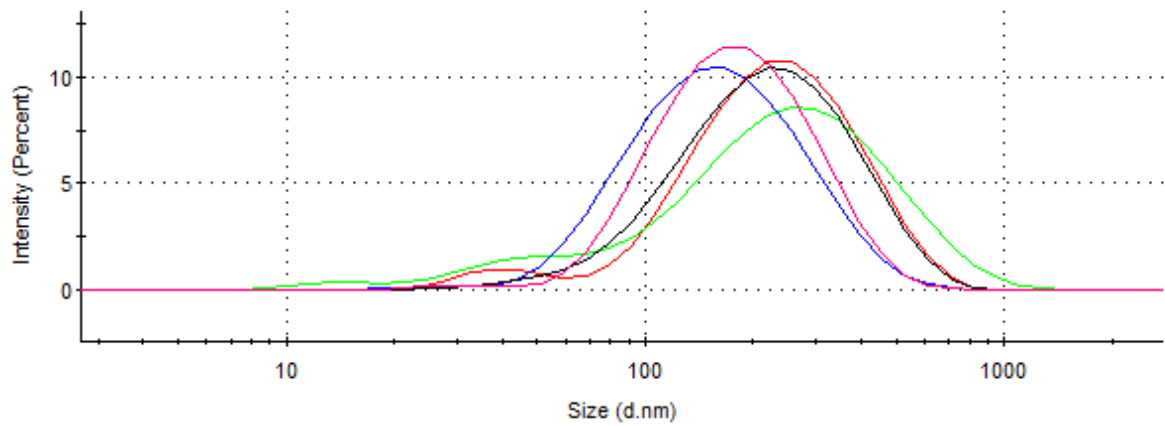
## ANEXO

## Anexo A – Curvas de correlação

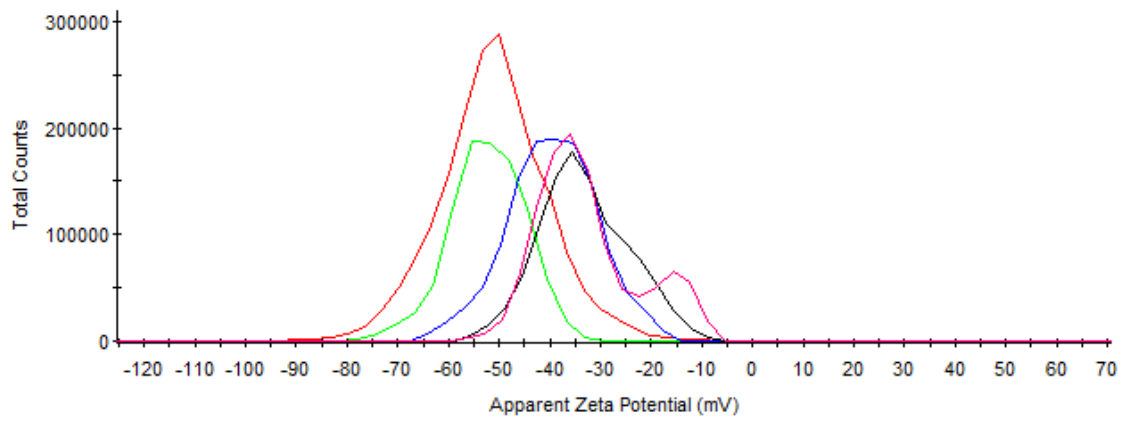


**Legenda:** As linhas correspondem ao ajuste pelo modelo NNLS.

## Anexo B – Distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos pela porcentagem da intensidade



### Anexo C – Distribuição do potencial zeta



#### Legenda:

- 50 min;
- 70 min;
- 90 min;
- 110 min;
- 130 min.