



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química



Tese de Doutorado

**Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim
Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes
estruturas polimórficas.**

Douglas Ferreira Martins

Uberlândia – MG

2016

Douglas Ferreira Martins

Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas

**Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal de Uberlândia,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM QUÍMICA.**

Orientadora: Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia, abril de 2016.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M386e
2016

Martins, Douglas Ferreira, 1984-
Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim
Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes
estruturas polimórficas / Douglas Ferreira Martins. - 2016.
133 f. : il.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.
Coorientador: Daniel Pasquini.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Nanocristais - Teses. 2. Celulose - Teses. 3. Hidrólise - Teses. 4.
Capim Mombaça - Teses. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. II.
Pasquini, Daniel. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Química. IV. Título.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 50/PPQUI.**

DATA: 13/04/2016

DISCENTE: Douglas Ferreira Martins

MATRÍCULA: 11123QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-química de macromoléculas e coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Chamada N 13/201

- Cooperação MCTI-CNPq/DST (Índia) – Processo: 401051/2013-7 – Studies on cellulose nanocrystals and their applications in nanocomposites with varying technological applications.

Às quatorze horas do dia treze de abril do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Aparecido Júnior de Menezes, da Universidade Federal de São Carlos, Harumi Otaguro e Anizio Marcio de Faria, do Instituto de Química da UFU e Rosana Maria Nascimento de Assunção, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido o mesmo.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 19 horas e 05 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício –
CEFET-MG

Prof. Dr. Aparecido Júnior de Menezes – UFSCar

Harumi Otaguro
Prof. Dr. Harumi Otaguro – IQUFU

Anizio Marcio de Faria
Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria – IQUFU

Professor(a) Orientador(a): Rosana Maria Nascimento de Assunção – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cpgquimica@ufu.br

<http://www.cpgquimica.iq.ufu.br>

... ” Por haver conflitos nas relações humanas, a alma é burilada e se aperfeiçoa. O ser humano evolui porque enfrenta obstáculos e os supera. Até para caminhar, é a resistência oferecida pela superfície do solo que possibilita o nosso andar. Nossa vida também evolui enfrentando resistências, tornando-nos pessoas mais interessantes. Nada se realiza onde não há resistência de espécie alguma.

Para se manifestar, a vida cria simultaneamente um elemento ativo que age de algum modo sobre o meio e outro elemento que lhe oferece resistência. Podemos, pois, dizer que é benéfica a existência de atritos e resistência.

Percebemos, então, que é um erro considerar como dificuldades ou sofrimentos os atritos que ocorrem na vida. Eles são fatores que estimulam o nosso desenvolvimento. Quando alguém passa a exercer uma função na sociedade, entra em contato com muitas pessoas, de diferentes temperamentos, e, às vezes, é difícil lidar com elas. Porém, justamente pelo fato de haver divergências é que a vida é interessante e as pessoas manifestam suas peculiaridades. A vida não teria graça se não existisse nada que ofereça resistência.

O “jogo” é interessante justamente quando o “adversário” coloca suas pedras nos pontos inesperados e temos que recorrer a boas táticas para deter seu avanço. Com isso, aumenta também a nossa habilidade de “jogar”.

O mesmo acontece com a vida. Ela é interessante porque os outros não agem conforme nossa vontade. Ao aprendermos a lidar com eles, nossa alma amadurece e nossa personalidade se aprimora. Tenhamos essa consciência e procuremos viver sempre com espírito de gratidão e fisionomia sorridente, qualquer que seja a maneira que as pessoas à nossa volta nos tratem. Assim, nosso lar se transformará em paraíso”...

Masaharu Taniguchi

Dedico esse trabalho aos meus pais FRANCISCO CARLOS e SUELY, minha irmã, POLIANE e a minha esposa, GALBÊNIA BORGES, pelas várias vezes que renunciaram de seus sonhos em favor dos meus, suportaram minha ausência, meu mau humor e por sempre acreditarem em mim, até quando nem eu acreditava. Sem o amor, o incentivo e o amparo incondicional dos meus pais e da minha esposa nada disso seria possível! Obrigado, amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por todos os obstáculos superados nessa conquista.
- Aos professores Dr. Daniel Pasquini e Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela confiança em mim depositada, orientação, paciência, dedicação, empenho, respeito e amizade ao longo destes anos.
- Aos meus pais, pelo amor e educação, que tanto contribuíram para a formação de meu caráter.
- A minha esposa Galbênia, pelo apoio, paciência, carinho e amor; e minha irmã Poliane pelos momentos de alegria.
- Aos amigos e colegas do Laboratório de Reciclagem de Polímeros: Júlia, Mariana, Joyce, Fernanda, Sabrina, Leandro, Patrícia, Betina, Alexandre, Fernando, Ingrid, Ana Paula, Natália, Hudson e Wilson pela amizade, apoio, paciência e todos os bons momentos, que tornaram os meus dias mais alegres e minha caminhada mais prazerosa e cheia de sorrisos.
- Um agradecimento especial a Mariana, pelo importantíssimo apoio nas análises de AFM, estudo cinético e viscosimetria.
- Ao Roni (IQ-UFU) pelo auxílio nas análises de TGA, Infravermelho e DR-X.
- Ao Guilherme pelo auxílio nas análises de AFM.
- Ao Mário Campos, presidente da SIAMIG – Associação das Indústrias Sucroenergéticas de Minas Gerais, empresa na qual trabalho, pela compreensão, ajuda e colaboração durante toda esta caminhada.
- Ao Professor Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel, da Universidade Federal de Ouro Preto, pelo apoio, disponibilidade e colaboração com os resultados de estudo cinéticos.
- Aos membros da banca examinadora, Dra. Harumi Otaguro, Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio, Dr. Aparecido Junior de Menezes e Dr. Anízio Márcio de Faria, pela disponibilidade em participar da banca avaliadora deste trabalho. A vocês, meus sinceros agradecimentos.
- Ao IQUFU, pelo uso de sua estrutura.
- A FAPEMIG pelo apoio financeiro.
- E a todos que de alguma forma contribuiram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

Aqui fica minha sincera gratidão!

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xiv
TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O DOUTORAMENTO	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
2.1. Objetivos gerais	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA E REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. Capim Mombaça (<i>Panicum maximum</i>)	5
3.2. Constituição das Fibras vegetais	6
3.2.1. Celulose.....	7
3.2.1.1. A estrutura supramolecular	12
3.2.1.2. Polimorfos da Celulose	14
3.2.1.2.1. Celulose I.....	18
3.2.1.2.2. Celulose II	19
3.2.3. Nanocristais de Celulose.....	21
3.4. Técnicas de Caracterização da Celulose	27
3.4.1. Difração de Raios – X	28
3.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)	35
3.4.2.1. Cinética de decomposição térmica	39
3.4.2.3. Caracterização Morfológica por AFM	45
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	49
4.1. Materiais	49
4.2. Purificação do Capim Mombaça.....	49
4.3. Composição Química.....	49
4.3.1. Teor de Umidade.....	50

4.3.2. Teor de Cinzas.....	50
4.3.3. Teor de Lignina Klason Insolúvel	50
4.3.4. Obtenção da Holocelulose.....	51
4.3.5. Teor de Celulose.....	51
4.3.6. Teor de Hemiceluloses	52
4.4. Extração de Nanocristais de Celulose.....	52
4.5. Análise Gravimétrica	55
4.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
4.7. Análise Elementar.....	55
4.8. Massa Molar Viscosimétrica	55
4.9. Difração de Raios-X (DR-X)	58
4.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)	59
4.11. Análise Térmica.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Caracterização Química do Capim Mombaça (CM)	60
5.2. Extração e Caracterização de Nanocristais de Celulose.	63
5.3. Análise Termogravimétrica (TGA) dos NCM.....	74
5.4. Estudo Cinético.....	78
6. CONCLUSÕES.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
8. ANEXOS	108
8.1. ANEXO I: Padrões de difratogramas de raios –X obtidos para (A) CMP; (B) NCM ₁₀ TOT; (C) NCM ₁₀ PPT; (D) NCM ₁₀ SOB; (E) NCM ₂₀ TOT; (F) NCM ₂₀ PPT; (G) NCM ₂₀ SOB; (H) NCM ₃₀ TOT; (I) NCM ₃₀ PPT; (J) NCM ₃₀ SOB; (K) NCM ₄₀ TOT; (L) NCM ₄₀ PPT; (M) NCM ₄₀ SOB (Fonte: próprio autor).	108
8.2. ANEXO II: Dados obtidos do plote de Log β por 1000/T usando o método FWO para as amostras de NCM ₁₀ PPT,SOB,TOT, NCM ₂₀ PPT,SOB,TOT, NCM ₃₀ PPT,SOB,TOT e NCM ₄₀ PPT,SOB,TOT obtidos sob diferentes condições de hidrólise (Fonte: próprio autor).	111

8.3 ANEXO III: Plote de $\ln(\beta/T^2m)$ por $1000/T_m$ usando o método de Kissinger para amostra de NCM obtidos sob diferentes condições. (Fonte: próprio autor). 113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pastagem de capim mombaça de onde foram retiradas as folhas utilizadas para este estudo que estão localizadas na Fazenda São Mateus, município de Comendador Gomes, Minas Gerais, Brasil, com posição geográfica de 19°45'33" em latitude sul e 49°10'33" de longitude oeste.....	6
Figura 2 - Esquema da constituição básica dos materiais lignocelulósicos.	7
Figura 3 - Estrutura da D-Glucose.....	8
Figura 4 - Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.	8
Figura 5 - Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.....	9
Figura 6 - Representação esquemática dos dados estruturais da cadeia de celulose....	11
Figura 7 - Padrões mais prováveis de ligação de hidrogênio de polimorfoss de celulose. a) Celulose I e b) celulose II.....	12
Figura 8 - Modelo fibrilar de franjas da estrutura supramolecular da celulose.....	13
Figura 9 - Estruturas cristalinas das celuloses nativas. A celulose I _a apresenta uma estrutura cristalina tríclinica (a) enquanto a celulose I _b monoclinica (b).	15
Figura 10 - Curvas de difração de raios-X de celulose formadas durante a alcalinização e regeneração (Irel = intensidade relativa, 2θ = ângulo de difração).	17
Figura 11 - Diagrama de fases do polimorfismo da celulose.....	18
Figura 12 - Estrutura cristalina da celulose I _b : a) projeção da cela unitária ao longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária para o plano de difração (100).	19
Figura 13 - Estrutura cristalina da celulose II: a) projeção da cela unitária ao longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária para o plano de difração (010)	20
Figura 14 - Distinção entre celulose I _b e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio.	20

Figura 15 - Estrutura cristalina da celulose I _β e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I _β) e ao plano 010 (celulose II).....	21
Figura 16 - Imagem de NC obtida por Mukherjee e colaboradores em 1952.	22
Figura 17 - Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.....	24
Figura 18 - Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H ₂ SO ₄ na cadeia de celulose.....	25
Figura 19 - Representação esquemática de um difratômetro na geometria Bragg-Brentano.	29
Figura 20 - Esquema básico da difração de raios-X em um material com planos cristalinos separados por uma distância d.	30
Figura 21 - Padrões de difração contra ângulos de vários polimorfos de celulose: celulose nativa I, celulose II, celulose III _I e III _{II} , celulose IV _I e celulose IV _{II}	32
Figura 22 - Raios-X de amostra de celulose demonstrando os planos cristalinos.....	33
Figura 23 - Padrões de raios-X obtidos para a casca de soja bruta (CB), casca de soja tratada (CT), nanocristal de celulose de casca de soja após 30 min de hidrólise (NCC ₃₀) e nanocristal de celulose de casca de soja após 40 min de hidrólise NCC ₄₀	34
Figura 24 - Curvas de análise termogravimétrica para Hemicelulose, Celulose e Lignina (Fonte: Yang et al., 2007).....	37
Figura 25 - Curvas de TGA para SM, SMP, NCSM ₃₀ , NCSM ₆₀ e NCSM ₉₀	38
Figura 26 - Representação do método de isoconversão.	42
Figura 27 - Valores de S plotado em função de n^2	44
Figura 28 - Comparação da energia de ativação em função da conversão (□) entre os NC de caroço de manga, celofane e polpa kraft de eucalipto (PK) extraídos com HCl e H ₂ SO ₄	45
Figura 29 - (a) Esquema ilustrativo de um microscópio de força atômica; (b) interações da sonda com a amostra.....	46
Figura 30 - Imagens de AFM dos (a) NCSM ₃₀ , (b) NCSM ₆₀ e (c) NCSM ₉₀	47

Figura 31 – Imagens de AFM de nanocristais de celulose tipo I (NC - I) e tipo II (NC-II).	48
Figura 32 - Esquema do procedimento experimental para obtenção de NCM a partir de CMP (Fonte: próprio autor).....	54
Figura 33 – Representação ilustrativa do viscosímetro de Cannon-Fenske.....	56
Figura 34 - Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade.....	56
Figura 35 - Fotografia da pastagem de CM (a), folhas secas e moídas de CM (b) e fibras de CMP obtidas após o processo de purificação.	60
Figura 36 - Espectro de FTIR para a CM e CMP.....	62
Figura 37 - Difratogramas de raios –X obtidos para CMP.....	64
Figura 38 - Padrões de difratogramas de raios –X obtidos para (a) NCM _{TOT} e CMP; (b) NCM _{PPT} e CMP; (c) NCM _{SOB} e CMP.	66
Figura 39 – Suspensões coloidais das amostras de NCM _{TOT} obtidas após os tempos de hidrólise 10, 20, 30 e 40min.	68
Figura 40 – Representação esquemática de grupos de grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose da superfície dos nanocristais de celulose durante a hidrólise com H ₂ SO ₄	68
Figura 41 - Imagens de AFM de NCM _{TOT} , NCM _{PPT} and NCM _{SOB} obtidas para os diferentes tempos de hidrólise estudados.	71
Figura 42 - Curvas de TGA de CMP e NCM _{TOT} , NCM _{PPT} e NCM _{SOB} obtidas após diferentes tempos de hidrólise.	74
Figura 43 – Cálculo da taxa de conversão a partir das curvas TGA para determinação da região de estudo cinético.....	79
Figura 44 - Representações de log β versus (1000/T) para obtenção da energia de ativação do processo de decomposição térmica do CMP.....	80
Figura 45 - Representação dos valores de E_a em função da taxa de conversão (α).....	80
Figura 46 - Reação esquemática de Broido-Shafizadeh para a pirólise da celulose.	81

Figura 47 - Representações de $\log\beta$ versus $(1000/T)$ para obtenção da energia de ativação do processo de decomposição térmica para (A)NCM _{10TOT} , (B)NCM _{10PPT} e (C)NCM _{10SOB}	82
Figura 48 - Representações de $\log\beta$ versus $(1000/T)$ para obtenção da energia de ativação do processo de decomposição térmica para (A)NCM _{40TOT} , (B)NCM _{40PPT} e (C)NCM _{40SOB}	84
Figura 49 - Energia de ativação em função da taxa de conversão(α) para as amostras de NCM _{10,20,30,40TOT} , NCM _{10,20,30,40PPT} e NCM _{10,20,30,40SOB}	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grau de polimerização (GP) de vários materiais celulósicos.....	10
Tabela 2 – Índice de Cristalinidade (I_{Cr}) de alguns materiais celulósicos.....	14
Tabela 3 - Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) dos NC de celulose bacteriana comparado com a quantidade de mols de sulfato (nSO_4^{2-}) introduzidos após a hidrólise.	
.....	26
Tabela 4 - Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise ácida: comprimento (L), diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D).	27
Tabela 5 – Ângulos de difração de celulose I, II, III e IV planos cristalinos 2θ ($^{\circ}$).	33
Tabela 6 - Principais constituintes do CM e do CMP. Os resultados são relativos à massa de amostra seca e estão expressos como % média \pm desvio padrão.	61
Tabela 7 - Rendimento e índice de cristalinidade (I_{Cr}) para diferentes amostras de NCM.	63
Tabela 8 - Quantidade de enxofre das amostras de NCM obtidas por análise elementar.	69
Tabela 9 - Comprimento, diâmetro e razão de aspecto para amostras de NCM_{TOT} , NCM_{PPT} and NCM_{SOB}	72
Tabela 10 - Temperatura inicial do evento (T_{Onset}), temperatura da taxa máxima de perda de massa (T_{Max}), resíduos carbonizados (RC) obtidas das curvas de TGA para CMP e amostras de NCM.	77
Tabela 11 - Grau de polimerização, GP para as amostras de NCMs obtidos nos diferentes tipos de processamento e diferentes tempos de hidrólise.	89
Tabela 12 - Valores da ordem de reação (n), da energia de ativação e do fator pré-exponencial, calculados através do método de Kissinger.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- A** – fator pré-exponencial
- AFM** – microscopia de força atômica
- β** – taxa de aquecimento
- CM** – capim mombaça
- CMP** – capim mombaça purificado
- Cuam** – hidróxido de cupramônio
- Cuen** – cuproetilenodiamina
- CB** – casca de soja bruta
- CT** – casca de soja tratada
- D** – diâmetro
- DRX** – difratogramas de raios-X
- DMTA** – análise térmica-dinâmico-mecânica
- E_a** – Energia de ativação
- FTIR** – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- GP** – grau de polimerização
- I_{Cr}** – índice de cristalinidade
- L** – comprimento
- L/D** – Razão de apescto
- n** – Ordem de reação
- NC** – nanocristais de celulose
- NCM** – nanocristais de celulose de capim mombaça
- NCM_{TOT}** – nanocristais de celulose de capim mombaça total
- NCM_{PPT}** – nanocristais de celulose de capim mombaça precipitado
- NCM_{SOB}** – nanocristais de celulose de capim mombaça sobrenadante
- NCM_{10TOT}** – nanocristais de celulose de capim mombaça total obtidos com 10 minutos de hidrólise
- NCM_{10PPT}** – nanocristais de celulose de capim mombaça precipitado obtidos com 10 minutos de hidrólise
- NCM_{10SOB}** – nanocristais de celulose de capim mombaça sobrenadante obtidos com 10 minutos de hidrólise
- NCM_{20TOT}** – nanocristais de celulose de capim mombaça total obtidos com 20 minutos de hidrólise

NCM_{20PPT} – nanocristais de celulose de capim mombaça precipitado obtidos com 20 minutos de hidrólise

NCM_{20SOB} – nanocristais de celulose de capim mombaça sobrenadante obtidos com 20 minutos de hidrólise

NCM_{30TOT} – nanocristais de celulose de capim mombaça total obtidos com 30 minutos de hidrólise

NCM_{30PPT} – nanocristais de celulose de capim mombaça precipitado obtidos com 30 minutos de hidrólise

NCM_{30SOB} – nanocristais de celulose de capim mombaça sobrenadante obtidos com 30 minutos de hidrólise

NCM_{40TOT} – nanocristais de celulose de capim mombaça total obtidos com 40 minutos de hidrólise

NCM_{40PPT} – nanocristais de celulose de capim mombaça precipitado obtidos com 40 minutos de hidrólise

NCM_{40SOB} – nanocristais de celulose de capim mombaça sobrenadante obtidos com 40 minutos de hidrólise

NCC₃₀ – nanocristal de celulose de casca de soja após 30 min de hidrólise

NCC₄₀ – nanocristal de celulose de casca de soja após 40 min de hidrólise

NCSM₃₀ – nanocristais de celulose de sabugo de milho após 30min de hidrólise

NCSM₆₀ – nanocristais de celulose de sabugo de milho após 60min de hidrólise

NCSM₉₀ – nanocristais de celulose de sabugo de milho após 90min de hidrólise

TGA – Análise Termogravimétrica

t – tempo

T – temperatura

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

η_{sp} – viscosidade específica

η_{rel} – viscosidade relativa

η_{int} – viscosidade intrínseca

PK – polpa kraft de eucalipto

RC – Resíduos carbonizados

SM – sabugo de milho

SMP – sabugo de milho purificado

u.a. – unidades arbitrárias

α – taxa de converção

TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O DOUTORAMENTO

Publicações em revistas científicas:

- 1.** Martins, D. F., de Souza, A. B., Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., & Pasquini, D. (2015). The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*). *Industrial Crops and Products*, 65, 496-505.
- 2.** Henrique, M. A., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Gurgel, L. V. A., da Silva Barud, H., & Pasquini, D. (2015). 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*, 76, 128-140.
- 3.** dos Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714.

Trabalhos apresentados em congressos:

- 1.** Henrique, M. A., Souza, A. B., Martins, D. F., Pasquini, D. Estudo da influência do processo de hidrólise de capim mombaça na produção de nanocristais de celulose e na sua estrutura. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis - SC.**
- 2.** Henrique, M. A., Souza, A. B., Martins, D. F., Pasquini, D. Extração e Caracterização de Nanocristais de Celulose a partir das Fibras do Capim Mombaça. In: **52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife - PE.**
- 3.** Martins, D. F., Vieira, J. G., Pasquini, D. Extração e Caracterização de Whiskers a partir das Fibras de Celulose do Capim Mombaça. **Ano Internacional da Química, 2012, Uberlândia - MG.**
- 4.** Souza, A. B., Martins, D. F., Pasquini, D. Estudo da Acetilação de Nanocristais de Celulose Obtidos a partir de Capim Mombaça. **XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto – MG.**
- 5.** Martins, D. F., Pasquini, D., Vieira, J. G. Extração e Caracterização de Whiskers a partir das Fibras de Celulose do Capim Mombaça. **11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão - SP.**

RESUMO

Diante do aumento dos problemas ambientais nas últimas décadas, surgiu um grande interesse no desenvolvimento de materiais que sejam menos nocivos ao meio ambiente, proveniente de fontes renováveis e potencialmente biodegradáveis. Materiais baseados em nanocristais de celulose (NC) têm sido amplamente explorados por exibir propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores em relação ao polímero puro ou compósitos convencionais, e adicionalmente oferecem benefícios ambientais. Neste trabalho, NC obtidos a partir da hidrólise da celulose do Capim Mombaça, com ácido sulfúrico 11,22 mol/L, com diferentes estruturas polimórficas, foram preparados a partir da adição de água através de dois procedimentos: i) isolamento dos NC (NCM_{TOT}), por diluição do meio reacional com água a 5°C e separação por centrifugação e ii) centrifugação direta das suspensões de NC, obtendo-se duas frações: o precipitado (PPT) e sobrenadante (SOB) que foram diluídas em água a 5°C, e separadas novamente por centrifugação, isolando os NC que foram chamados de NCM_{PPT} (fração separada do sobranadante como precipitado) e NCM_{SOB} (fração regenerada ou precipitada a partir do sobrenadante). As amostras de NC resultantes destes processos foram caracterizadas por Difração de raios-X, Microscopia de Força Atômica, Viscosimetria e Análise Termogravimétrica. Os resultados obtidos mostraram que os procedimentos adotados para o isolamento dos NC durante o processo de hidrólise influenciaram nas dimensões e no aspecto físico dos nanocristais e no tipo de estrutura cristalina da celulose (celulose tipo I ou celulose tipo II). Foi possível concluir que as alterações da estabilidade térmica dos NC estão associadas ao polimorfo de celulose predominante, e não tão somente a presença de grupos sulfato sobre a superfície dos nanocristais como é amplamente difundido na literatura. Além disso, as modificações do processo de hidrólise permitiram através do estudo de decomposição térmica distinguir a morfologia dos nanocristais a partir das mudanças nos valores de energia de ativação e fazer previsões quanto à homogeneidade dos NC produzidos.

Palavras-chave: Nanocristais de celulose, capim mombaça, hidrólise ácida, polimorfos de celulose, estabilidade térmica.

ABSTRACT

Given the increasing environmental problems in recent decades, there was a great interest in developing materials that are less harmful to the environment, from renewable and biodegradable sources potentially. Materials based on cellulose nanocrystals (NC) have been widely explored to display thermal properties, mechanical and barrier higher compared to pure polymer or conventional composites, and additionally provide environmental benefits. In this work, NC obtained from the hydrolysis of cellulose Capim Mombaça, with sulfuric acid 11,22M, with different polymorphic structures, were prepared from the addition of water using two procedures: i) isolating the NC(NCM_{TOT}) by diluting the reaction system with water at 5°C and separated by centrifugation and ii) direct centrifugation of NC suspensions to give two fractions: the precipitate (PPT) and supernatant (SOB) were diluted in water at 5°C, and separated again by centrifugation, isolating the NC were called NCM_{PPT} (separated fraction the supernatant as precipitate) and NCM_{SOB} (fraction regenerated or precipitated from the supernatant). The samples NC resulting these processes were characterized by X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, Viscometry and Thermogravimetric Analysis. The results showed that the procedures adopted for the isolation of NC influenced the size and the physical aspect of the nanocrystals and the type of crystalline cellulose structure (cellulose type I or cellulose type II). It was concluded that changes in the NC thermal stability are associated with the predominant cellulose polymorph, and not merely the presence of sulfate groups on the surface of the nanocrystals as is widespread in literature. In addition, modifications of the hydrolysis process allowed through the thermal decomposition study distinguish the morphology of the nanocrystals from the changes in the activation energy values and make predictions as to the homogeneity of the produced NC.

Keywords: cellulose nanocrystals, Capim Mombaça, acid hydrolysis, cellulose polymorphs, thermal stability

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos esforços têm sido direcionados para obtenção e uso de nanocristais obtidos a partir de celulose para reforço em matrizes poliméricas, uma vez que estes oferecem uma combinação de propriedades físicas desejáveis e benefícios ambientais (Habibi et al, 2010;.Peng et al, 2011). A incorporação destes nanocristais de celulose (NC) como reforço em matrizes poliméricas visa à produção de nanocompósitos e estes, por sua vez, apresentam geralmente melhorias significativas em suas propriedades mecânicas, de barreira e térmicas quando comparados com o polímero puro ou compósitos convencionais (Azeredo et al., 2009).

As principais características conferidas aos NC que levam ao grande uso como agentes de reforço em matrizes poliméricas são atribuídas a sua grande área superficial específica, estimada em várias centenas de $m^2 g^{-1}$, o seu elevado módulo de elasticidade (da ordem de 150 GPa), a sua elevada razão de aspecto, e a sua capacidade para agir como um reforço significativo em baixos níveis de carga adicionado.

Outras vantagens atraentes dos NC são a sua baixa densidade, (cerca de 1,59 g cm^{-3}) (O'Sullivan, 1997), a natureza não abrasiva, a não-toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (Azizi et al., 2005; Samir et al., 2005). Além disso, os NC provêm de fontes naturais renováveis, que são muito abundantes e, portanto, de baixo custo, de modo que não é necessário sintetizá-los. Devido às dimensões nanométricas do NC é possível produzir nanocompósitos com excelente transmissão da luz visível. Ainda, estes NC podem ser modificados quimicamente, pois sua estrutura apresenta uma superfície rica em grupos OH que facilitam a enxertia de espécies químicas (Peng et al, 2011; Moon et al, 2011; Fortunati et al, 2012; Flauzino Neto et al, 2012; Silvério et al, 2013; Brinchi et al, 2013; Domingues et al, 2014).

Entre os vários métodos de preparação de NC, a hidrólise ácida é o mais conhecido e amplamente utilizado. Este processo baseia-se no fato das regiões cristalinas serem pouco acessíveis à hidrólise ácida, nas condições utilizadas para as extrações (Peng et al., 2011). A morfologia e propriedades dos NC influenciam no seu desempenho como agente de reforço. Além disso, a morfologia e as propriedades dos NC dependem da fonte da celulose e do processo de extração. Assim, o desenvolvimento de NC a partir de diferentes fontes de celulose é relevante e, da mesma

forma, a escolha das condições de hidrólise é muito importante (Flauzino Neto et al., 2012).

Um dos aspectos que influencia nas propriedades dos NC produzidos é o tipo de ácido empregado em sua extração. Uma das propriedades marcantes é a estabilidade de suspensões coloidais dos NC devido à presença de cargas sobre a superfície das nano partículas (Angellier et al., 2004). NC obtidos a partir da hidrólise com o ácido sulfúrico apresentam elevada estabilidade coloidal, resultante da presença de cargas negativas que surgem devido à inserção dos grupos sulfato na superfície dos NC (Beck-Candanedo et al., 2005). Esta estabilidade não é alcançada quando a hidrólise é realizada com ácido clorídrico ou ácido nítrico, devido à ausência de uma força de repulsão eletrostática entre as partículas, resultando numa suspensão coloidal instável (Araki, 1998). Desta forma, o ácido sulfúrico se tornou o ácido mais empregado na hidrólise da celulose para a preparação dos NC, uma vez que, garante a estabilidade coloidal das suspensões produzidas, um passo importante na dispersão destes em matrizes solúveis em água.

Apesar do ganho em estabilidade coloidal, vários autores (Roman e Winter, 2004; Dos Santos et al, 2013; Silvério et al, 2013; Henrique et al., 2013) observaram que NC produzidos por hidrólise com ácido sulfúrico apresentavam menor estabilidade térmica que aqueles produzidos por hidrólise com ácido clorídrico. Na avaliação das curvas termogravimétricas foi observado um processo a baixa temperatura que foi atribuído à degradação das regiões amorfas sulfatadas e altamente acessíveis. Neste sentido, a presença dos grupos sulfatos ácidos diminuem a estabilidade térmica da celulose como resultado de uma reação de desidratação (Roman e Winter, 2004).

A discussão a respeito da estabilidade térmica das amostras de NC obtidas a partir da hidrólise com ácido sulfúrico foi bem aceita na literatura, entretanto, outros fatores podem ter influência nas propriedades dos NC, inclusive, na redução da estabilidade térmica dos NC tais como tempo de hidrólise, concentração da solução ácida, temperatura do processo de hidrólise, entre outros. Um dos fatores, pouco discutido entre os pesquisadores é a etapa de interrompimento da hidrólise e a recuperação dos NC. Alguns pesquisadores (Belbekhouche et al., 2008; Teixeira et al., 2011; Flauzino Neto et al., 2012; Rosa et al., 2012; Dos Santos et al., 2013;. Silvério et al., 2013; Henrique et al., 2013; Haafiz et al., 2014), adicionam água diretamente na dispersão ácida após o tempo de hidrólise, a fim de interromper o processo antes da etapa de separação dos NC por centrifugação e diálise. Um procedimento diferente foi realizado por Samir et al., 2004; Habibi et al., 2007; Siqueira et al., 2013 e Cao et al.,

2013 onde após a finalização do tempo de hidrólise, a amostra foi centrifugada e o processo de diálise foi realizado.

Estes dois procedimentos podem levar a produção de amostras com diferentes características, uma vez que, parte da celulose pode ter sido dissolvida em ácido sulfúrico durante o processo de hidrólise e a adição de água leva a reprecipitação desta fração de celulose. Em elevadas concentrações, próximas às empregadas na extração dos NC, o ácido sulfúrico é solvente para a celulose (Jayme e Lang, 1963 e Xiang et al., 2003). Neste caso, a adição de água ao final da hidrólise, pode resultar na reprecipitação ou regeneração da celulose, levando a formação de uma amostra com diferentes tipos de NC.

A avaliação destas duas condições de obtenção dos NC pode oferecer uma explicação para as propriedades dos NC quanto ao padrão dos difratogramas de raios-X que apresentam em alguns casos uma estrutura entre Celulose I e Celulose II e quanto à estabilidade térmica das amostras e sua relação com a porcentagem de grupos sulfatos.

Neste sentido, a hipótese a ser explorada neste trabalho é que a adição de água para interromper o processo de hidrólise, induz a re-precipitação da celulose solubilizada na suspensão ácida com a formação de nanopartículas de celulose regenerada que apresenta predominantemente estrutura cristalina de celulose II. Esta fração de celulose é responsável pela mudança dos padrões de raios-X e pela diminuição da estabilidade térmica da amostra, não sendo apenas a presença dos grupos sulfato responsáveis por tal resultado como reportado por Roman e Winter, (2004) e Araki et al. (1998).

Diante do exposto, este trabalho visa à obtenção de NC a partir da celulose extraída do Capim Mombaça (*Panicum maximum*) através da hidrólise com ácido sulfúrico, a partir de dois procedimentos para recuperação dos NC: i) adição de água a suspensão ácida e recuperação dos nanocristais após centrifugação e diálise e ii) centrifugação e diálise direta da solução ácida para recuperação dos NC (separação em duas frações: 1) NC originalmente produzidos (precipitado) e 2) NC produzidos a partir da adição de água ao sobrenadante (regeneração da celulose)). O papel da adição de água na produção de NC com diferentes estruturas polimórficas será avaliado através da caracterização dos NC por difração de raios-X, Microscopia de força atômica e análise termogravimétrica visando confirmar a hipótese inicial deste trabalho e elucidar o mecanismo de formação dos NC.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi produzir nanocristais de celulose, a partir da celulose obtida de folhas de capim Mombaça, com diferentes estruturas polimórficas obtidas a partir da adição de água para interrupção da hidrólise durante a extração dos Nanocristais de celulose. Além disto, este trabalho teve como finalidade avaliar a influência do polimorfismo destes NC nas propriedades morfológicas e térmicas, oferecendo um modelo cinético para a decomposição térmica dos NC associado as suas diferenças.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Avaliar o capim mombaça enquanto matéria-prima para a produção de NC, através de modificações na metodologia de obtenção destes NC, a fim de investigar a presença de estruturas de celulose tipo I e II;
- Avaliar a influência da adição de água na etapa de interrupção da hidrólise, o que leva a obtenção de diferentes estruturas cristalinas (celulose tipo I e II) e, assim, estudar a degradação térmica destes NCM, relacionando-a com as diferentes estruturas polimórficas;
- Empregar diferentes técnicas para caracterizar as fibras de celulose e os nanocristais de celulose tipo I e II resultantes, de modo a comparar a sua composição química, o índice de cristalinidade, estabilidade térmica e morfologia (forma e tamanho) das diferentes estruturas.
- Verificar o comportamento das diferentes estruturas, celulose tipo I e II, através dos parâmetros cinéticos por decomposição térmica dos nanocristais de celulose através de análise termogravimétrica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA E REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Capim Mombaça (*Panicum maximum*)

As áreas de pastagem se configuram na maior cultura agrícola do Brasil, ocupando mais de 172 milhões de hectares, aproximadamente 20% da área agriculturável do nosso território (IBGE, 2007). Assim, o pasto é o alimento quase que exclusivo de um rebanho bovino de aproximadamente 180 milhões de cabeças, tendo em vista as estimativas de que 97% dos animais abatidos são alimentados somente com pastagens (IBGE, 2007).

O capim mombaça (CM) é um cultivar de *Panicum maximum Jacq* nativa da África. É uma das mais importantes representantes de plantas forrageiras para a alimentação de bovinos nas regiões de clima tropical e subtropical (Souza, 1999). O CM foi lançado pela EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Gado de Corte (CNPGC), de Campo Grande, MS, no ano de 1993. Esse é originário da África, coletado próximo a Korongue, na Tanzânia, em 1967. Trata-se de uma planta de crescimento cespitoso atingindo cerca de 1,65 m de altura quando em crescimento livre. As folhas são quebradiças, longas, com largura média de 3,0 cm e sem cerosidade. As lâminas apresentam poucos pêlos duros e curtos, principalmente na face superior. Os colmos são levemente arroxeados e a inflorescência do tipo panícula longa, com ramificações secundárias longas apenas na base (Savidam et al., 1990).

É uma planta de alta produtividade, podendo atingir cerca de 33 ton/ha/ano de massa foliar seca. Pode-se estimar que esta espécie já tenha ocupado área superior a seis milhões de hectares no Brasil, e atualmente ocupa, provavelmente, uma área menor, devido a problemas de manejo e de fertilidade do solo que prejudicam sua produção. É certo, porém, que a espécie continua tendo grande importância, especialmente para a pecuária de corte (Jank, 1994).

Logo, devido a sua abundância e pronta disponibilidade, o uso da forrageira capim mombaça como matéria-prima na produção de novos materiais de alta performance, torna-se uma opção viável para a redução da dependência de produtos petroquímicos no Brasil. Para tanto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas com a finalidade de transformar esta cultura agrícola em novos produtos. Considerando isso, fica claro que a fabricação de novos materiais a partir de uma biomassa vegetal pode proporcionar benefícios tecnológicos, econômicos e ambientais ao país.

A Figura 1 a seguir apresenta a pastagem de capim mombaça de onde foram retiradas as folhas utilizadas neste estudo.

Figura 1 - Pastagem de capim mombaça de onde foram retiradas as folhas utilizadas para este estudo que estão localizadas na Fazenda São Mateus, município de Comendador Gomes, Minas Gerais, Brasil, com posição geográfica de 19°45'33" em latitude sul e 49°10'33" de longitude oeste.



Fonte: do próprio autor.

3.2. Constituição das Fibras vegetais

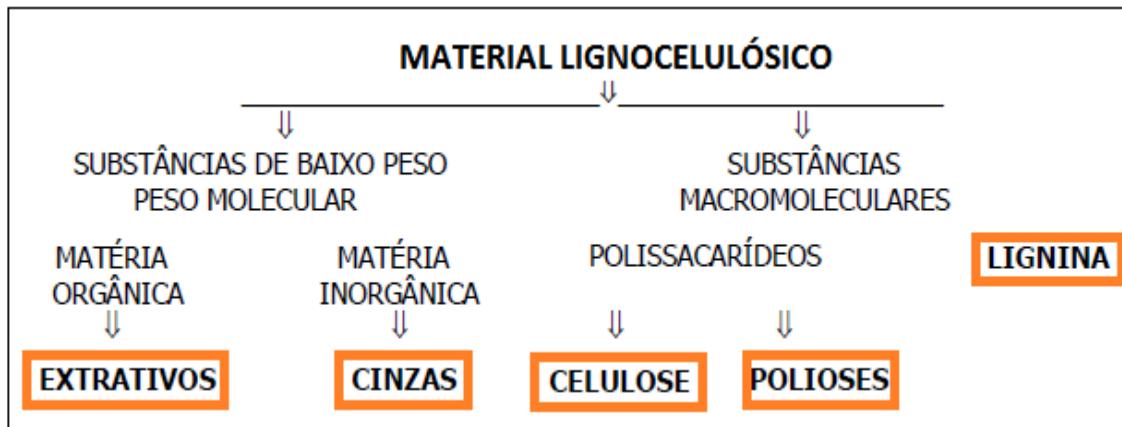
Um exemplo de sistemas complexos desenvolvidos pela natureza são as fibras vegetais. Seja pelas aplicações industriais ou por suas funções no universo biológico, elas são materiais biodegradáveis de uso como agente de reforço de maior importância nos dias de hoje.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemiceluloses (ou polioses) e lignina. Compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros também são componentes encontrados nas fibras (Silva et al., 2009). Logo, considera-se que os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente de celulose, polioses, lignina, extractivos e substâncias minerais (cinzas), conforme pode ser visualizado no esquema da Figura 2. A proporção destes constituintes depende das condições utilizadas para se obter a fibra, do tempo de maturação e da origem botânica (Moreira, 2010).

As fibras vegetais, devido à sua estrutura única, têm sido consideradas como compósitos de ocorrência natural, uma vez que as fibrilas de celulose são mantidas

coesas por uma matriz constituída de hemicelulose e lignina. As fibrilas de celulose têm como função promover resistência e estabilidade estrutural à parede celular das fibras, enquanto que a matriz (lignina e hemicelulose) age como barreira natural à degradação microbiana e serve como proteção mecânica. (John e Thomas, 2008; Silva et al., 2009).

Figura 2 - Esquema da constituição básica dos materiais lignocelulósicos.



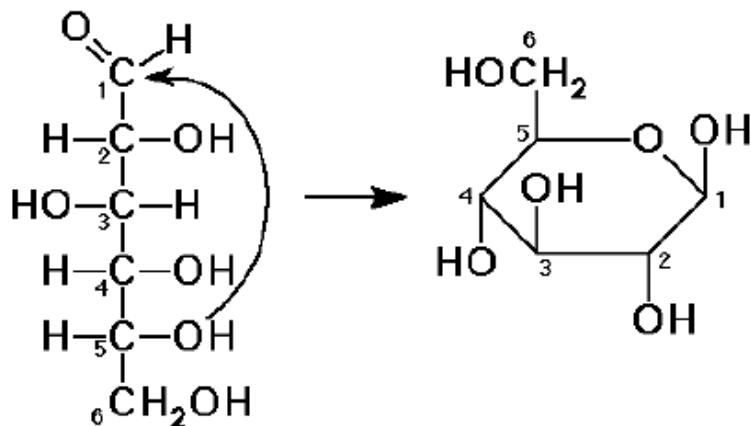
Fonte: Moreira, 2010.

Neste trabalho, foram produzidos nanocristais de celulose a partir da celulose extraída do CM. Desta forma, a importância deste componente dos materiais lignocelulósicos, sua estrutura e propriedades são discutidas em maiores detalhes.

3.2.1. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, considera-se que 50 bilhões de toneladas desse polissacarídeo são biosintetizadas pela natureza anualmente (Silva et al., 2009). É o constituinte predominante em quase todas as fibras vegetais, sendo este polímero formado por várias unidades de β -D-glucose (Figura 3) ligadas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas, produzindo cadeias altamente lineares e com alta massa molar sendo o grau de polimerização (GP) de até 15000.

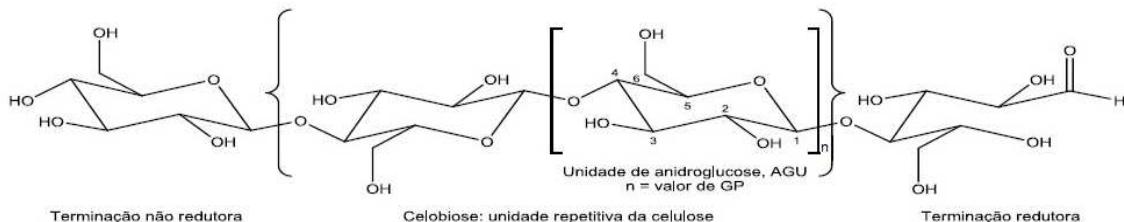
Figura 3 - Estrutura da D-Glucose.



Fonte: Klem et al., 2005.

A rotação de 180° do plano das unidades alternadas da glucose resulta na ligação β , essa ligação glicosídica é do tipo 1,4. Duas unidades de anéis glicosídicos invertidos entre si, com um ângulo de 180° em relação a um mesmo plano, formam uma unidade de celulose denominada celobiose, Figura 4 (Klem et al., 2005).

Figura 4 - Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.

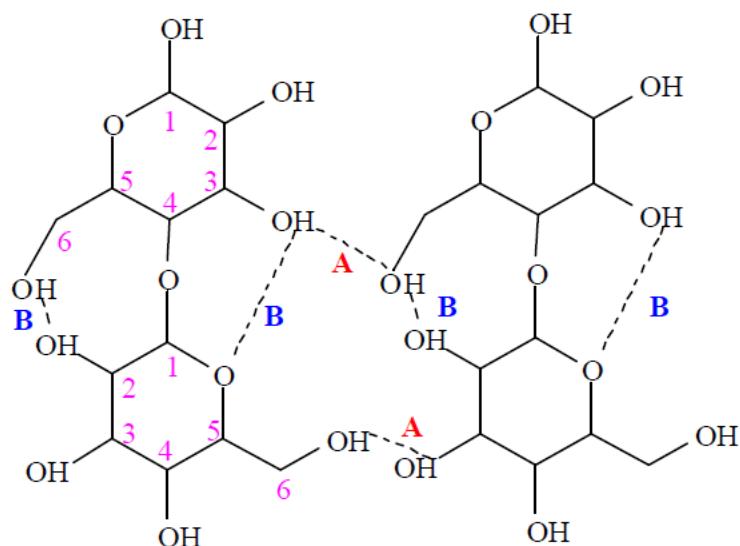


Fonte: Klem et al., 2005.

A *D*-glucose adota a conformação de cadeira, que é a conformação de menor energia livre da molécula. Por causa disso, os átomos de hidrogênio estão posicionados perpendicularmente ao plano formado pelos quatro átomos de carbono centrais (posição axial), enquanto que na posição equatorial estão posicionados os grupos hidroxila. Cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, que estão ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Conforme a disponibilidade destes grupos hidroxilas, a

celulose tende a formar ligações de hidrogênio que são extremamente importantes para suas características químicas e físicas. Essas ligações podem ser de dois tipos: intermoleculares e intramoleculares (Figura 5). As ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Já as ligações intramoleculares são ligações que conferem rigidez e ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia. A celulose apresenta estrutura semicristalina, e é um polímero altamente hidrofílico, sem contudo, ser solúvel em água (D'Almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Klem et al., 2005; de Almeida, 2009; de Mesquita, 2012).

Figura 5 - Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.



Fonte: de Almeida, 2009.

O tamanho molecular da celulose pode ser definido pela média do seu grau de polimerização. Os valores do grau de polimerização de amostras de celulose amplamente diferentes são dependentes da origem e do pré-tratamento do material. Os valores de grau de polimerização de vários tipos de celulose nativa e regenerada são apresentados na Tabela 1.

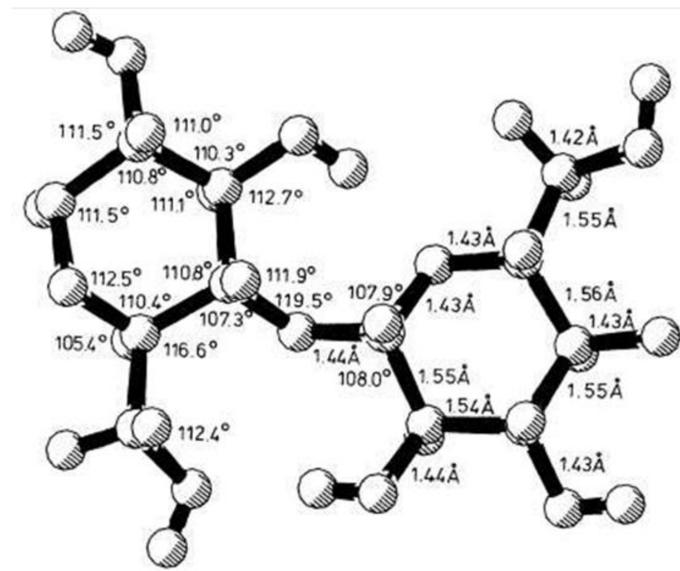
Tabela 1 - Grau de polimerização (GP) de vários materiais celulósicos.

Material	Faixa de GP
Algodão nativo	Até 12000
Línter de algodão limpo e branqueado	800 - 1800
Polpa de madeira (polpa de dissolução)	600 - 1200
Polpa de sulfito branqueada (abeto)	1255
Polpa química (FAIA)	715
Filamentos de celulose e fibras	250 - 500
Pós de celulose (preparados por hidrólise parcial ou desintegração mecânica)	100 - 200

Fonte: Nehls et al., 1994.

A celulose isolada de várias fontes nativas é sempre polidispersa, isto é, consiste de uma mistura de macromoléculas com tamanhos de cadeia diferindo amplamente. A determinação do grau de polimerização é usualmente realizada por viscosimetria após dissolução da amostra em solventes aquosos complexantes, como hidróxido de cupramônio (Cuam) ou cuproetilenodiamina (Cuen). Como é bem descrito em química macromolecular, além do grau de polimerização, como um valor médio, a distribuição do tamanho de cadeia é relevante para a descrição da estrutura e das reações químicas. A distribuição do tamanho da cadeia de celulose pode ser显著mente influenciada pelo procedimento aplicado no processo de isolamento e pré-tratamento da celulose (Klemm et al., 1998).

Figura 6 - Representação esquemática dos dados estruturais da cadeia de celulose.

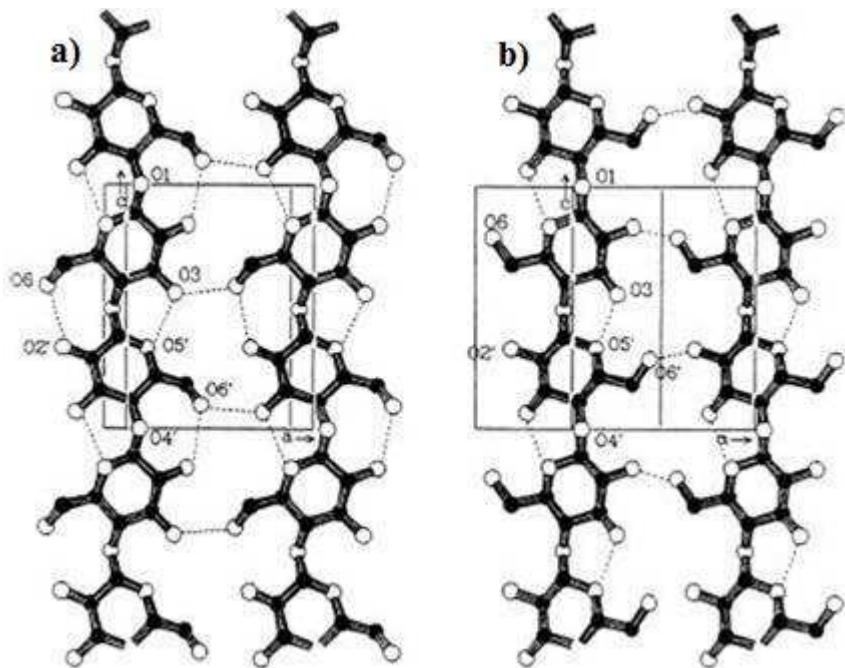


Fonte: Klemm et al., 1998.

A conformação do C-6, grupo hidroximetíleno (-CH₂OH), é assumida hoje como sendo t-g, trans-gauche, para celulose I, enquanto para celulose II uma conformação g-t, gauche-trans, assim como uma conformação mista de g-t e t-g é discutida (Klemm et al., 1998).

A presença de ligações de hidrogênio intramoleculares é de alta relevância com relação à conformação da cadeia simples. A existência de ligações de hidrogênio entre o oxigênio O-3-H e o O-5', e entre o O-2-H e o O-6' em celulose cristalina nativa pode ser verificada através de dados de ressonância magnética nuclear e infravermelho. Essas ligações de hidrogênio, esquematicamente descritas na Figura 7, são responsáveis pela rigidez considerável da cadeia de celulose e estabilizam a conformação em dupla hélice da celulose cristalina (Gardner e Blackwell, 1974; Kolpak e Blackwell, 1976; Zugenmaier, 1989).

Figura 7 - Padrões mais prováveis de ligação de hidrogênio de polimorfoss de celulose. a) Celulose I e b) celulose II.



Fonte: Klemm et al., 1998.

3.2.1.1. A estrutura supramolecular

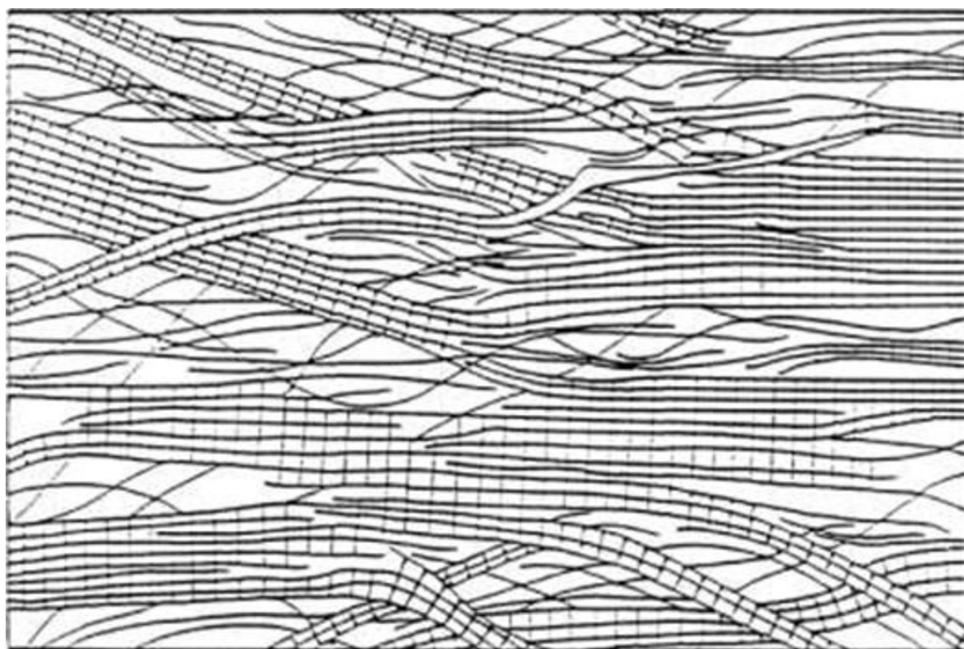
As cadeias de celulose possuem uma forte tendência para agregarem-se em entidades estruturais altamente ordenadas devido a sua constituição química e sua conformação espacial.

A base molecular dessa tendência para formar estruturas ordenadas é uma rede estendida de ligações de hidrogênio que consiste das ligações intramoleculares mencionadas, como também das ligações intermoleculares como pode ser bem visualizado na Figura 5. Dentre as ligações de hidrogênio intermoleculares, a ligação entre O-6-H e O-3 de outra cadeia (O-3'') é geralmente considerada como a mais importante para celulose I do ponto de vista químico. As ligações de hidrogênio intermoleculares são o fator predominantemente responsável pela coesão intercadeias. Essa coesão intercadeias é favorecida pela alta regularidade espacial dos sítios formadores da ligação de hidrogênio e pelo envolvimento dos três grupos hidroxila na rede de ligação de hidrogênio. Essa coesão intercadeias também é de extrema relevância em todas as reações heterogêneas de celulose (Klemm et al., 1998).

Como mencionado acima, a organização das macromoléculas em uma fibra de celulose não é uniforme ao longo de toda a estrutura, e é assumido que existem regiões

de baixa ordem como também regiões altamente cristalinas e organizadas. Através de evidências experimentais disponíveis hoje é possível interpretar adequadamente a estrutura supramolecular da celulose considerando um modelo de duas fases e, assumindo regiões de baixa ordem, ou amorfas, e regiões altamente ordenadas, ditas cristalinas, e negligenciar a pequena quantidade de matéria com um estado de ordem intermediário (Hearle, 1958; Klemm et al., 1998).

Figura 8 - Modelo fibrilar de franjas da estrutura supramolecular da celulose.



Fonte: Hearle, 1958.

A quantidade relativa de polímero contendo regiões altamente ordenadas é chamada de índice de cristalinidade (I_{Cr}), e é usualmente calculada através do padrão de difração de raios-X (Driemeier e Calligaris, 2010). O índice de cristalinidade de diferentes amostras de celulose cobre uma ampla faixa e depende da origem e pré-tratamento da amostra, o que pode ser visualizado através da Tabela 2.

Tabela 2 – Índice de Cristalinidade (I_{Cr}) de alguns materiais celulósicos.

Amostra	Comentário	$I_{Cr} (%)$
Línter de algodão (limpo e branqueado)	Amostras de várias origens	56 - 63
Polpa de dissolução de sulfito	Amostras de várias origens	50 - 56
Polpa sulfato	Pré-hidrolisada	46
Rayon viscose	Amostras de várias origens	27 - 40
Filme de celulose regenerada	Amostras de várias origens	40 - 45

Em muitas situações é importante quantificar o conteúdo de celulose I em um material, separando analiticamente celulose I de outras matérias, incluindo a celulose amorfa. Apesar da grande importância da celulose I, a separação analítica é feita ainda qualitativamente através do índice de cristalinidade, I_{Cr} , ao invés de quantitativamente através de cristalinidade baseada em massa. Consequentemente, as tecnologias chaves como conversão enzimática de materiais lignocelulósicos e os fenômenos naturais como, por exemplo, interações entre água e celulose estão ainda compreendidos dentro do paradigma I_{Cr} . Vários estudos têm comparado valores de I_{Cr} determinados por difração e métodos espectroscópicos. De acordo com Driemeier e Calligaris (2010) um estudo comparou cinco métodos geralmente aceitos e os valores de I_{Cr} relatados ficaram entre 57 e 92% para a mesma amostra comercial de celulose microcristalina (Avicel PH-101), o qual ilustra o intervalo de variabilidade induzido pelo método (Driemeier e Calligaris, 2010).

De acordo com Driemeier e Calligaris (2010) as razões para a falta de acurácia nos métodos de determinação de cristalinidade para celulose I são várias: a primeira razão delas é que o tamanho típico do cristal (<10 nm de diâmetro em fibras de origem vegetal) gera picos de Bragg amplos em difração de raios-X. Em adição, os materiais contendo celulose são raramente puros, contendo hemiceluloses, umidade, minerais e outros compostos também estão comumente presentes. Por último, mas não menos importante, a orientação cristalina preferencial deste requer um esforço adicional na parte experimental e também análise dos dados (Driemeier e Calligaris, 2010).

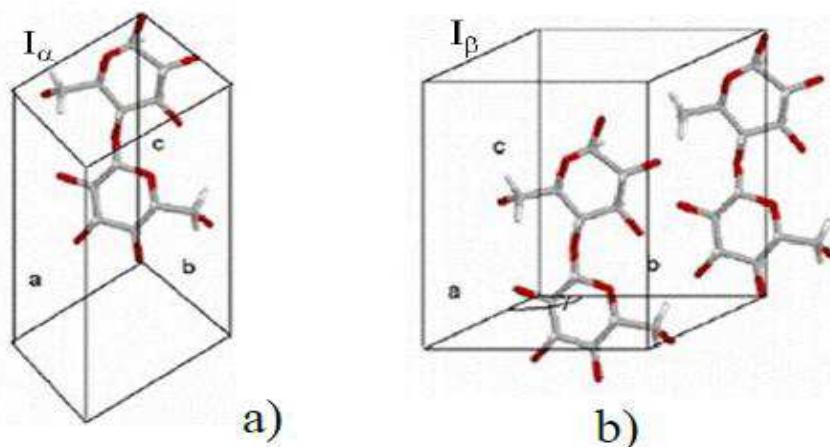
3.2.1.2. Polimorfos da Celulose

Em cristalografia, nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos) para formar o

volume total do cristal, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. A cela unitária tem dimensões bem definidas. No caso da celulose existem mais de uma forma polimórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária. Seis polimorfos de celulose, tipo I (celulose nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I, e IV_{II}, foram identificados.

Acreditou-se por muito tempo que a celulose nativa era a única estrutura, chamada celulose I. Em 1989, contudo, Atalla e VanderHart mostraram através de estudos de ressonância magnética nuclear de carbono 13, em estado sólido, que as celuloses nativas apresentam duas formas cristalinas distintas, I_α e I_β. O polimorfo I_α possui uma estrutura cristalina triclinica (parâmetros de cela: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,40 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,1^\circ$, $\beta = 114,8^\circ$ e $\gamma = 80,37^\circ$) contendo somente uma cadeia por cela unitária (Figura 9a), sendo a estrutura dominante em celulose proveniente de algas e bactérias. Já a forma I_β (Figura 9b), possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de cela: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$) com duas cadeias de celulose por cela unitária. Esta estrutura é dominante em plantas (polimorfo I_β é o termodinamicamente mais estável). De fato, as duas estruturas coexistem em proporções que variam com a fonte (de Mesquita, 2012; Klemm et al., 2005; Moon et al., 2011). Celuloses bacterianas e celuloses de parede celular de algumas algas são predominantemente do tipo I_α, enquanto em algodão, madeira, fibras de rami e celulose a partir de tunicados são em geral do tipo I_β (Nishiyama et al., 2002). A celulose I_α é considerada termodinamicamente menos estável do que a celulose I_β porque ela pode ser convertida irreversivelmente para celulose I_β pelo tratamento hidrotérmico (Nishiyama et al., 2002) ou pelo tratamento com vários solventes (Wada et al., 2004).

Figura 9 - Estruturas cristalinas das celuloses nativas. A celulose I_α apresenta uma estrutura cristalina triclinica (a) enquanto a celulose I_β monoclinica (b).

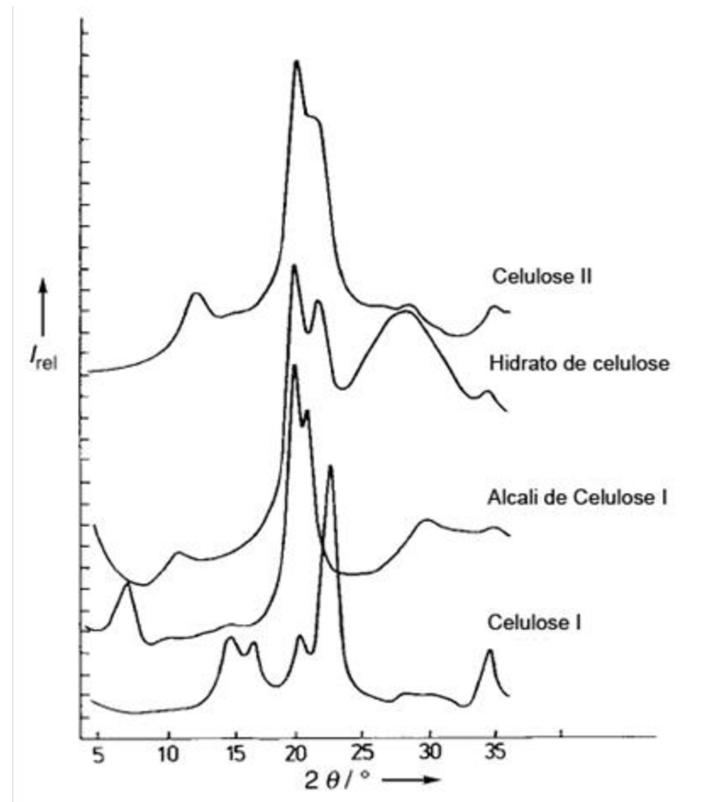


Fonte: Moon et al., 2011.

O tratamento de materiais de celulose nativa (celulose I) para formar fibras bem orientadas, invariavelmente, conduz a outra forma polimórfica da celulose, a celulose II. Dois processos diferentes são conhecidos: a regeneração e a mercerização. No processo de regeneração é feita uma solução isotrópica de celulose na forma de um derivado, que é então extrudada através de um orifício giratório após recristalização da celulose durante a coagulação (Kroon-Batenburg et al., 1986). No processo de mercerização a celulose é tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em condições específicas, e dependendo da concentração da solução de NaOH, da temperatura e da agitação mecânica, é possível converter a celulose I em várias formas álcali cristalinas, cada uma com diferente estrutura cristalina e conteúdo de NaOH e água diferentes (Klemm et al., 2005). Todas as formas serão então convertidas em “hidrato de celulose” durante a lavagem, e em celulose II através da secagem (Figura 10).

O tratamento da celulose com amônia líquida (-80 °C) ou várias aminas (Wada et al., 2006) seguido pela remoção destes reagentes conduz a outra forma polimórfica da celulose, a celulose III. Partindo-se de celulose nativa (celulose I), a conversão é denotada celulose III_I, desde que este polimórfico possa ser convertido de volta a celulose I. Por outro lado, se a celulose II é o material de partida para o tratamento com amônia líquida e a celulose II é recuperada, este polimórfico é denotado celulose III_{II} (Zugenmaier, 1989).

Figura 10 - Curvas de difração de raios-X de celulose formadas durante a alcalinização e regeneração (I_{rel} = intensidade relativa, 2θ = ângulo de difração).

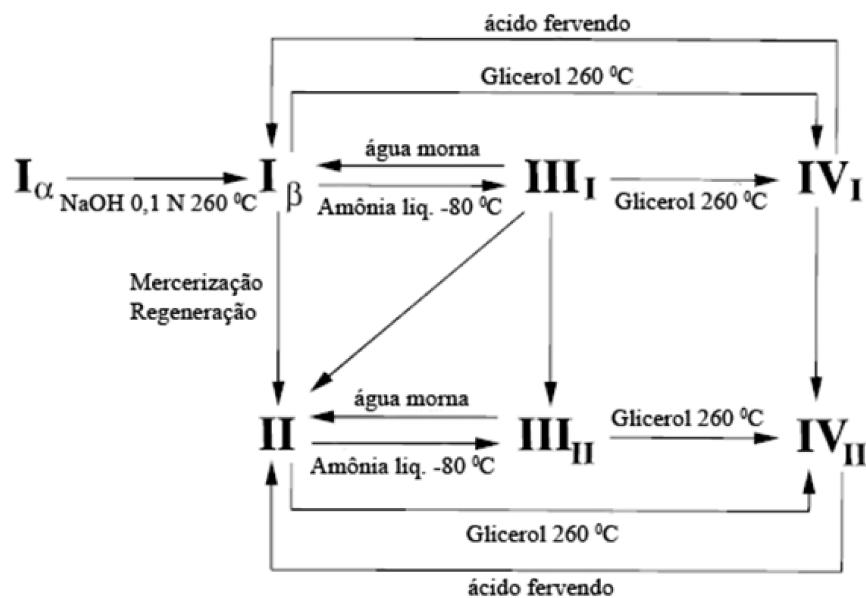


Fonte: Klemm et al., 2005.

O tratamento das subclasses de celulose III_I e III_II com glicerol à 260°C (Wada et al., 2004) seguido pela remoção deste reagente conduz à formação de celulose IV_I e IV_II respectivamente e essas podem ser convertidas de volta para as celuloses originais (Figura 11) (Zugenmaier, 1989).

As celuloses I e II são as duas formas mais utilizadas industrialmente.

Figura 11 - Diagrama de fases do polimorfismo da celulose.

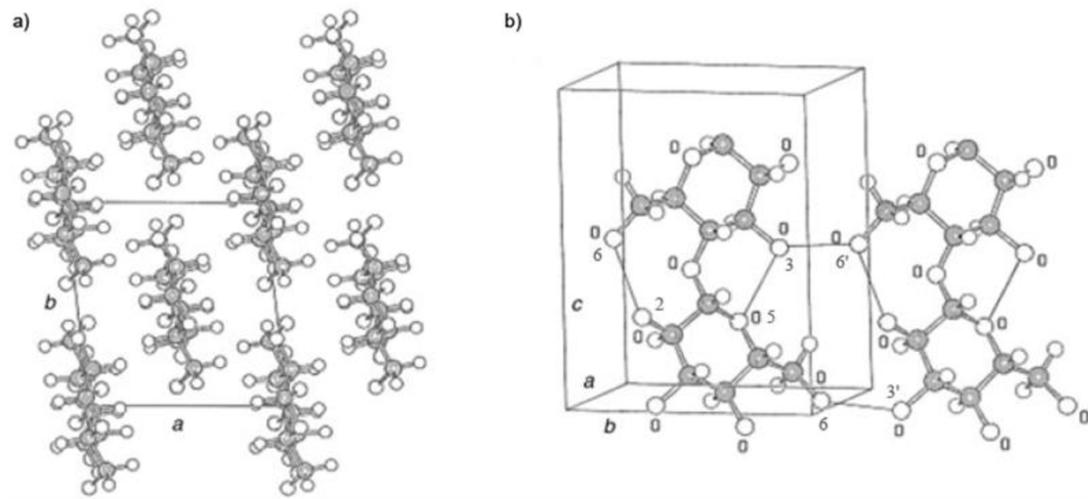


Fonte: Kroon-Batenburg, et al., 1996.

3.2.1.2.1. Celulose I

Como uma primeira aproximação, a estrutura cristalina da celulose nativa, celulose I, determinada por difração de raios-X pode ser descrita por uma cela unitária monoclinica que contém duas cadeias de celulose em uma orientação paralela. Como citado anteriormente a celulose nativa está presente em duas formas cristalinas diferentes, celulose I_{α} e I_{β} . Neste trabalho trataremos somente da celulose I_{β} que apresenta cela unitária monoclinica. A Figura 12 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I_{β} . Na Figura 12b, tem-se a visão lateral das cadeias centrais de uma cela unitária; duas ligações de hidrogênio intramoleculares, $O(2)H-O(6)$ e $O(3)H-O(5)$, que enrijecem a cadeia e duas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo $O(3)-O(6')H$ e $O(3')-O(6)H$ são reveladas (Orts et al., 2005).

Figura 12 - Estrutura cristalina da celulose I_B: a) projeção da cela unitária ao longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária para o plano de difração (100).



Fonte: Klemm et al., 2005.

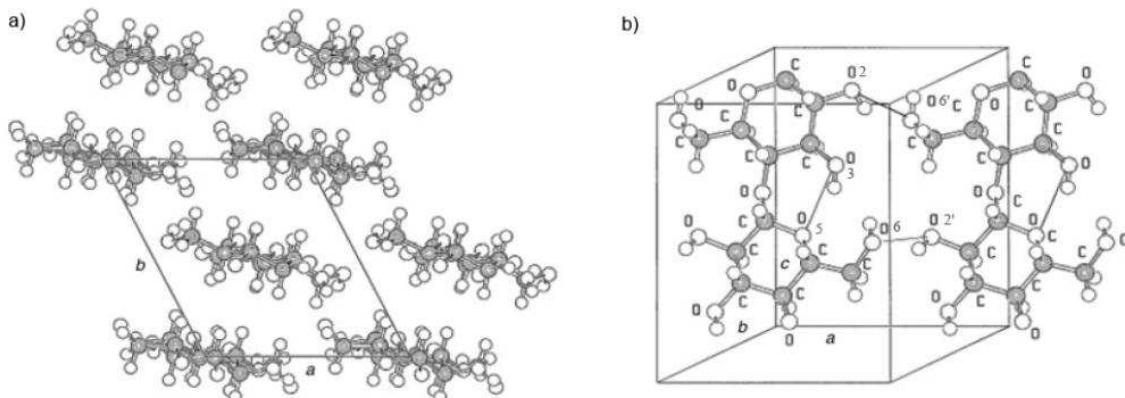
Notavelmente, uma das mais recentes pesquisas sobre a estrutura da celulose I_B, descreve diferentes conformações para as cadeias vizinhas, assim como diferentes ligações de hidrogênio dentro de camadas moleculares vizinhas (Klemm et al., 2005).

3.2.1.2.2. Celulose II

A celulose II, do tipo regenerada e mercerizada, é considerada por cristalizar na mesma cela unitária monoclinica, que requer cada uma unidade de anidroglucose para satisfazer o empacotamento antiparalelo das cadeias. A Figura 13 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina da celulose II. Esta estrutura cristalina monoclinica com duas cadeias em antiparalelo na cela unitária é caracterizada pela geometria de cela unitária específica com um sistema modificado de ligações de hidrogênio (Klemm et al., 2005). Na Figura 13b, a visão lateral das cadeias centrais de uma cela unitária, mostra uma ligação de hidrogênio intramolecular, O(3)H–O(5), que enriquece menos a cadeia da celulose II em relação à celulose I_B e duas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo O(2)–O(6')H e O(2')–O(6)H (Orts et al., 2005).

A estabilidade adicional da celulose II sobre a celulose I é devido a uma extensa rede de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio intermoleculares podem ser classificadas mais adiante em ligações intraplanos e interplanos, o que contribui mais significativamente para a estabilidade da celulose II sobre a celulose I (Stipanovic e Sarko, 1976).

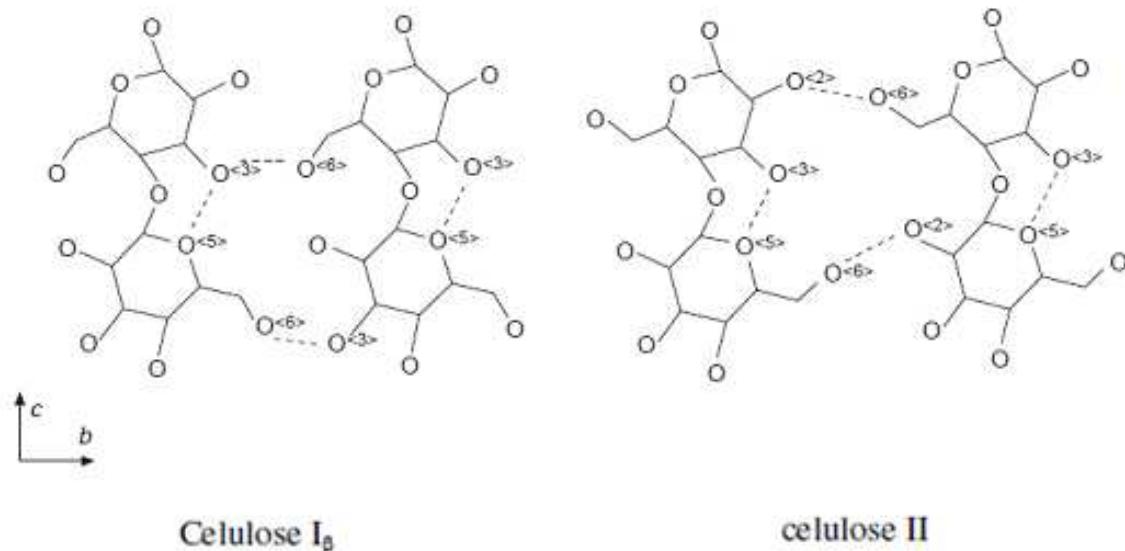
Figura 13 - Estrutura cristalina da celulose II: a) projeção da cela unitária ao longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária para o plano de difração (010)



Fonte: Klemm et al., 2005.

As diferenças principais entre as estruturas de celulose tipo I e II são com relação às posições das ligações de hidrogênio intermolecular das moléculas de celulose adjacente, como mostrado pela Figura 14.

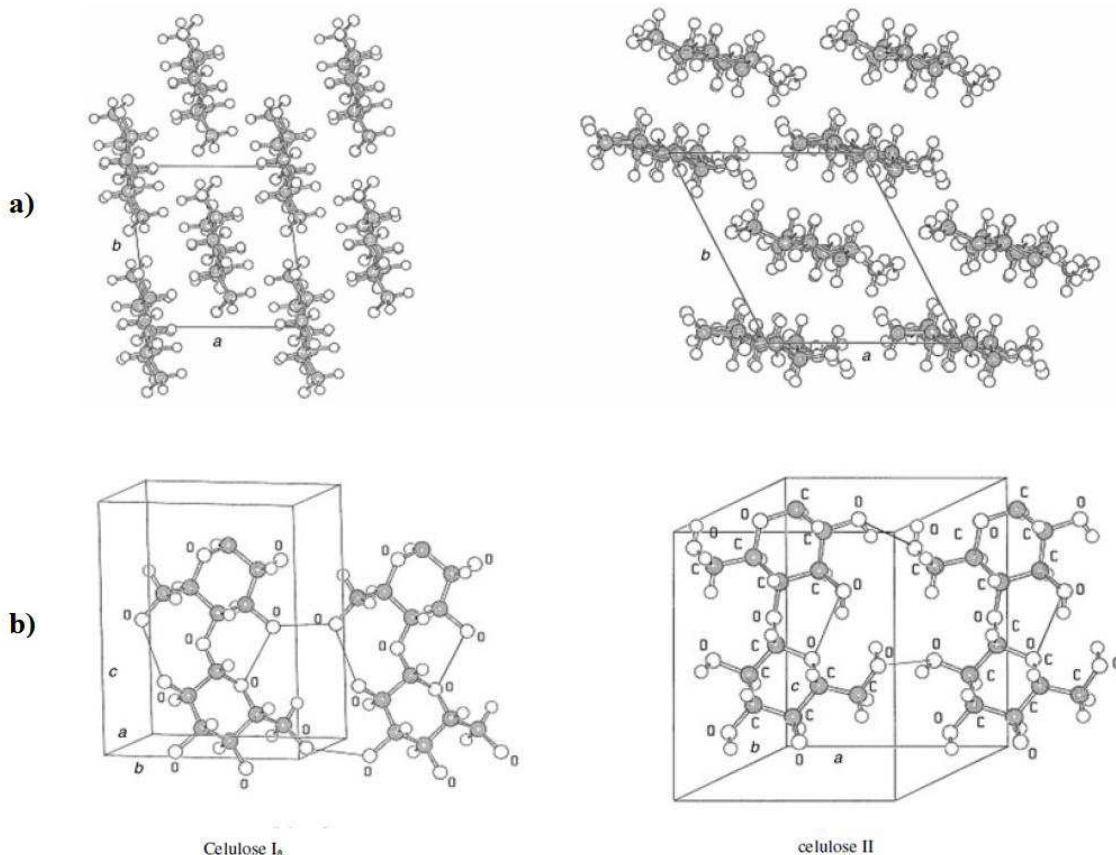
Figura 14 - Distinção entre celulose I_β e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio.



(Fonte: O'Sullivan, 1997)

As moléculas de celulose tipo I possuem orientação paralela entre elas, enquanto que a celulose tipo II possui orientação antiparalela, como apresentado pela Figura 15.

Figura 15 - Estrutura cristalina da celulose I_B e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I_B) e ao plano 010 (celulose II).



(Fonte: Klemm et al. 2005).

Ambas as estruturas observadas na Figura 14 apresentam ligações de hidrogênio intra-cadeias dominantes na posição O3-H....O5. Estas ligações de hidrogênio dão à celulose a rigidez e linearidade da cadeia. A grande diferença entre a celulose I e II surge em relação às ligações de hidrogênio inter-cadeias. Na Figura 14 observa-se que a celulose I apresenta predominantemente as ligações de hidrogênio em relação à posição O6-H....O3 e na celulose II o conjunto dominante se refere a posição O6-H....O2. Este fato tem influência direta na estrutura do retículo cristalino como pode ser observado na Figura 15 (de Souza, 2009).

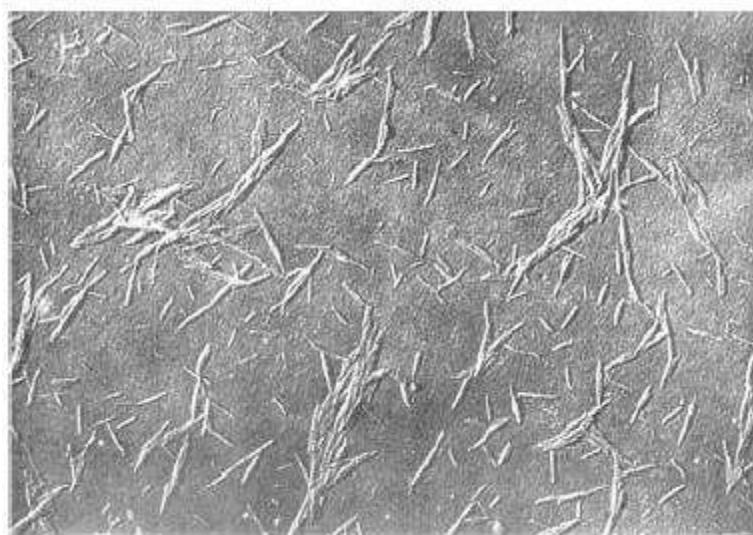
3.3. Nanocristais de Celulose

Nanocristais de celulose são denominados como partículas de celulose de alta cristalinidade (monocristais quase sem defeitos) e com, pelo menos, uma dimensão menor ou igual a 100 nm. Também reportados na literatura como whiskers, cristalitos ou cristais de celulose, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados

principalmente por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido às suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (Lima e Borsali, 2004; Samir et al., 2005; Silva e D’Almeida, 2009; Peng et al., 2011; Shi et al., 2011).

Ränby (Ranby, 1949 e Ranby 1951) foi o primeiro a reportar a obtenção de suspensões coloidais de celulose através da hidrólise controlada com ácido sulfúrico. Antes os pesquisadores Nickerson e Habrle, (Nickerson e Habrle, 1947) tinham observado que a degradação de celulose com solução ácida em ebulação atingia um limite após um determinado tempo de reação. Ainda na década de 1950 Mukherjee e colaboradores (Mukherjee et al, 1952; Mukherjee e Woods, 1953), utilizando microscopia eletrônica de transmissão, observaram pela primeira vez que as partículas obtidas da suspensão hidrolisada após secagem eram compostas por agregados de estruturas em forma de agulha (Figura 16) e que estas estruturas tinham a mesma estrutura cristalina das fibras da celulose original.

Figura 16 - Imagem de NC obtida por Mukherjee e colaboradores em 1952.



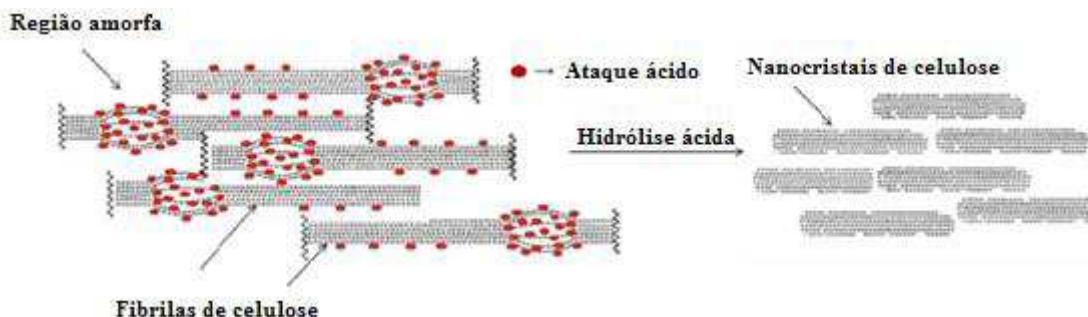
As principais características que estimulam a utilização dos NC enquanto agentes de reforço em matrizes poliméricas são: a enorme área superficial específica (estimada em várias centenas de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), o grande módulo de elasticidade (cerca de 150 GPa), a alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a grande capacidade de reforço à baixos níveis de carga (Dufresne, 2003; Štúrcová et al., 2005). Outras vantagens atraentes dos NC são: baixa densidade (cerca de $1,59 \text{ g cm}^{-3}$) (O’Sullivan, 1997), natureza não abrasiva (menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento), caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade (Azizi et al., 2005; Samir et al., 2005). Além disso, os NC provêm de fontes naturais renováveis

que são muito abundantes, portanto de baixo custo, não é necessário sintetizá-los, suas dimensões nanométricas permitem a produção de filmes compósitos com excelente transmitância de luz visível e são facilmente modificados quimicamente (a sua estrutura molecular tem uma superfície reativa com grupos hidroxila laterais, que facilitam a enxertia de espécies químicas para atingir propriedades de superfície diferentes (Samir et al., 2005; Li et al., 2009; Liu et al., 2010; Lahiji et al., 2010; Moon et al., 2011; Peng et al., 2011; Flauzino Neto et al., 2013; Fortunati et al., 2012; Brinchi et al., 2013; Domingues et al., 2014). Como desvantagens, podem ser citadas a baixa temperatura de processamento (~200 °C) e a falta de uniformidade de suas propriedades, dependendo da origem e sazonalidade.

Atualmente, os NC são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática (Filson et al., 2009), hidrólise assistida por ultrassom (Filson e Dawson-Andoh, 2009), dissolução em N,N- dimetilacetamida (DMAc)/LiCl (Oksman et al., 2006) e líquidos iônicos (Man et al., 2011). No entanto, os principais processos de isolamento dos NC são químicos, com emprego de ácidos fortes e se apoiam no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e consequentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento dos NC é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (Samir et al., 2005).

Na hidrólise ácida são preservados os domínios cristalinos. Durante a reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são rapidamente atacadas em comparação com os domínios cristalinos que permanecem intactos após o processo, como exemplificadas na Figura 17 (Habibi et al., 2010).

Figura 17 - Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são kineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.



Fonte: Habibi et al., 2010.

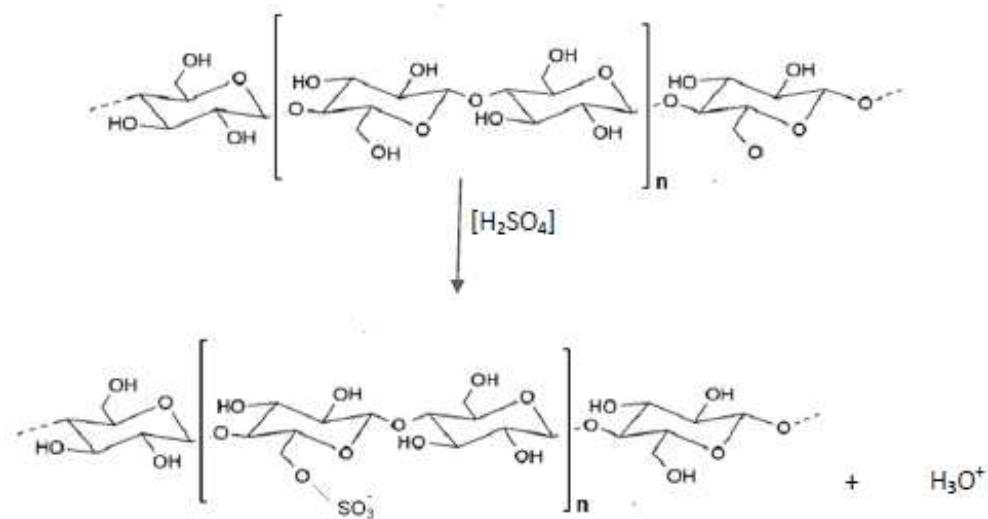
No que diz respeito a extração por hidrólise ácida, a temperatura, o tempo de reação, o tipo do ácido, a concentração de ácido e a proporção de ácido/celulose são parâmetros importantes, pois afetam a morfologia e propriedades dos NC (Silva e D’Almeida, 2009; Habibi et al., 2010; Peng et al., 2011; Teixeira et al., 2011).

O efeito do tempo de hidrólise ácida tem sido avaliado por alguns pesquisadores. Foi verificado por Dong e colaboradores que o aumento no tempo de hidrólise (0,25h, 1h e 18h) da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, provocou uma diminuição no comprimento dos NC (Dong et al., 1998). Beck-Candanedo e colaboradores também verificaram que NC de celulose de madeira ficavam mais curtos, porém com menor polidispersão, quando submetidos a um período maior de hidrólise ácida (Beck-Candanedo et al., 2005).

Elazzouzi-Hafraoui e colaboradores isolaram NC em quatro temperaturas diferentes (45, 54, 63 e 72°C) e observaram a redução do tamanho dos NC com o aumento da temperatura de hidrólise. Por outro lado, não verificaram uma correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos NC (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

As características de dispersão dos NC no sistema aquoso dependem do tipo de ácido utilizado no processo de hidrólise (Samir et al., 2004). NC preparados com ácido sulfúrico mostraram-se mais estáveis em suspensões aquosas que NC preparados com ácido clorídrico, por apresentarem repulsão eletrostática causada pela presença de grupos sulfato na superfície dos NC, como mostrado na Figura 18 (Habibi et al., 2010; Kalia et al., 2011; Moon et al., 2011). Segundo Araki e colaboradores, a carga da superfície é um importante parâmetro que controla as interações entre os NC e se reflete no comportamento reológico das suspensões (Araki et al., 2001).

Figura 18 - Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H_2SO_4 na cadeia de celulose.



Fonte: Taipina, 2012.

Por outro lado, apesar dos NC isolados por hidrólise com ácido clorídrico não formarem suspensões estáveis, os mesmos são termicamente mais estáveis, devido à ausência de grupos sulfato na superfície da celulose, cuja presença pode interferir no processo de degradação da celulose (Roman e Winter, 2004). Isso ocorre porque a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. Outro efeito reportado é que a substituição dos grupos -OH da celulose, por grupos sulfatos, acarreta a diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose (Teixeira et al., 2010). No entanto, o estudo de estabilidade térmica dos NC da celulose bacteriana, utilizando ácido sulfúrico, realizado por Roman e Winter (2004) demonstra que a redução da estabilidade dos NC somente ocorre de fato a partir daquelas amostras que apresentaram elevadas concentrações de sulfato após o tempo de hidrólise, conforme pode ser observado na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) dos NC de celulose bacteriana comparado com a quantidade de mols de sulfato (nSO_4^{2-}) introduzidos após a hidrólise.

Amostra	nSO_4^{2-} (mmol.Kg ⁻¹)	T_{onset} (°C)
Celulose bacteriana	-----	252
A	6,5	212
B	8,5	215
C	9,8	220
D	10,3	203
E	50,8	183

Fonte: Adaptado Roman e Winter, 2004.

Outro fator ainda pouco observado pelos pesquisadores é o procedimento utilizado para interromper o processo de hidrólise, independentemente do tipo de ácido utilizado. Alguns estudos mostram que a água é adicionada diretamente na solução ácida contendo os nanocristais, a fim de parar a hidrólise antes da centrifugação e diálise. (Haafiz et al, 2014; dos Santos et al, 2013; Silvério et al, 2013; Henrique et al, 2013; Flauzino Neto et al, 2012; Rosa et al, 2012.; Belbekhouche et al, 2008; Teixeira et al, 2011). Já em outros estudos observa-se que a água não é adicionada diretamente, apenas seguem as etapas de centrifugação e diálise depois de finalizar o tempo de hidrólise. (Siqueira et al, 2013; Cao et al, 2013; Habibi et al, 2007;. Samir et al, 2004). Dessa forma, como já mencionado anteriormente, este trabalho procurou estudar a adição de água para interromper o processo de hidrólise, verificando como este procedimento pode induzir a re-precipitação de uma porção de celulose solubilizada sobre a superfície de NC, ou mesmo a formação de nanopartículas de celulose regenerada, levando assim, a formação de estruturas contendo celulose tipo II, podendo, portanto, ser esta a causa da alteração na estabilidade térmica dos nanocristais, e não tão somente a presença de grupos sulfato, tal como afirmado por alguns pesquisadores (Roman e Winter, 2004; Araki et al, 1998).

Além da cristalinidade, a razão de aspecto (L/D) dos NC é um parâmetro crucial que tem uma influência notável sobre a capacidade de reforço da nanopartícula quando incorporada em uma matriz polimérica. Algumas publicações mostraram que assim como a cristalinidade, uma grande razão de aspecto confere maior capacidade de

reforço mecânico em matrizes poliméricas (Dufresne, 2003; Štúrcová *et al.*, 2005; Eichhorn *et al.*, 2010; Martínez-Sanz *et al.*, 2011; Silvério *et al.*, 2013). Portanto, as condições de hidrólise ácida devem ser cuidadosamente estudadas e controladas de modo a obter um material com a morfologia desejada. As características geométricas de NC (como comprimento, diâmetro, e razão de aspecto) obtidos de algumas fontes a partir de diferentes condições de hidrólise ácida estão expressas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise ácida: comprimento (L), diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D).

Fonte	Condição	(L) (nm)	(D) (nm)	(L/D)	Referência
Algodão	H ₂ SO ₄ , 45-72 °C, 30 min	100-300	—	—	(Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> , 2008)
Casca de soja	H ₂ SO ₄ , 40 °C, 30 min	122,7	2,77	44	(Flauzino Neto <i>et al.</i> , 2013)
Cascas de galhos de amoeira	H ₂ SO ₄ , 60 °C, 30 min	—	20-40	—	(Li <i>et al.</i> , 2009)
Fibra de sisal	H ₂ SO ₄ , 50 °C, 40 min	215	5	43	(Oksman e Sain, 2005)
Bagaço de mandioca	H ₂ SO ₄ , 60 °C, 40 min	1150	15	76	(Pasquini <i>et al.</i> , 2010)
Celulose microfibrilada	H ₂ SO ₄ , 44 °C, 130 min	200	5	40	(Petersson <i>et al.</i> , 2007)
Celulose bacteriana	H ₂ SO ₄ , 40-104 °C, 1-3h	200 a vários microns	—	—	(Roman e Winter, 2004)
Fibra da casca de banana	Ácido acético/ácido nítrico, 120 °C, 15 min	—	5	—	(Zulluaga <i>et al.</i> , 2007)

3.4. Técnicas de Caracterização da Celulose

A celulose vem sendo pesquisada por diversos métodos e técnicas desde sua descoberta devido à complexidade de sua estrutura (Kennedy *et al.*, 1987). O progresso no entendimento da estrutura da celulose esteve ligado à introdução e contínuo desenvolvimento de métodos de análise, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Marchessault e Liang, 1962), difração de raios-X, espectroscopia Raman (Atalla e Vanderhart, 1989), microscopia eletrônica de varredura

(Fengel e Stoll, 1989), microscopia de força atômica (Hanley et al., 1992), microscopia eletrônica de transmissão (Purz et al., 1995), microscopia de varredura por tunelamento (Frommer, 1992), entre outras técnicas. Portanto, uma análise detalhada é essencial para o controle da estrutura de celulose formada, e também para o controle das propriedades dos produtos químicos baseados em celulose, feitos pelo homem (de Melo, 2007).

3.4.1. Difração de Raios – X

A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente (Smith, 1981).

Um feixe de raios-X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina.

A utilização de difração de raios-X para determinar o grau de cristalinidade de polímeros foi intensivamente estudada durante a década de 1960, principalmente através de trabalhos de Ruland, Farrow e Wakellin. Ruland foi o responsável pelo desenvolvimento de toda base de cálculo necessária para interpretação do fenômeno de espalhamento de raios-X por estruturas cristalinas e a sua utilização quantitativa. O método de Ruland e todos os aperfeiçoamentos posteriores aplicavam uma relação simples entre as áreas dos picos cristalinos e o halo amorfo de um diagrama de raios-X. A Equaçõ 1 descreve a relação proposta por Ruland:

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c + K I_a)} \times 100 \quad (1)$$

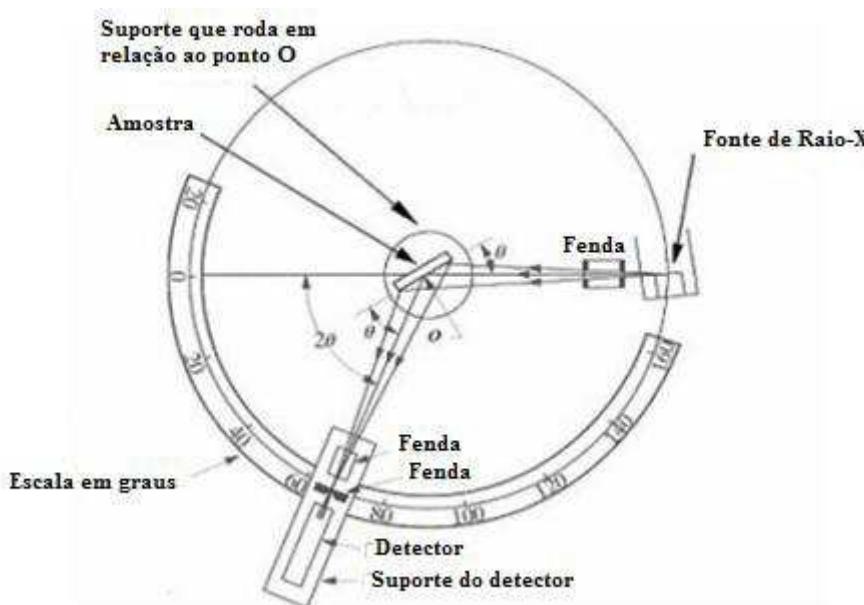
Onde %C é a fração cristalina, I_c é o resultado da integração dos picos de difração; I_a é o resultado da integração do halo amorfo; e K é uma constante de proporcionalidade característica de cada polímero.

Os difratômetros de raios-X, foram desenvolvidos entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980 (Bish e Post, 1989). Estes equipamentos apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detector de raios-X e facilidade na preparação e posicionamento das amostras. A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ .

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular. A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar d (Smith, 1981).

Um esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro é mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Representação esquemática de um difratômetro na geometria Bragg-Brentano.



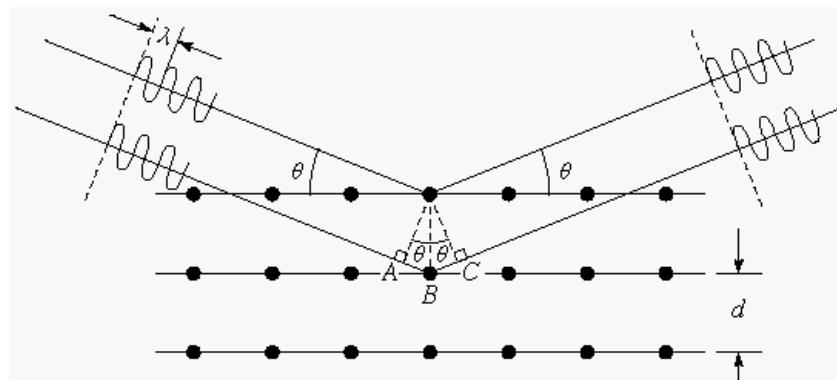
(Fonte: Smith, 1981)

Os raios-X são gerados através da colisão de um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial em direção a um metal, frequentemente chamado de alvo. Ao colidir, a formação dos raios-X se dá por dois mecanismos: primeiro, a desaceleração das partículas carregadas gera radiação, cujo comprimento de onda forma a parte contínua do espectro. Segundo, devido à interação dos elétrons com o material do alvo, que promovem transições eletrônicas que produzem fótons característicos destas transições, emitindo raios-x, específicos do elemento que compõe o alvo.

Vários materiais podem servir como alvo, como por exemplo, cobre, molibdênio, cobalto e cromo. Nesse estudo o alvo utilizado foi o cobre, que gera uma linha (λ) intensa de comprimento de onda de 1,5418 Å. Quando o feixe de raios-X

incide num sólido, há espalhamento em todas as direções e as ondas que estão em fase interferem de maneira construtiva e difratam pela rede cristalina do material, trazendo informações sobre a orientação cristalográfica e o tamanho dos cristalitos. A Figura 20 mostra um esquema básico de um feixe de raios-X que difrata ao incidir em um sólido que possui estrutura cristalina bem definida.

Figura 20 - Esquema básico da difração de raios-X em um material com planos cristalinos separados por uma distância d .



(Fonte: Smith, 1981).

O feixe de raios-X incidente possui comprimento de onda λ e faz um ângulo em relação à superfície do sólido. Para que haja a interferência construtiva a diferença entre o caminho dos feixes, que incidem em planos cristalinos paralelos e adjacentes diferentes dispostos a uma distância d , deve ser múltiplo do comprimento de onda. Esta condição geométrica é conhecida como lei de Bragg, e pode ser escrita como:

$$2d \sin \theta = \lambda n \quad (2)$$

Experimentalmente, na difratometria é realizada uma medida do ângulo formado entre o feixe incidente e o difratado (2θ) em função da intensidade do feixe difratado.

Outras formas de calcular a cristalinidade além do método descrito por Ruland também podem ser utilizadas.

Uma das técnicas consiste em utilizar referências externas, porém nesse caso é necessário a construção de uma curva de calibração com pelo menos 2 padrões, uma referência totalmente amorfa e a outra totalmente cristalina. Amostras macroscópicas totalmente cristalinas não são viáveis em sistemas poliméricos, mas amostras totalmente amorfas são. Elas podem ser preparadas, por exemplo, por moagem criogênica (moinho de bolas) no caso de polímeros com temperaturas de transição vítreia muito baixa. O

impacto da moagem irá causar a diminuição do tamanho de partícula e também a amorfização (destruição dos cristais por processo não térmico) da amostra (Canevarolo JR., 2004).

Outro método de cálculo foi desenvolvido por Segal et al. (1959) no qual o percentual de celulose cristalina (%C) é determinada pela diferença da intensidade entre o pico de maior intensidade (I_{c+a}) e o pico de menor intensidade (I_a), sendo o pico de maior intensidade o pico cristalino e o de menor a porção amorfica, seguindo a equação 3 (Heng e Koo,2001; Wang et al., 2006; Gümüskaya e Usta, 2006):

$$\%C = \frac{(I_{c+a}) - I_a}{(I_{c+a})} \times 100 \quad (3)$$

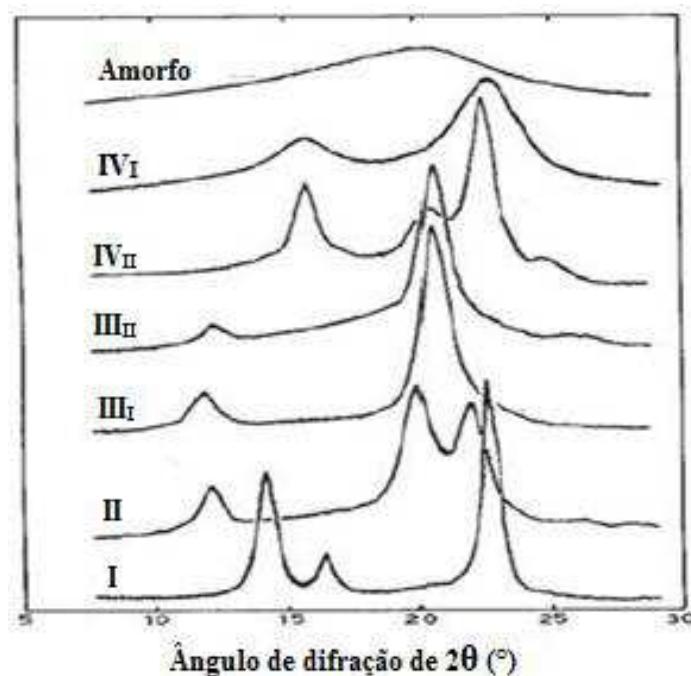
A determinação da estrutura da celulose por raios-X desempenhou um papel importante no começo da ciência dos polímeros e do conceito de moléculas de cadeia longa. O progresso da investigação estrutural e o seu impacto pode ser avaliado e estudado em determinados estágios deste desenvolvimento (Zugenmayer, 2008).

Os primeiros resultados encontrados através da difração de raios-X foi a orientação dos cristalitos nas fibras de celulose de bambu e cânhamo, sem dados estruturais detalhados (Nishikawa e Ono, 1913; Nishikawa, 1914). Scherrer (1918), aplicando a técnica hoje denominada de diagrama de Debye-Scherrer, realizou uma investigação mais aprofundada, chegando a conclusão da existência de uma estrutura amorfia na celulose. Independentemente, Herzog e Jancke (1920a) e Scherrer (1922), observaram um padrão de interferência a partir de celulose em pó e celulose nativa de um filme fundido de viscose e concluíram que a estrutura cristalina estava associada com a parte amorfia. Celulose nativa de diferentes fontes, incluindo madeira, apresentou o mesmo perfil.

Sugiyama et al. (1990), propuseram por difração de elétrons, que a celulose nativa I consiste em duas células unitárias, um arranjo com duas cadeias, I_β monocíclica e um tricíclica I_α , vindo a comprovação em 1991 (Sugiyama et al.,1991) através da microdifração na fibra de *Microdictyon tenuius*. Herzog e Jancke (1920a, b) observaram através da difração de raios-X que a celulose apresentava duas formas cristalinas que na época foram chamadas de celulose nativa e celulose Mercerizada ou regenerada que hoje são denominadas de celulose I e II. Hess e Trogus (1935), obtiveram e caracterizaram por raios-X, celulose III após o tratamento de celulose I com

amônia não hidratada. Hess e Kissig (1941) estabeleceram o padrão de raios-X de celulose IV depois de alta temperatura de tratamento de celulose III. Uma vez que a celulose III e celulose IV podem ser obtidas a partir de celulose I e II como materiais de partida, os resultados obtidos na época pela análise radiográfica Debye-Scherrer estão demonstrados na Figura 21.

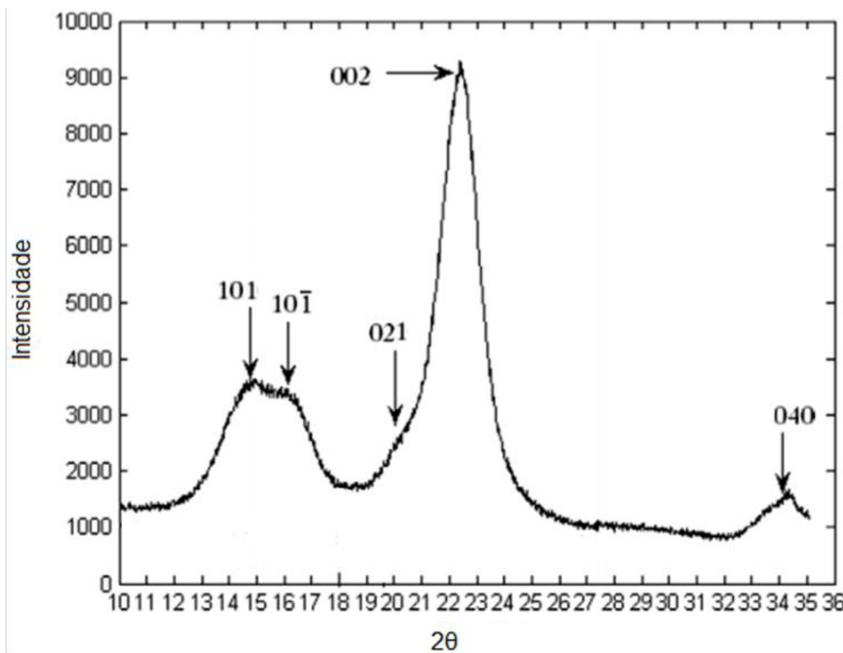
Figura 21 - Padrões de difração contra ângulos de vários polimorfos de celulose: celulose nativa I, celulose II, celulose III_{I} e III_{II} , celulose IV_{I} e celulose IV_{II} .



Fonte: Zugenmaier, 2001.

Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose são representados por picos de diferentes intensidades no difratograma de raios-X (Figura 22). A celulose tipo I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101). Para a celulose II: 23° (plano 002) e 20° (plano $10\bar{1}$) e 13° (plano 101), que muitas vezes pode ser sobreposta pelo nível de ruído.

Figura 22 - Raios-X de amostra de celulose demonstrando os planos cristalinos.



(Fonte: Bansal, 2010).

Tabela 5 – Ângulos de difração de celulose I, II, III e IV planos cristalinos 2θ ($^{\circ}$).

	PLANO CRISTALINO 2θ ($^{\circ}$)				
	101	10̄1	021	002	040
Celulose I	14,7	16,6	20,6	22,5	34,7
Celulose II	12,3	20,1	--	21,9	34,7
Celulose III _I	11,7	20,7	--	20,7	--
Celulose III _{II}	12,1	20,6	--	20,6	--
Celulose IV _I	15,6	15,6	--	22,2	--
Celulose IV _{II}	15,6	15,6	20,2	22,5	--

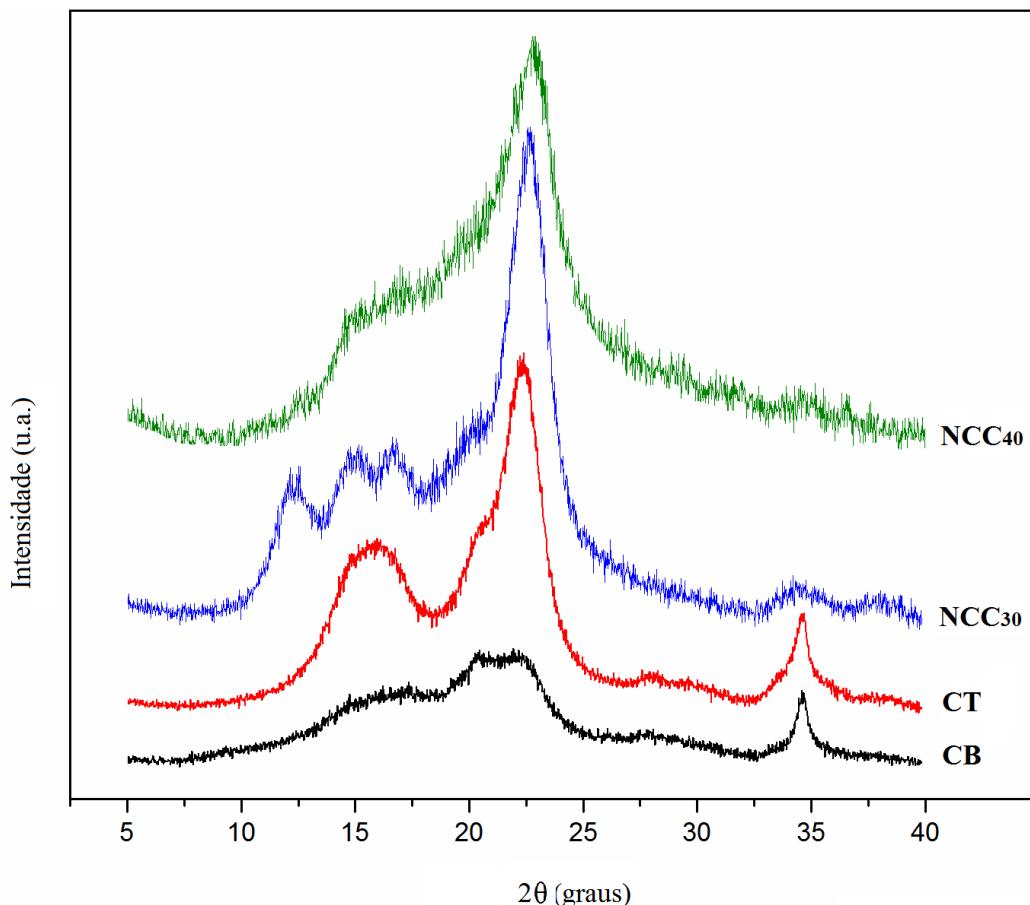
(Fonte: Ford et al., 2010).

Flauzino et. al (2013) avaliaram a casca de soja enquanto matéria-prima para a produção de NC sob diferentes condições de hidrólise ácida (utilizando ácido sulfúrico) de forma a obter um material com um índice de cristalinidade elevado, alta estabilidade térmica e morfologia adequada para ser empregado como agente de reforço na fabricação de nanocompósitos. Os padrões de difração obtidos são mostrados na Figura 23. Como pode ser observado, esses padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfó amplo e picos cristalinos. Em todos os difratogramas, há uma predominância de celulose do tipo I, verificada pela presença de picos a $2\theta = 15^{\circ}$ (plano 101), 17° (plano 10̄1), 21° (plano 021), 23° (plano 002) e 34° (plano 004), embora os padrões de difração para os NCC₃₀ e NCC₄₀ exibam uma

mistura de polimorfos de celulose I e II. A presença de celulose do tipo II pode ser observada pelos picos em $2\theta = 12^\circ$ (plano 101), 20° (plano $10\bar{1}$) e 22° (plano 002) (Borysiak e Garbaczkyk, 2003).

Segundo o autor, a presença de celulose do tipo II está associada à regeneração da celulose depois da hidrólise, uma vez que uma solução de ácido sulfúrico 64% pode ser um solvente para a celulose (O'Sullivan, 1997). As amostras de NC deveriam ter aproximadamente a mesma quantidade de celulose do tipo II, no entanto a amostra NCC₄₀ (que tem o maior tempo de extração) praticamente não apresenta conteúdo de celulose II no seu difratograma; isso ocorre, pois a celulose do tipo II é mais suscetível à hidrólise ácida do que a celulose nativa (Xiang et al., 2003).

Figura 23 - Padrões de raios-X obtidos para a casca de soja bruta (CB), casca de soja tratada (CT), nanocristal de celulose de casca de soja após 30 min de hidrólise (NCC₃₀) e nanocristal de celulose de casca de soja após 40 min de hidrólise NCC₄₀.



(Fonte: Flauzino et. al., 2013).

3.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo com programação controlada é chamada de termogravimetria.

Na realização da termogravimetria é necessário tomar cuidado com os fatores que podem afetar os resultados experimentais. Os fatores podem ser, segundo Cavalheiro et al. (1995):

- Variação da taxa de aquecimento: quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura em que aparece a transição. Uma avaliação mais detalhada mostra que a temperatura de transição não é alterada, o que varia na verdade é a velocidade com que o equipamento consegue detectar a variação da massa;
- Variação da massa da amostra: quanto menor a massa da amostra, menor a temperatura em que a transição aparece. A homogeneização de temperatura no material e a resposta do detector ocorrem em uma temperatura aparentemente menor;
- Variação do fluxo do gás de arraste: ocorre um retardamento nas transições quando se utiliza menor fluxo de gás, resultando em menor velocidade de remoção dos produtos voláteis de decomposição (água, monóxido e dióxido de carbono), retardando a saída destes gases;
- Variação no adensamento da amostra: a prensagem da amostra retarda a sua decomposição devido à diminuição da superfície efetiva de contato térmico da amostra com o ambiente; e
- Influência dos gases da atmosfera do forno: quando comparado gases como N₂, ar sintético e dióxido de carbono (CO₂), notou-se que os dois primeiros gases tiveram uma pequena influência nas temperaturas de decomposição, enquanto o terceiro, gás carbônico (CO₂), apresentou efeito marcante na decomposição da amostra. Isto acontece porque ocorre uma reação química que libera o mesmo gás, neste caso, CO₂, que está sendo utilizado para arraste, o que provoca um deslocamento no equilíbrio químico das reações. O nitrogênio é inerte neste caso e o ar sintético, mesmo apresentando uma composição mista de diversos gases (predominado o nitrogênio), tem um efeito pequeno na decomposição da amostra.

A termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo (Mothé e Azevedo, 2002).

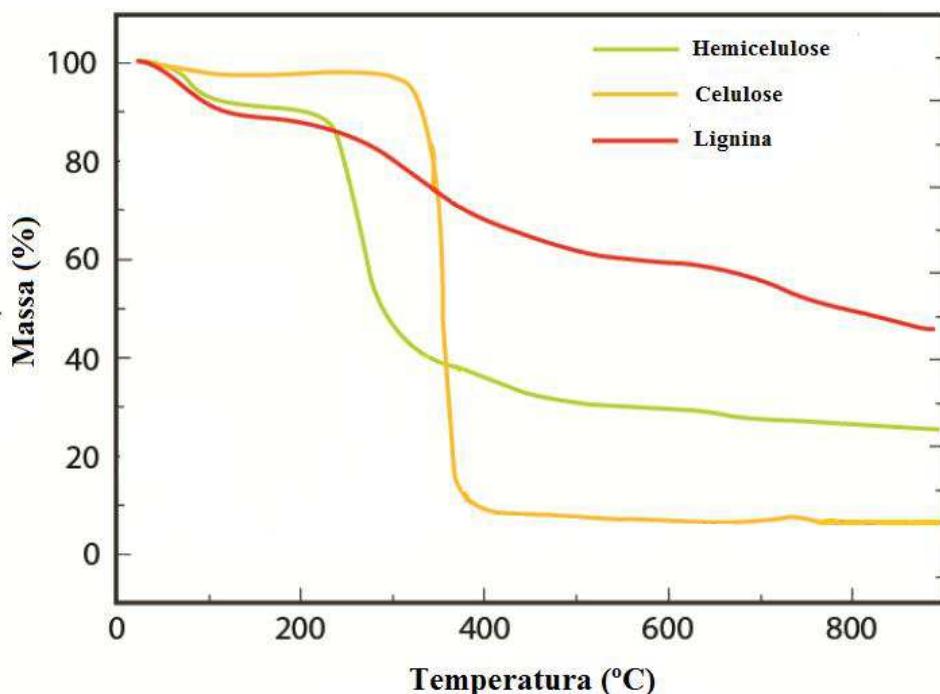
A termogravimetria pode ser conduzida de três maneiras distintas: termogravimetria isotérmica (a massa da amostra é registrada em função do tempo com temperatura constante), semi-isotérmica (a amostra é aquecida à massa constante a cada série de acréscimo de temperatura) e dinâmica (a amostra é aquecida com variação de temperatura predeterminada), (Mothé e Azevedo, 2002).

Yang et al. (2007) descreveram a análise termogravimétrica dos três componentes principais das fibras ligno-celulósicas (Hemicelulose, Celulose e Lignina). Na Figura 24 pode se observar que a hemicelulose (verde) começa a se decompor na faixa de 220-315 °C, atingindo a perda de massa máxima em 268 °C, com 20% de resíduo sólido a 900 °C. Para a celulose (laranja) a faixa de temperatura foi mais alta, 315-400 °C, com a taxa máxima de perda de massa em 355 °C. Entre os três componentes, a lignina (vermelho) foi o mais difícil para se decompôr. Sua decomposição ocorreu lentamente em toda a faixa de temperatura, da ambiente até 900 °C.

As diferenças nas estruturas e natureza química dos três componentes, possivelmente explicam os diferentes comportamentos observados.

A hemicelulose que tem uma estrutura amorfa e ramificada é constituída por vários sacarídeos que são muito fáceis de serem removidos da haste principal e se degradam em baixas temperaturas. A celulose é constituída por um longo polímero de glicose, sem ramificações, com a estrutura ordenada e forte estabilidade térmica. Já a lignina é cheia de anéis aromáticos com várias ramificações o que levou a se degradar em uma ampla faixa de temperatura (100-900° C) (Yang et al., 2007).

Figura 24 - Curvas de análise termogravimétrica para Hemicelulose, Celulose e Lignina (Fonte: Yang et al., 2007).



Na literatura podemos encontrar vários estudos que demonstram a estabilidade térmica de nanocristais de celulose extraídos de diferentes fibras ligno-celulósicas, sob condições de hidrólise variáveis. Flauzino et. al (2013), Silvério et al (2013), Henrique et al (2013) e dos Santos et al (2013) estudaram a estabilidade térmica dos NC extraídos a partir de casca de soja, sabugo de milho, caroço de manga e folha de abacaxi, respectivamente. A Figura 25 a seguir apresenta as curvas de termogravimetria do estudo de Silvério et al (2013) para sabugo de milho (SM), sabugo de milho purificado (SMP), nanocristais de celulose de sabugo de milho após 30min de hidrólise ($NCSM_{30}$), nanocristais de celulose de sabugo de milho após 60min de hidrólise ($NCSM_{60}$) e nanocristais de celulose de sabugo de milho após 90min de hidrólise ($NCSM_{90}$).

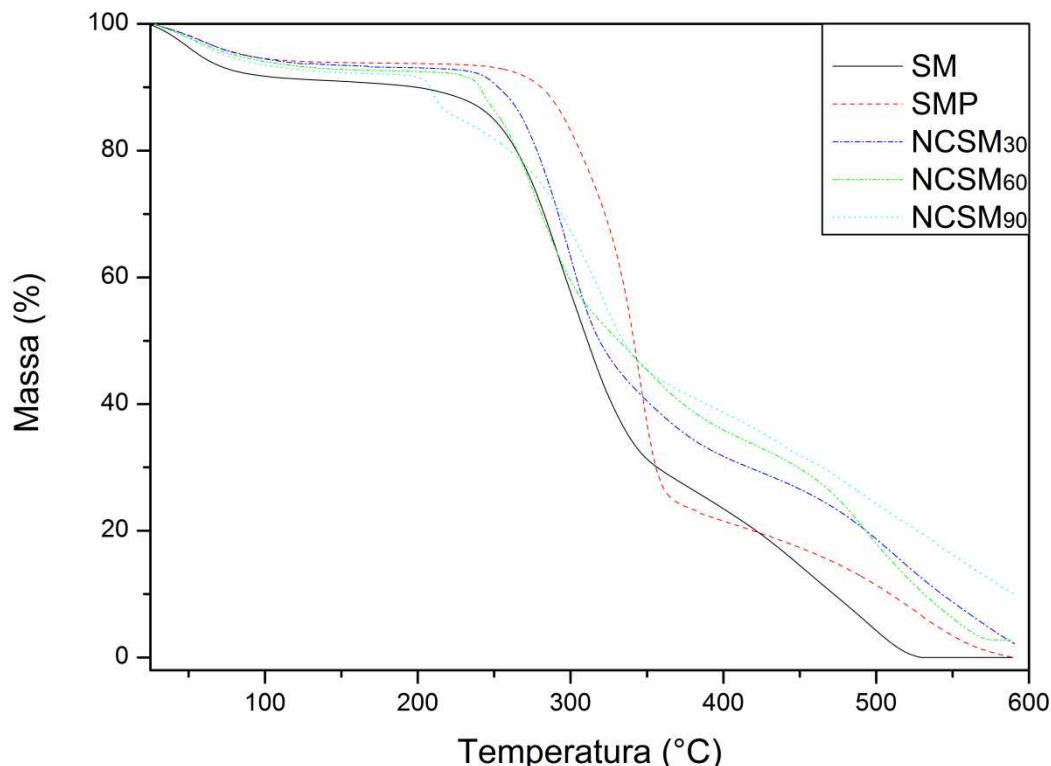
Os resultados demonstraram que para todas as amostras os perfis de perda de massa apresentam basicamente três eventos. No primeiro evento, em todos os casos, houve uma pequena perda de massa entre 35 e 150 °C, devido à evaporação de água adsorvida dos materiais, ou ainda em relação ao SM os compostos de baixo peso molecular como, por exemplo, os terpenos e as pectinas.

O segundo evento corresponde basicamente ao processo de degradação da celulose, que é composto por outros processos como despolimerização, desidratação e

decomposição das unidades glicosídicas. Observa-se que há uma mudança no perfil de degradação após a aplicação da hidrólise ácida, a degradação térmica dos NCSM₃₀ procedeu a temperaturas mais baixas do que SMP. Segundo os autores, este comportamento era esperado dado que a introdução de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica, diminuindo a estabilidade térmica dos NC.

A terceira etapa de degradação foi atribuída à oxidação e a quebra dos resíduos carbonizados para a formação de produtos gasosos de baixo peso molecular. Nesta mesma etapa, para SM e SMP, o resíduo carbonizado foi praticamente nulo, enquanto que o aparecimento, e o consequente aumento, de resíduo carbonizado para NCSM₃₀ é devido aos grupos sulfato que atuam como retardadores de chama, conforme os trabalhos de Maren e William, 2004; Roman e Winter, 2004. O mesmo comportamento foi observado para os NCSM₆₀ em relação aos NCSM₃₀ e para os NCSM₉₀ em relação aos NCSM₆₀.

Figura 25 - Curvas de TGA para SM, SMP, NCSM₃₀, NCSM₆₀ e NCSM₉₀



Fonte: Silvério et al., 2013.

3.4.2.1. Cinética de decomposição térmica

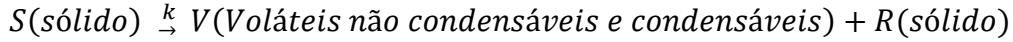
Em 1925, Kujirai e Akahira engenheiros japoneses, realizaram pela primeira vez um estudo cinético dos dados da mudança da massa durante a reação de decomposição térmica de materiais elétricos isolantes, obtido por Análise Termogravimétrica (TGA), com o intuito de prever sua vida térmica (Ozawa 2000).

Durante o processo de degradação dos materiais há uma perda gradual de massa devido ao rompimento de ligações e formação de produtos voláteis. Como em polímeros a perda de massa ocorre como resultado da cisão das macromoléculas é possível obter informações cinéticas a respeito da forma como esta perda de massa ocorre através da análise termogravimétrica. Assim, é possível descrever o processo de decomposição de uma substância monitorando a perda ou ganho de massa, utilizando os princípios da cinética química e avaliando a perda de massa em função do tempo ou temperatura (Dollimore e O'Connell, 1998; Galwey e Brown, 2002).

A determinação de parâmetros cinéticos envolve cálculos geralmente complexos principalmente no que diz respeito à aplicação de modelos matemáticos. Entretanto, com o advento dos programas computacionais, tem-se conseguido um estudo mais minucioso dos resultados obtidos nas análises térmicas. Com estes resultados é possível traçar uma pré-determinação sobre o comportamento dos materiais em condições de temperatura constante (isotérmicas) ou em condições dinâmicas (não isotérmicas). Desta forma são obtidas informações sobre energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A), estabilidade oxidativa, tempo de vida, além da possibilidade de otimização dos processos utilizados (Miranda, 2009). Dentre os parâmetros obtidos num estudo cinético, os mais importantes são a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A). Segundo Menendéz et al. (1999), a energia de ativação representa a barreira que deve ser transposta para que a reação tenha início e o fator pré-exponencial, em reações homogêneas, está relacionado à frequência de colisões efetivas entre moléculas reativas.

O modelo cinético para a reação de decomposição térmica no estado sólido geralmente é determinado analisando-se os dados experimentais e utilizando uma equação que promova o melhor ajuste da curva obtida. Uma vez determinado o modelo cinético, o passo seguinte é a determinação dos parâmetros cinéticos os quais podem ser estipulados através de métodos analíticos.

De acordo com Gurgel et al. (2012) e Miranda (2009), a análise cinética de decomposição no estado sólido é baseada em uma equação cinética que apresenta uma única etapa, a qual pode ser descrita em função de k , T e $f(\alpha)$ na Equação 4.



$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Onde t é o tempo, T é a temperatura, α é o grau de conversão, $k(T)$ é o coeficiente de velocidade de conversão (depende da temperatura) e $f(\alpha)$ é a função que representa o modelo da reação.

O grau de conversão do processo (α) é uma forma normalizada dos valores de perda de massa da amostra decomposta (fração pirolisada) e é definida, de acordo com a Equação 5.

$$\alpha = \frac{mi - ma}{mi - mf} \quad (5)$$

Em que: mi é a massa inicial da amostra, ma é a massa atual da amostra no tempo t e mf é a massa da amostra após a pirólise.

A dependência da constante de velocidade de conversão com a temperatura pode ser descrita pela Equação de Arrhenius (Equação 6).

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde Ea é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), T a temperatura (K), R a constante dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e a A é o fator pré-exponencial (s^{-1}).

Substituindo a Equação (6) na Equação (4) obtém-se a Equação fundamental (7) de métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base nos resultados de TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

Como a variação do grau de conversão pode ser descrita em função da temperatura, quando a amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento constante ($\beta = \frac{dT}{dt}$), a equação pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \beta \quad (8)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento obtém-se a equação 9.

$$\frac{d\alpha}{dT} \beta = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

Que pode ser reescrita desta forma:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (10)$$

Através da integração da Equação 10, tem-se:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (11)$$

$G(\alpha)$ representa o mecanismo de reação. O segundo termo da equação pode ser resolvido através de métodos numéricos aproximados. Diante disto, vários métodos foram propostos visando soluções numéricas aproximadas da equação 11, que levaram a proposta de diferentes modelos para determinação dos parâmetros cinéticos particularmente a energia de ativação, Ea .

Dentre os métodos integrais e diferenciais mais utilizados na estimativa de parâmetros cinéticos, destacam-se os métodos de Kissinger (1957), de Coats-Redfern (1964), de Friedman (1964), de Freeman-Carroll (1958) e de Flynn-Wall-Ozawa (1966). Neste trabalho utilizaremos os métodos Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger para obtenção dos parâmetros cinéticos.

O Método de Flynn-Wall-Ozawa é um método integral isoconversional, que se baseia na conversão de um sinal (fluxo de calor ou perda de massa) em cada grau de conversão da decomposição da biomassa, sendo possível calcular os parâmetros cinéticos durante toda a decomposição térmica da amostra, com as aproximações feitas no segundo termo da equação 11 (Slopiecka et al., 2012).

Devido ao fato de que a integral de Arrhenius não possui solução analítica, muitas vezes é necessária a utilização de aproximações numéricas para estimativa de parâmetros cinéticos não isotérmicos. Nesse trabalho, a aproximação numérica utilizada para a integral de Arrhenius foi à proposta por Doyle ($\log p(x) = -2,315 - 0,4567x$). Neste caso, a equação 11 é transformada na equação 12 descrita a baixo:

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta} 0,00484 \exp\left(-1,052 \frac{Ea}{RT}\right) \quad (12)$$

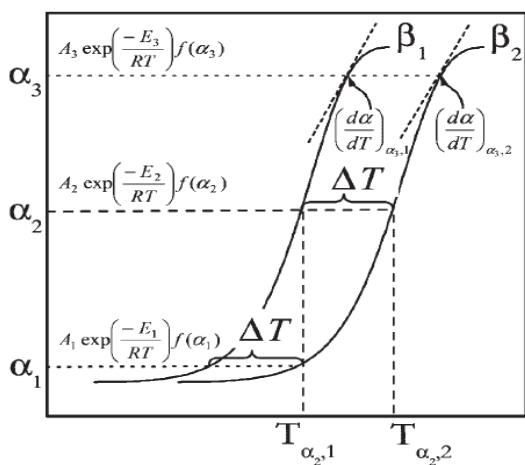
Aplicando o logaritmo e rearranjando a equação obtém-se:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AEa}{RG(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052\frac{Ea}{RT} \quad (13)$$

Para o método de Flynn-Wall-Ozawa a energia de ativação é obtida a partir da regressão linear dos gráficos de $\ln\beta$ versus $(1/T)$.

De acordo com o método FWO a decomposição térmica obedece a uma cinética de primeira ordem (Gurgel et al., 2012). O método descreve a cinética do processo usando múltiplas equações cinéticas de uma etapa, sendo cada qual associada a um grau de conversão, α da reação, conforme pode ser observado na Figura 26. Graças a este aspecto o método de isoconversão permite a detecção de processos complexos devido à variação da E_a em função do α . Por outro lado, a independência da E_a com α é um sinal de processo que ocorre em uma única etapa, com mecanismos de reação semelhantes (Vyazovkin and Sbirrazzuoli, 2006, Yao et al., 2008). Este conceito é interessante uma vez que o valor da energia de ativação é obtida para cada valor do grau de conversão entre 0 e 1.

Figura 26 - Representação do método de isoconversão.



Aplica-se a equação de Arrhenius em uma região estreita de temperatura relacionada com o grau de conversão da reação. A mudança da temperatura com a extensão da reação permite obter a energia de ativação por toda região experimental.

Fonte: Vyazovkin and Sbirrazzuoli, 2006.

O método de Kissinger é um método isoconversional diferencial usado para obter parâmetros como a energia de ativação de Arrhenius. Quando o modelo cinético é traduzido por uma reação química de ordem n , a função de conversão é dada por:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (14)$$

Substituindo as equações (6) e (14) em (4), tem-se a expressão da taxa de reação na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp \frac{Ea}{RT} \quad (15)$$

Sabendo que a taxa de aquecimento linear $\beta = \frac{dT}{dt}$ é dependente da temperatura (T) e tempo (t) dos experimentos de TGA não-isotérmicos, a equação (15) pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n \exp \frac{Ea}{RT} \quad (16)$$

Trata-se de um modelo livre não-isotérmico onde não há necessidade de calcular os parâmetros cinéticos (E_a e A) para várias conversões. Com isso, a energia de ativação é assumida constante para todos os valores de conversão. Assim, este método não pode detectar complexidades durante a reação de decomposição térmica.

No caso de uma reação de ordem n qualquer, o comportamento pode ser descrito pela Equação 16. O autor do método deriva esta equação para a determinação de E_a e A , baseando-se na temperatura de pico (T_m), a qual corresponde a taxa máxima de perda de massa ($d^2\alpha/dt^2 = 0$), conforme Equação 17:

$$\frac{Ea\beta}{RT_m^2} = An(1 - \alpha)_m^{n-1} \exp \frac{Ea}{RT_m} \quad (17)$$

Aplicando logaritmo neperiano na Equação 17 e rearranjando, tem-se:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{An(1 - \alpha)_m^{n-1}}{Ea} - \frac{Ea}{RT_m} \quad (18)$$

A partir da Equação 18, a energia de ativação (E_a) pode ser determinada para diferentes taxas de aquecimento, através da inclinação da reta do gráfico de $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ e $\frac{1}{T_m}$.

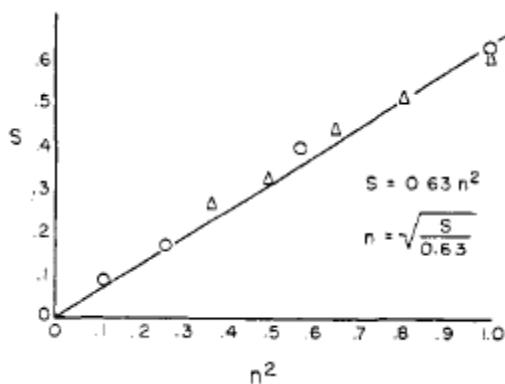
Kissinger também avaliou o efeito da ordem de reação sobre o formato do pico da DTG. Ele verificou que é possível determinar o grau de assimetria do pico em função de n . Para descrever quantitativamente o formato de pico, um "índice de forma" foi proposto, definido como o valor absoluto da razão das inclinações das tangentes nos pontos de inflecção das curvas, conforme demonstrado na Equação 19.

$$S = \left| \frac{(d^2\alpha/dt^2)_1}{(d^2\alpha/dt^2)_2} \right| \quad (19)$$

Em que os subscritos 1 e 2 referem-se aos valores dos pontos de inflexão, isto é, onde $d^3\alpha/dt^3=0$.

Os valores de S calculado pela equação 19 foram plotados contra n^2 (Figura 27). Os pontos formam uma reta definida por $S = 0,63n^2$. Rearranjando esta equação temos, $n = 1,26S^{1/2}$.

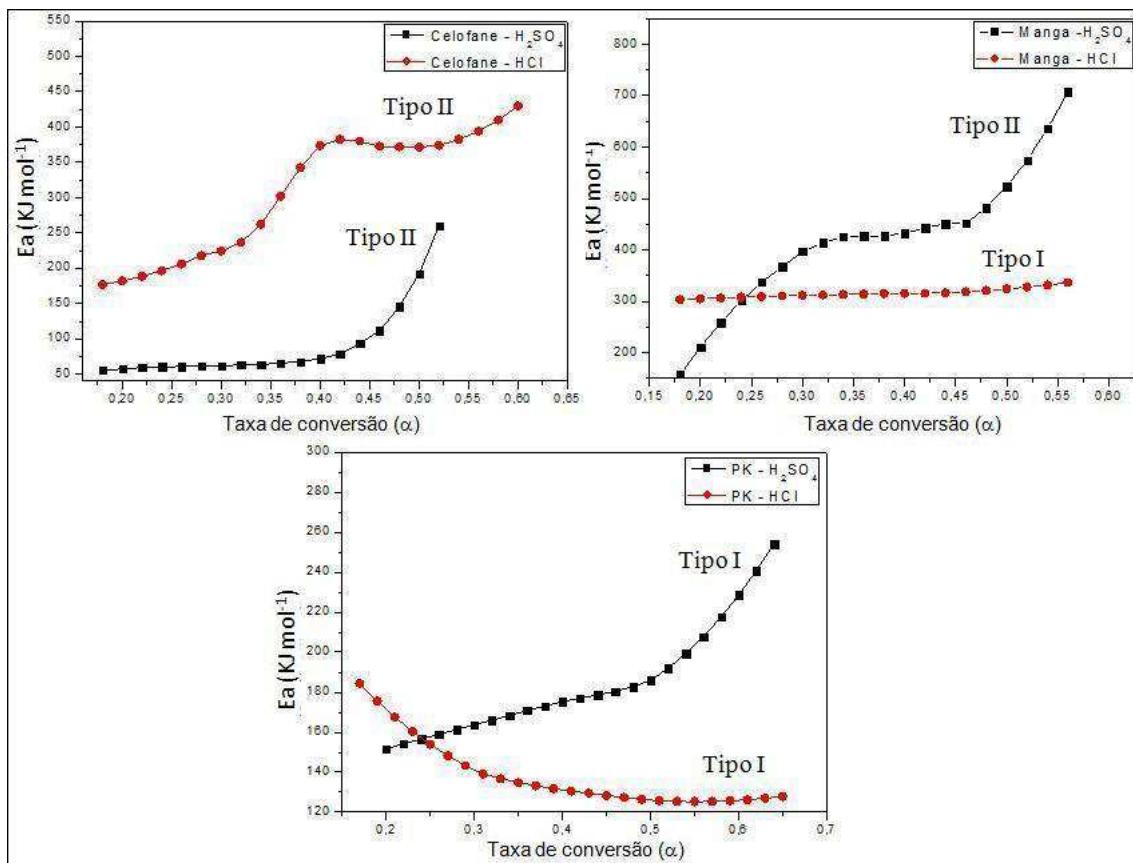
Figura 27 - Valores de S plotado em função de n^2 .



Fonte: Kissinger., 1957.

Henrique (2014) realizou o estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose, aplicando-se o método cinético FWO, partindo de materiais essencialmente com características de celulose tipo I (caroço de manga e polpa kraft de eucalipto) e celulose tipo II (celofane), através da hidrólise ácida com H_2SO_4 e HCl. Os resultados demonstraram que o tipo de ácido e também o tipo de polimorfo da celulose empregado na extração dos NC afetaram a cinética de degradação térmica dos nanocristais. Conforme apresentado na Figura 28, os NC extraídos com H_2SO_4 apresentaram menor E_a inicial que aqueles extraídos com HCl. Porém com o aumento da taxa conversão (α) foi observado um aumento nos valores de E_a , predominantemente para as amostras com o perfil de celulose tipo II. Nas amostras com perfil de celulose I, a E_a mostrou uma pequena diminuição ou manteve-se constante com o aumento de α . A exceção foi a amostra de polpa kraft de eucalipto extraída com H_2SO_4 que mostrou um comportamento similar as amostras de celulose tipo II.

Figura 28 - Comparação da energia de ativação em função da conversão (α) entre os NC de caroço de manga, celofane e polpa kraft de eucalipto (PK) extraídos com HCl e H_2SO_4 .



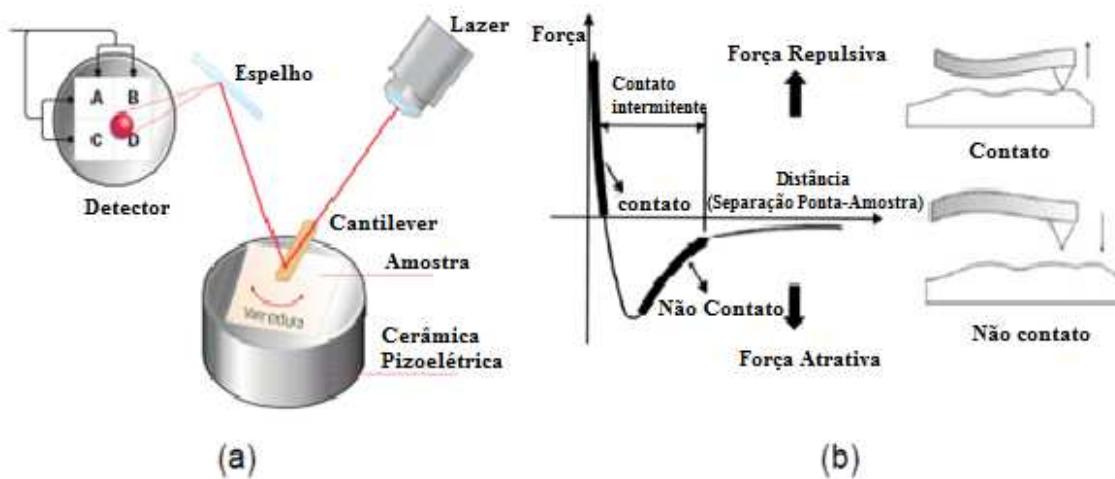
Fonte: Henrique, 2014.

3.4.3. Caracterização Morfológica por AFM

A microscopia por sonda é um conjunto de técnicas que se distinguem pela forma como a sonda interage com a amostra. Normalmente para materiais não condutores, como é o caso dos polímeros, é utilizada a técnica de microscopia de força atômica que está fundamentada nas deflexões de um cantilever. Esse possui em sua extremidade uma ponteira ou sonda com dimensões atômicas. As deflexões são causadas pelas forças de Van der Waals ou de atração ou repulsão coulombianas entre amostra-sonda. Estas deflexões causam modificações no sinal de um laser que incide sobre o cantilever e é refletido em um fotodetector, este por sua vez, capta estas modificações e fazem um alinhamento da amostra que é colocada sobre uma cerâmica piezoelétrica colocando a mesma na posição em que o laser incida no centro do fotodetector conforme ilustra a Figura 29 (a). Quando a cerâmica piezoelétrica alinha a amostra para o laser incidir sobre o centro do fotodetector um sinal pontual sobre o

relevo da amostra é obtido e assim a imagem topográfica que representa a morfologia da amostra é construída (Souza, 2009).

Figura 29 - (a) Esquema ilustrativo de um microscópio de força atômica; (b) interações da sonda com a amostra.



(Fonte: Souza, 2009).

Em longas distâncias ($d > 1 \text{ mm}$), praticamente não há qualquer interação entre a sonda e a amostra em um microscópio de força atômica. A medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \sim 50 \text{ nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra, tipicamente forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a separação seja da ordem de separação interatômica ($d \gg 0,5 \text{ nm}$), a partir deste ponto fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nessa distância, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra. A interação entre sonda e amostra pode ser observada na Figura 29 (b) (Souza, 2009).

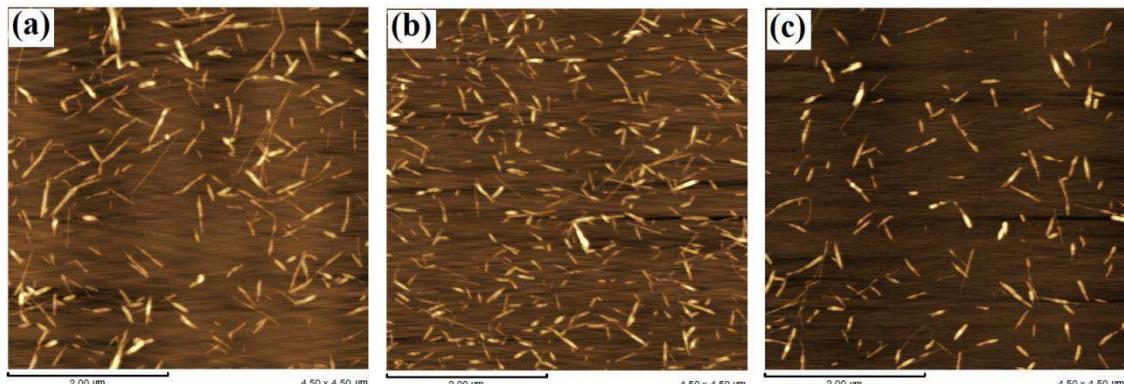
Um microscópio de força atômica pode operar de três formas em função da natureza de interação da sonda e a amostra, são elas, não-contato, contato e contato intermitente. Em modo não-contato em princípio não há contato físico entre sonda e amostra, apresentando a vantagem de não danificar a amostra, porém, a resolução normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros. Em modo contato é possível obter imagens com altíssima resolução, em escala atômica, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. Por fim, o modo de contato intermitente em que a sonda oscila sobre

a superfície da amostra, tocando-a periodicamente, reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e amostra são significativamente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo contato (Stern et al., 2007; Gardon, 1965).

A Figura 30 mostra as imagens de AFM dos nanocristais de celulose de sabugo de milho obtidos por Silvério et al (2013) após 30min de hidrólise (NCSM₃₀), 60min de hidrólise (NCSM₆₀) e após 90min de hidrólise (NCSM₉₀).

As imagens de AFM apresentam nanopartículas com formato de agulha, confirmando que a extração de NCSM foi bem sucedida.

Figura 30 - Imagens de AFM dos (a) NCSM₃₀, (b) NCSM₆₀ e (c) NCSM₉₀.

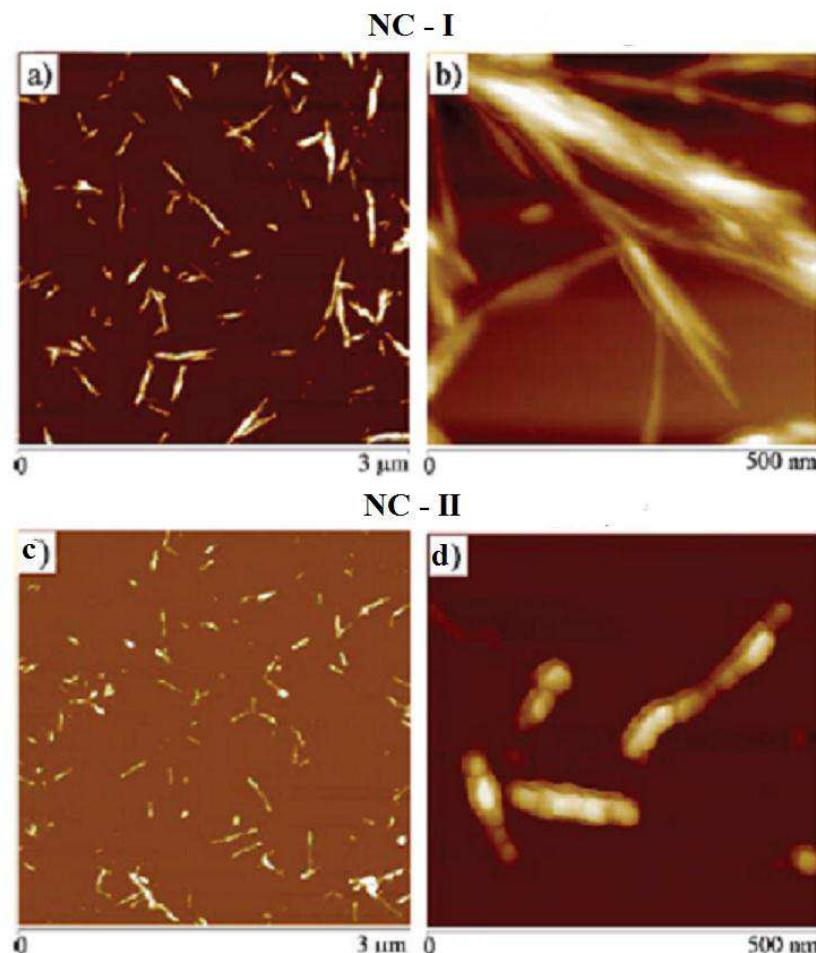


Fonte: Silvério et al., 2013.

Silvério et al (2013) também observaram em seu estudo que houve uma diminuição do valor do comprimento médio dos NCSM₃₀ em relação aos NCSM₆₀. Segundo os autores, isto foi devido principalmente à remoção da fase amorfa durante a hidrólise ácida. Comportamento semelhante foi observado quando se compara as amostras de NCSM₆₀ e NCSM₉₀; no entanto estas reduções de comprimento estão ligadas à remoção, não apenas da fase amorfa, mas também à destruição parcial das regiões cristalinas de celulose (Silva et al., 2009). Efeito semelhante, do tempo de hidrólise como interferente no comprimento médio dos NC, foi observado para NC extraídos de casca de soja e fibras de coco, sem, contudo alterar a estrutura acicular dos NC, o que foi suportado por imagens de AFM (Flauzino Neto et al., 2013; Rosa et al., 2010).

Sèbe e colaboradores (Sèbe et al., 2012) verificaram que a forma de nanocristais está diretamente relacionada com o tipo de polimorfo da celulose (I ou II). Nanocristais de celulose tipo II foram produzidos por tratamento de celulose microcristalina de algodão com ácido sulfúrico, controlando-se a quantidade e concentração de H₂SO₄ utilizado, bem como o tempo da reação de hidrólise. Os resultados de AFM apresentados na Figura 31 demonstraram que os nanocristais de celulose tipo II apresentam nanopartículas em forma de hastes com aspecto mais esférico e tamanho significativamente menor do que nanocristais de celulose tipo I que apresentam nanopartículas em forma de agulha, aspecto esperado considerando os trabalhos descritos na literatura. O comprimento e diâmetro médio foram estimados, sendo 246±12,8 e 5,9±2,3 nm, respectivamente, para nanocristais de celulose tipo I e 153±66 e 4,2±1,5 nm, respectivamente, para nanocristais de celulose tipo II.

Figura 31 – Imagens de AFM de nanocristais de celulose tipo I (NC - I) e tipo II (NC-II).



Fonte: Sèbe et al., 1997.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Ácido sulfúrico (95,0 – 98,0 % Vetec, P.A.), hidróxido de sódio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), clorito de sódio (NaClO_2 80%, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Synth), membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich). As amostras de folhas de Capim Mombaça (*Panicum maximum*) (CM) foram fornecidas pela Fazenda São Mateus, localizada no município de Comendador Gomes, Minas Gerais, Brasil, com posição geográfica de $19^{\circ}45'33''$ em latitude sul e $49^{\circ}10'33''$ de longitude oeste.

4.2. Purificação do Capim Mombaça

As folhas de capim mombaça (CM) foram trituradas em liquidificador industrial e peneiradas em peneiras de 14 *mesh*. Inicialmente, o CM foi tratado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 2% (m/m) durante 4 horas, a 100°C sob agitação mecânica. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com água da torneira até que o pH do eluído fosse aproximadamente 7 e posteriormente seco a 50°C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. Após este tratamento, as fibras foram branqueadas com uma solução composta de partes iguais (v:v) de tampão acetato (27 g de NaOH e 75 ml de ácido acético glacial, diluídos a 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (NaClO_2 em água a 1,7% m/m). O branqueamento foi realizado a 80°C durante 4 horas. As fibras branqueadas foram filtradas, lavadas com água da torneira até que o pH do eluído fosse aproximadamente 7 e posteriormente secas a 50°C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O material resultante do processo de purificação foi denominado de capim mombaça purificado (CMP). Estes procedimentos de deslignificação e branqueamento, também têm sido usados e/ou adaptados por outros pesquisadores (de Rodriguez et al., 2006; Siqueira et al., 2010a).

4.3. Composição Química

A seguir estão descritos os procedimentos para determinação da composição química (umidade, lignina Klason insolúvel, lignina Klason solúvel, celulose, hemicelulose e cinzas) do capim mombaça antes e após o tratamento químico de purificação. Todas as determinações foram realizadas com pelo menos três repetições para cada amostra.

4.3.1. Teor de Umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa de acordo com a norma TAPPI T264 OM-88 modificada. Uma massa de aproximadamente $2 \pm 0,01$ g de amostra foi colocada em cadinho, previamente seco e tarado. Este conjunto foi condicionado em estufa a 105 ± 3 °C por 2h, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Logo em seguida, o conjunto foi colocado na estufa por mais 1h a 105 ± 3 °C e foram repetidos os procedimentos de arrefecimento e pesagem até se atingir massa constante (quando as pesagens sucessivas não diferiram por mais de 0,01 g). Assim o teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra depois do processo de secagem.

4.3.2. Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com norma TAPPI T211 OM-93 modificada. Em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, foi colocada uma massa de aproximadamente 1 g de amostra e o conjunto foi condicionado a temperatura de 800°C em mufla por 2 h. Em seguida o sistema (cadinho + amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de cinzas foi determinado considerando a percentagem de massa do resíduo (amostra após a calcinação) com relação a massa inicial de amostra seca (Trindade et al., 2005).

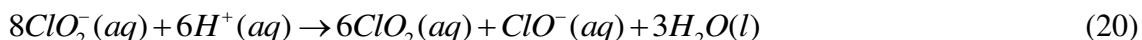
4.3.3. Teor de Lignina Klason Insolúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada seguindo a norma TAPPI T13M-54 modificada. Uma massa de aproximadamente $1 \pm 0,01$ g de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) ($d = 1,6389$ g mL^{-1}), macerada vigorosamente por 0,5h e deixada em repouso por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Ápos esse tempo, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tivesse um volume total de 575 mL) e aquecida em refluxo por 4h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado n°4, previamente seco e tarado. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 12h, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,01g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado

como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação a massa inicial de amostra seca.

4.3.4. Obtenção da Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido segundo a Equação 20.



O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado pelo método do clorito ácido como descrito por Browning (Browning, 1967). Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado nº2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 6h, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

4.3.5. Teor de Celulose

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24 % resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado como celulose (Browning, 1967). Foram transferidos 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 mL. Foram adicionados 100 mL de solução de KOH (5%) em uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O

erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2h. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado nº 2, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%) e, em seguida, com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, foram utilizados 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 ± 3 °C por 6h, e pesado. O conteúdo de celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

4.3.6. Teor de Hemiceluloses

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose e celulose em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

4.4. Extração de Nanocristais de Celulose

Após a purificação, o CMP foi triturado com um liquidificador e passado através de uma peneira de 14 *mesh* e, então, utilizado para extrair nanocristais por hidrólise ácida. A hidrólise foi realizada a 40 ° C durante 10 min, 20 min, 30 min e 40 min sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de CMP foram utilizados 30 mL de H₂SO₄ (11,22 mol/L). Após a hidrólise, foram utilizados dois procedimentos diferentes:

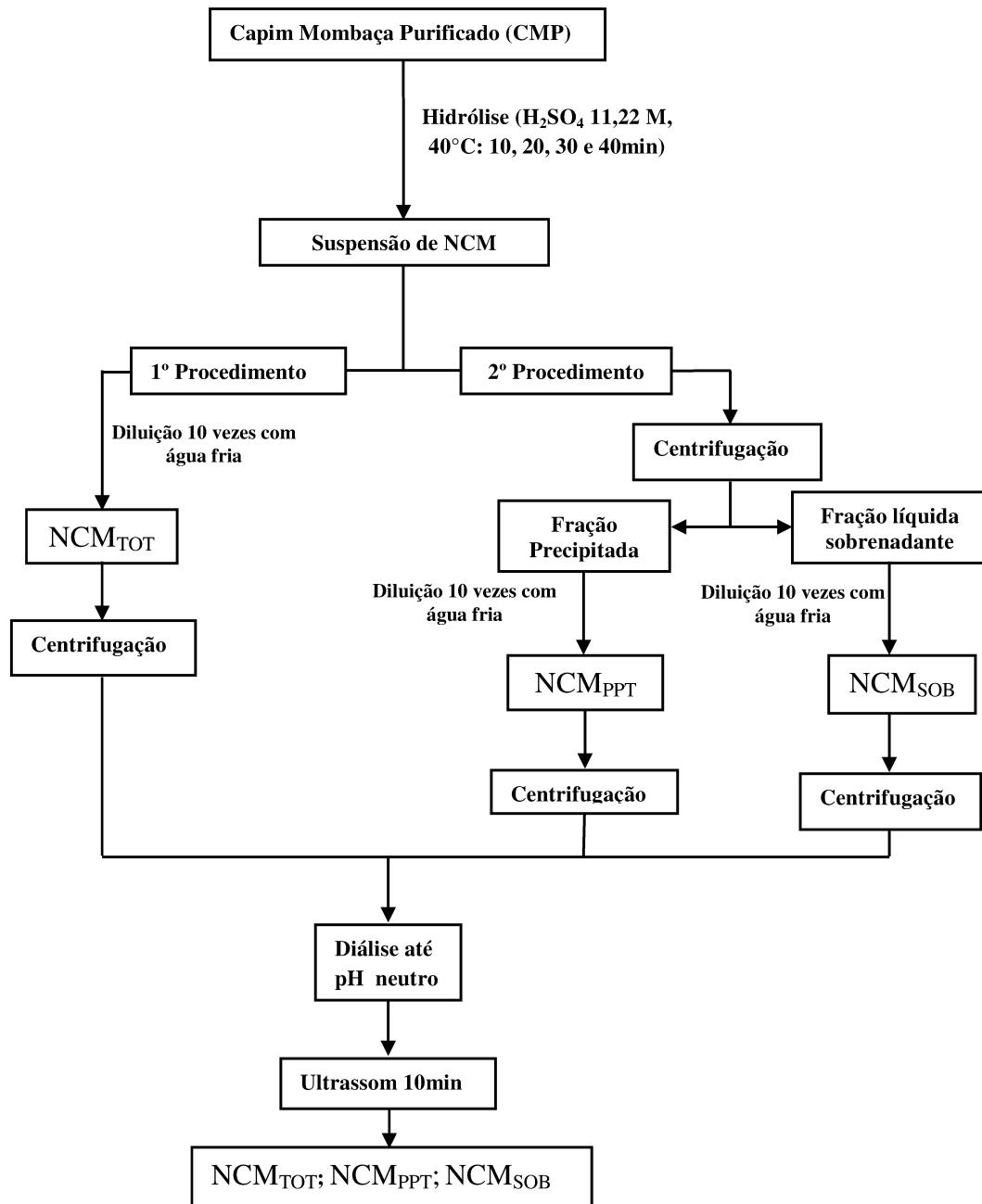
Primeiro Procedimento: a suspensão resultante após cada tempo de hidrólise empregado foi imediatamente diluída 10 vezes com água fria (± 5°C) para parar a reação de hidrólise, e centrifugada duas vezes por 10 min a 7500 rpm para remover o excesso de ácido. O precipitado foi então dialisado contra água da torneira até pH neutro (~ 4 dias) para remoção do resíduo de ácido, dos grupos sulfatos que não reagiram, sais e açúcares solúveis. Este procedimento foi chamado de hidrólise total (TOT) e os nanocristais de celulose de capim mombaça (NCM) obtidos com este procedimento foram nomeados de NCM_{10TOT}, NCM_{20TOT}, NCM_{30TOT} e NCM_{40TOT}.

Segundo Procedimento: neste procedimento, as suspensões resultantes a partir de cada tempo de hidrólise foram diretamente centrifugadas, obtendo-se assim duas frações separadas de material. Uma fração continha a fase do precipitado sólido e a outra fase, o líquido sobrenadante. Em seguida, estas frações foram também, separadamente, diluídas 10 vezes com água fria para parar a reação de hidrólise, centrifugou-se durante 10 min a 7500 rpm para remover o excesso de ácido e, subsequentemente, dialisado até se atingir pH neutro (~ 4 dias). Os nanocristais obtidos a partir das frações do sólido da fase precipitada (PPT) foram nomeados como NCM_{10PPT}, NCM_{20PPT}, NCM_{30PPT} e NCM_{40PPT}, e os nanocristais obtidos a partir das frações do líquido da fase sobrenadante (SOB) foram nomeados como NCM_{10SOB}, NCM_{20SOB}, NCM_{30SOB} e NCM_{40SOB}.

Subsequentemente, as suspensões (TOT, PPT e SOB) resultantes do processo de diálise foram tratadas com um dispersor do tipo Ultraturrax durante 10 min a 20000 rpm e dispersada com ultrassom durante 5 min (pulso utilizado: 4s On e 2s Off, sendo a energia acústica aplicada em torno de 15.000 J). As suspensões coloidais foram armazenadas sob refrigeração a 4 °C com a adição de algumas gotas de clorofórmio e hipoclorito de sódio, para evitar o crescimento de bactérias e fungos.

A Figura 32 a seguir mostra o esquema do procedimento experimental utilizado para obter os NCM a partir do CMP.

Figura 32 - Esquema do procedimento experimental para obtenção de NCM a partir de CMP (Fonte: próprio autor).



4.5. Análise Gravimétrica

Os rendimentos das hidrólises foram calculados secando alíquotas de 25 mL das suspensões de NCM_{TOT}, PPT, SOB a 105 °C durante 12 h numa estufa com circulação de ar. O rendimento foi determinado como a porcentagem da massa de NCM da suspensão em relação à massa inicial de fibra seca utilizada na hidrólise.

4.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do CM e do CMP foram obtidos utilizando o método do disco de KBr e um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. As amostras foram maceradas e misturadas com KBr em uma proporção mássica de 1:100 para preparar as pastilhas. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

4.7. Análise Elementar

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre antes e depois da hidrólise utilizando um analisador elementar EA1110-CHNS/O da CE Instruments. As massas empregadas foram entre 1 e 2 mg (com aproximação de 0,001 mg).

4.8. Massa Molar Viscosimétrica

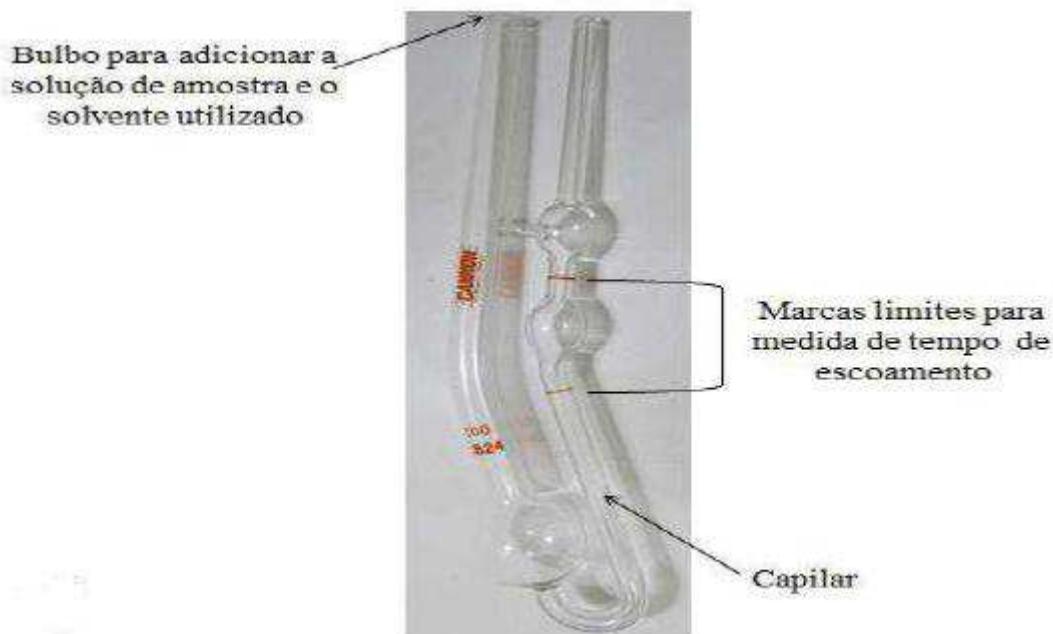
A natureza da viscosidade de soluções poliméricas se baseia no comportamento das macromoléculas em solução, ou seja, nas suas propriedades hidrodinâmicas, as quais estão relacionadas ao movimento da macromolécula em solução (Lucas *et al.*, 2001).

As massas molares viscosimétricas dos NCM foram determinadas a partir da determinação das viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de soluções de NCM em Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II).

As viscosidades intrínsecas $[\eta]$ das soluções de NCM foram obtidas através das medidas de fluxo do solvente e das soluções num viscosímetro de Cannon-Fenske (Figura 33). O sistema solvente usado foi uma mistura de 12,5 mL de Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II) e 12,5 mL de água destilada. O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostatizado na temperatura de 25 °C (Figura 34). Adicionou-se ao viscosímetro a

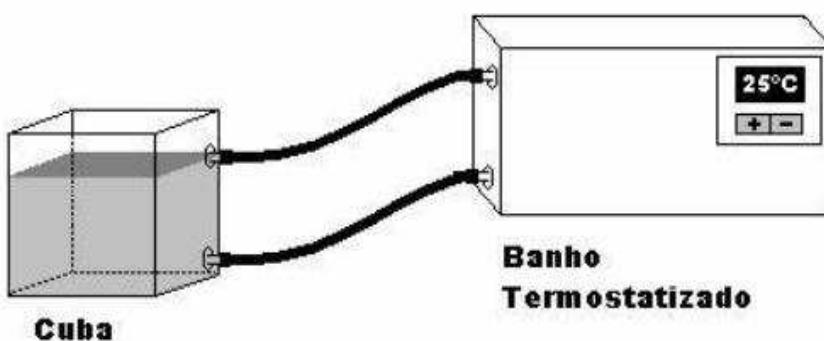
mistura solvente previamente preparada. O nível do solvente foi elevado à marca superior do mesmo usando um pipetador de borracha, e então o tempo de escoamento do solvente foi medido. O mesmo procedimento foi utilizado usando as soluções de NCM. As soluções de NCM foram feitas adicionando-se 0,125 g desses NCM à 25mL da mistura solvente água/hidróxido de bis (etilenodiamino)cobre(II).

Figura 33 – Representação ilustrativa do viscosímetro de Cannon-Fenske.



Da Silva, 2015.

Figura 34 - Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade.



Fonte: Meireles, 2011.

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução polimérica por extrapolação gráfica (Mello et

al., 2006) considerando que a viscosidade intrínseca é definida como mostrado na Equação 21.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{sp} / C] \quad (21)$$

Dentre as equações usadas podemos citar as equações 22 a 25:

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K_h \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Eq. de Huggins} \quad (22)$$

$$\ln \eta_{rel} / C = [\eta] - K_k \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Eq. de Kraemer} \quad (23)$$

$$\ln \eta_{sp} / C = \ln [\eta] + K_m \cdot [\eta] \cdot C \quad \text{Eq. de Martin} \quad (24)$$

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K_{sb} \cdot [\eta] \cdot \eta_{sp} \quad \text{Eq. de Schulz - Blaschke} \quad (25)$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, η_{sp} é a viscosidade específica, η_{rel} é a viscosidade relativa, C é a concentração da solução em g mL⁻¹ e K é uma constante de proporcionalidade. Neste trabalho a viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta (Solomon e Ciuta, 1962), Equação 26.

$$\eta = \sqrt{2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}) / C} \quad (26)$$

Esta equação permite encontrar a viscosidade intrínseca a partir de um único ponto. A equação de Solomon e Ciuta é obtida através da combinação das equações de Huggins e Kraemer, Equações 22 e 23, respectivamente. Considerando que as soluções avaliadas são diluídas e que a densidade do solvente e da solução são próximas $\eta_{rel} \sim t$ (tempo de escoamento da solução)/ t_0 (tempo de escoamento do solvente). A viscosidade específica $[\eta_{sp}]$ é dada por $[\eta_{rel} - 1]$.

Ao contrário das determinações por extrapolação gráfica, o método do ponto único independe do valor das constantes, uma vantagem considerando também a rapidez em processos em empresas como a determinação da viscosidade intrínseca de polpa celulósica. Com a obtenção da viscosidade intrínseca $[\eta]$ é possível encontrar o grau de polimerização (GP) da amostra e de posse deste valor a massa molar

viscosimétrica (M_v) do polímero pode ser encontrada. O grau de polimerização e a massa molar viscosimétrica média foram obtidos a partir das Equações 27 e 28.

$$GP^{0.905} = 0,75 \cdot [\eta] \quad (27)$$

$$M_v = 162 \cdot GP \quad (28)$$

4.9. Difração de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas de Raios – X do CMP e de todas as amostras de NCM foram obtidos em um Difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, empregando-se a radiação $K\alpha$ do Cu (1,5406 Å), com 2θ variando 5 a 40° e velocidade de varredura de 4°.min⁻¹, operando a uma potência de 40 kV com corrente de 30 mA.

Para a determinação do índice de cristalinidade, os difratogramas das amostras de celulose foram deconvoluídos em picos e halos referentes às regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Essas deconvoluções foram obtidas usando a função Pseudo-Voigt 1 do Origin® 8.0, como exibe a equação 29 (Cerqueira et. al., 2006).

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{(-4 \ln 2/w^2)(x-x_c)^2} \right] \quad (29)$$

Onde w corresponde à largura meia altura dos halos e picos, A corresponde a área do pico, m_u é o fator de forma, que está relacionado com o formato da curva, que assume valores entre zero (Gaussiana) e um (Lorentziana), x_c corresponde ao valor do centro dos picos e do halo, e x corresponde ao valor do ângulo de 2θ, y é a intensidade do espalhamento e y_0 refere-se a intensidade do espalhamento na linha de base (cujo y_0 é igual a zero).

O índice de cristalinidade foi calculado através da relação:

$$I_{cr}(\%) = \frac{A_C}{A_C + A_A} \cdot 100 \quad (30)$$

Onde I_{cr} é o grau de cristalinidade em porcentagem, A_C é a área dos picos cristalinos e A_A é a área do espalhamento da região amorfa.

4.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas com um equipamento Shimadzu SPM-9600 para avaliar as morfologias de todas as amostras de NCM obtidos com tempos de hidrólise de 20 min, 30 min e 40 min. Uma gota da suspensão diluída dos NCM foi depositada sobre uma superfície de mica recém clivada e seca com nitrogênio. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico (ou não-contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiras de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de 42 N m^{-1} . Os diâmetros dos nanocristais foram determinados utilizando o software VectorScan (software próprio do equipamento). Para eliminar o efeito de convolução entre a ponta da sonda e as nanopartículas, os diâmetros dos nanocristais foram estimados medindo as suas alturas, logo se assumiu que os NCM possuam formato cilíndrico (Beck-Candanedo et al., 2005). Cem nanocristais foram escolhidos aleatoriamente e duas medições de altura para cada nanocristal foram feitas para determinar o diâmetro médio dos NCM.

4.11. Análise Térmica

As estabilidades térmicas das amostras de CMP e NCM foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg foram colocadas em porta-amostras de alumina e aquecidas de 25 até 600°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL min^{-1} . As análises foram efetuadas em quatro taxas de aquecimento diferentes ($5, 10, 20$ e $40^\circ\text{C min}^{-1}$). Os resultados obtidos foram utilizados para calcular os parâmetros cinéticos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Química do Capim Mombaça (CM)

O tratamento alcalino foi realizado para solubilizar a lignina, pectinas, hemiceluloses e proteínas (Dufresne et al., 1997), enquanto que o branqueamento foi aplicado para remover a lignina residual (de Rodriguez et al., 2006; Wang et al, 2007a). A Figura 35 mostra a imagem de uma pastagem de CM (a), as folhas secas e moídas de CM (b) e fibras de CMP obtidas após o processo de purificação. A cor branca das fibras purificadas indica a possível remoção da lignina da amostra. Este resultado pode ser confirmado através das análises químicas apresentadas na Tabela 6 e da avaliação dos espectros na região do infravermelho, mostrados na figura 36. O rendimento da purificação foi de 52%, calculado com base na massa inicial seca de CM.

Figura 35 - Fotografia da pastagem de CM (a), folhas secas e moídas de CM (b) e fibras de CMP obtidas após o processo de purificação.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 6 apresenta os valores percentuais dos componentes majoritários (macromoleculares) encontrados no CM e do CMP.

Tabela 6 - Principais constituintes do CM e do CMP. Os resultados são relativos à massa de amostra seca e estão expressos como % média ± desvio padrão.

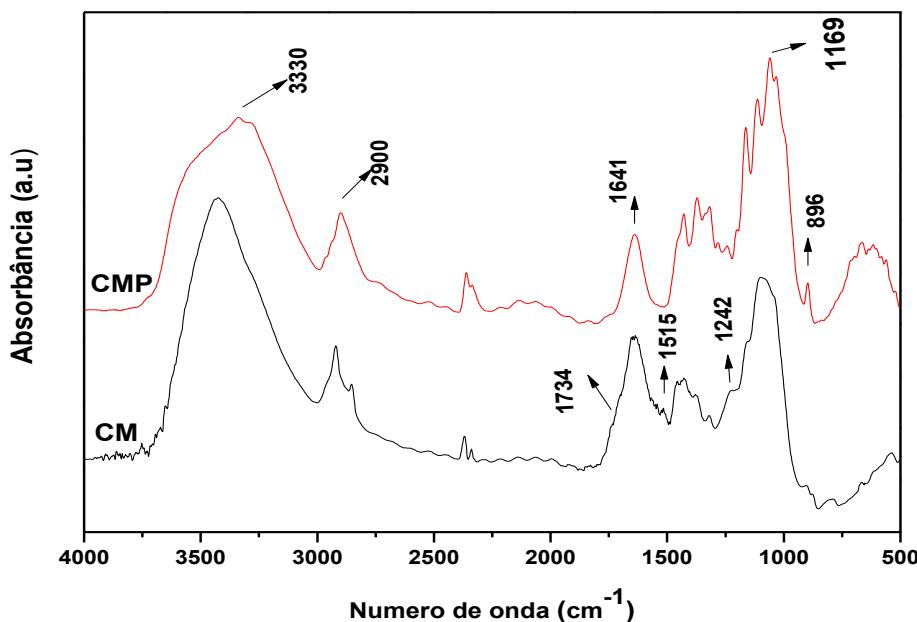
	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina Klason Insolúvel (%)	Cinzas (%)	Total da matéria seca (%)
CM	33,9 ± 3,6	29,6 ± 4,1	18,6 ± 3,6	2,2 ± 0,3	84,3
CMP	61,9 ± 2,8	26,2 ± 2,3	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	91,7

Os valores encontrados neste trabalho se assemelham aos reportados por Coan et al (2005), 35,3% para celulose, 29,7% para hemicelulose e 7,4% para lignina. Entretanto, é importante ressaltar que são muitos os fatores que podem influenciar a composição química de um material lignocelulósico, por exemplo: diferenças genéticas, diferenças na cultura (época de plantio, tipo de adubação) e ambientais (temperatura, água, clima). O material bruto CM e o CMP possuem 9,8% ± 0,2 e 7,6% ± 0,2, de umidade respectivamente. A soma da percentagem de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas para a CM corresponde a 84,3% da matéria seca total, indicando que existem outros componentes como, por exemplo, extractivos que contribuem para a massa total do CM. Após o processo de deslignificação, Tabela 6 (CMP), observa-se a remoção da lignina com uma redução de porcentagem desta na amostra deslignificada. Esta amostra possui ainda a contribuição das hemiceluloses que não foram totalmente removidas da amostra após o processo de deslignificação.

A redução da porcentagem de lignina é o aspecto principal que foi alcançado com este procedimento, uma vez que a lignina age como um aglutinante natural desfavorecendo as reações de hidrólise da celulose, protegendo as fibras originais. Com a redução da porcentagem de lignina a produção de nanocristais de celulose, objetivo deste trabalho, é possível.

O processo de deslignificação pode ser acompanhado através da espectroscopia na região do infravermelho, conforme o apresentado na figura 36.

Figura 36 - Espectro de FTIR para a CM e CMP



Fonte: próprio autor.

O perfil do espectro CMP é típico de materiais celulósicos sendo que as principais bandas observadas são a banda em 3430 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O – H, 2900 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo C – H, 1641 cm^{-1} atribuída a deformação angular das moléculas de água que estão absorvidas na estrutura da celulose, 1169 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação ($\text{C}_1 - \text{O} - \text{C}_5$) e 896 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1 - \text{O} - \text{C}_4$) (Adebajo e Frost, 2004). Estes picos se tornam evidentes na amostra deslignificada, indicando o aumento da porcentagem de celulose e a redução da lignina.

No espectro de CM, o pico em de 1734 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O dos grupos carbonila e acetila das hemiceluloses e ligninas. A presença de anéis aromáticos da lignina pode ser observada através da presença de um pico de baixa intensidade em 1515 cm^{-1} . No mesmo espectro a banda em 1242 cm^{-1} corresponde à deformação assimétrica axial de =C–O–C, a qual é geralmente observada quando grupos como éter, éster e fenol estão presentes (Siqueira *et al.*, 2010 b). Estes picos e bandas apresentam intensidade reduzida ou desaparecem no espectro de CMP e isto pode ser explicado principalmente pela redução do teor de lignina após a deslignificação.

Esta celulose obtida do CM purificado (CMP) foi empregada na extração dos nanocristais de celulose (NC) caracterizados neste trabalho.

5.2. Extração e Caracterização de Nanocristais de Celulose.

A celulose extraída do CM foi hidrolisada com ácido sulfúrico 11,22 mol/L para obtenção dos NC. Neste processo o tempo de hidrólise foi variado e o rendimento dos NC separados através do procedimento 1 (TOT – NC sem separação prévia) e do procedimento 2 (PPT – fração precipitada e SOB – fração que permanece no sobrenadante) foi avaliado por pesagem e comparação com a massa inicial de celulose, conforme pode ser observado na tabela 7.

Tabela 7 - Rendimento e índice de cristalinidade (I_{Cr}) para diferentes amostras de NCM.

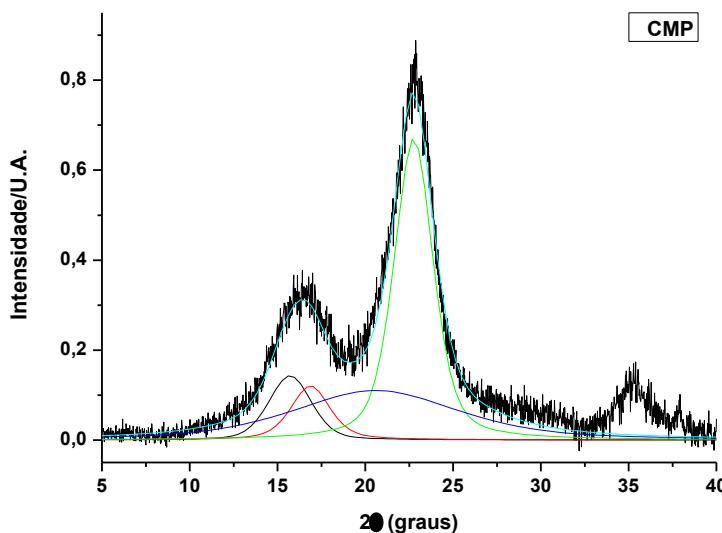
Hidrólise Tempo (min)	Rendimento (%)			I_{Cr} (%)		
	TOT	PPT	SOB	TOT	PPT	SOB
10	72,44	55,86	20,62	57,65	60,91	51,64
20	67,04	43,15	17,14	62,83	60,39	51,07
30	51,86	30,30	12,15	58,54	60,27	51,44
40	35,15	21,98	7,62	55,23	60,18	37,47

* $I_{Cr,CMP}$: 66,25%

Como já esperado, o rendimento dos NCM separados no procedimento 1(NCM_{TOT}) é superior ao observado no procedimento 2, NCM_{PPT} e NCM_{SOB} , uma vez que o primeiro representa todas as frações de NCM que são obtidas durante a hidrólise, sendo a soma da contribuição de todos os NCM (PPT e SOB). Observou-se uma queda no rendimento na produção de NCM com o aumento do tempo de hidrólise. A reação de hidrólise ocorre predominantemente nas regiões amorfas da celulose, entretanto considerando a concentração do ácido sulfúrico e o maior tempo de hidrólise, um maior inchamento das fibras pode ocorrer com aumento da fragmentação das cadeias celulósicas e hidrólise de regiões cristalinas com cristais pouco perfeitos e mais sensíveis a penetração do ácido sulfúrico.

Para avaliar a estrutura cristalina dos NC o perfil dos difratogramas de raios-X (DRX) foi avaliado. Na figura 37, é apresentado o DRX da amostra de celulose original.

Figura 37 - Difratogramas de raios –X obtidos para CMP.



Fonte: próprio autor.

Para avaliação do grau de cristalinidade das amostras foi realizada a deconvolução dos difratogramas considerando os padrões da celulose I e II, formas mais comuns para obtenção da celulose, sendo a primeira predominante na celulose nativa e a última, a celulose II, uma das formas da celulose regenerada (reprecipitada). Os valores do índice de cristalinidade ($I_{Cr}(\%)$) obtidos estão apresentados na Tabela 7. Os DRX deconvoluídos com o ajuste não linear das curvas para obtenção do índice de cristalinidade das demais amostras estão apresentados no Anexo I.

Na tabela 7, observa-se que o índice de cristalinidade das amostras sofre pequenas alterações com o tempo de hidrólise variando entre 10 a 30 minutos. Mudanças mais significativas são observadas para as amostras produzidas com 40 minutos de ensaio, principalmente para a fração de NCM extraída do sobrenadante (NCM_{40SOB}). Uma possível explicação para este fato está relacionada às diferenças morfológicas existentes entre os NCM produzidos, que podem ser identificadas através do perfil dos difratogramas de raios-X dos NCM separados através dos procedimentos empregados neste trabalho.

O perfil dos DRX de acordo com a condição de hidrólise pode ser observado na Figura 38. No padrão de difração da celulose original, CMP, podem ser observados três picos em 2θ igual a $15,75^{\circ}$ (plano 101), $16,87^{\circ}$ (plano $1\bar{0}\bar{1}$) e $22,75^{\circ}$ (plano 002). A presença destes picos indica que a celulose apresenta a estrutura da celulose I. Para os

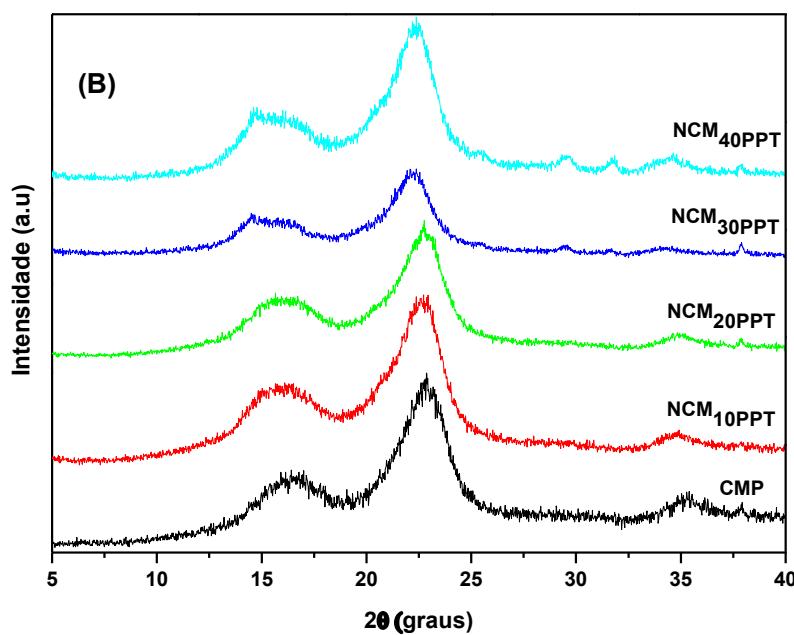
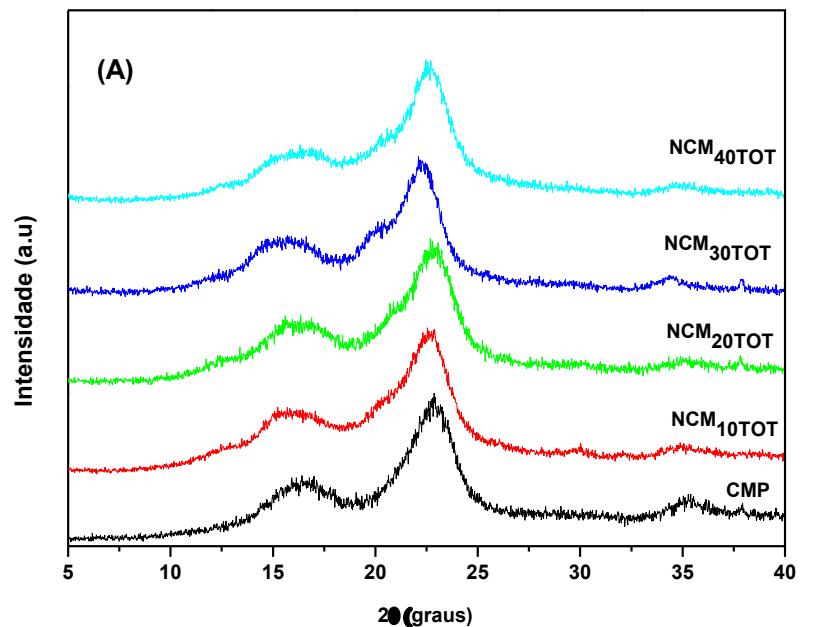
NCMs observam-se algumas mudanças no perfil, sendo estas mais significativas para as amostras obtidas a partir do sobrenadante (SOB) no procedimento 2.

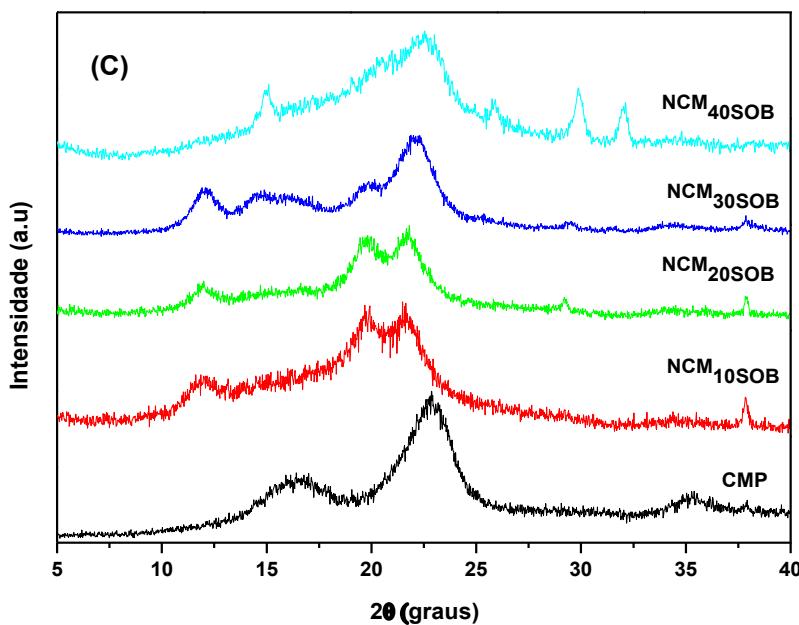
Para os NCMs separados a partir do procedimento 1 (TOT), para todos os tempos de hidrólise, observam-se os picos em 2θ aproximadamente $14,70^0$, $16,40^0$ e $22,60^0$ e dois ombros em 2θ aproximadamente $12,60^0$ e $20,00^0$. O padrão indica a extração de NCMs que apresenta estrutura cristalina predominantemente de celulose I, entretanto, existe uma pequena contribuição de celulose II, uma vez que a celulose II apresenta planos em 2θ aproximadamente em 12^0 (plano 101), 20^0 (plano $10\bar{1}$) e 22^0 (plano 002), sendo os ombros identificados como sinal da presença de NCMs que apresentam estrutura de celulose II. A presença deste NCMs é uma possível confirmação da reprecipitação da celulose dissolvida durante o processo de hidrólise, junto com os nanocristais resultantes do processo (Sèbe et al., 2012; O'Sullivan, 1997).

Este aspecto pode ser confirmado a partir dos resultados obtidos no procedimento 2, onde os NCMs são separados em duas frações: uma que apresenta os NCMs extraídos naturalmente no meio (PPT) e outra que é reprecipitada e regenerada a partir do sobrenadante (SOB).

O padrão de difração de raios-X dos NCM_{PPT} não apresenta o pico em 2θ aproximadamente em 12^0 . Este aspecto mostra que a amostra obtida neste procedimento possui predominantemente NCMs com estrutura de celulose I, sem contribuição de outra população de NCM, com estrutura de celulose II, que ficam dissolvidos no sobrenadante. Este fato é confirmado a partir da reprecipitação de NCMs do sobrenadante com estrutura cristalina predominantemente de celulose II, onde são observados os picos em 2θ igual a $12,00^0$ (plano 101), $20,00^0$ (plano e $10\bar{1}$) e 22^0 (plano 002) predominantemente, conforme pode ser observado na Figura 38. Os difratogramas de raios-X dos NCMs regenerados a partir do sobrenadante apresentam mudanças estruturais mais significativas com o tempo de hidrólise, principalmente relacionadas ao aumento da fração de material amorfó. Tal comportamento indica que o material inicialmente dissolvido é mais sensível a hidrólise e, portanto, serão reprecipitados nanocristais com estrutura de celulose II predominantemente e maior porção de regiões amorfas conforme o tempo de hidrólise aumenta. Portanto, pode-se concluir que a presença de celulose do tipo II está associada a reprecipitação e recristalização de celulose regenerada após a hidrólise, uma vez que o ácido sulfúrico 11,22 M pode atuar como solvente para a celulose (Xiang et al., 2003; Jayme and Lang, 1963).

Figura 38 - Padrões de difratogramas de raios –X obtidos para (a) NCM_{TOT} e CMP; (b) NCM_{PPT} e CMP; (c) NCM_{SOB} e CMP.





(Fonte: do próprio autor).

Adicionalmente, as amostras NCM_{PPT} são ricas em frações de nanocristais recuperados durante a centrifugação antes da adição de água, mantendo praticamente a estrutura da celulose original (celulose I) e, portanto, maior grau de cristalinidade, pois há pouca reprecipitação de celulose e esta amostra é predominantemente formada por nanocristais que não se dissolveram durante a hidrólise. Isto pode ser confirmado através dos difratogramas na Figura 38, onde as amostras NCM_{PPT} tem perfil similar ao da CMP, de celulose do tipo I, verificada pela presença de picos em $2\theta = 15^\circ$ (plano 101), 17° (plano $10\bar{1}$), 21° (plano 021) e 23° (plano 002).

Os NCM extraídos foram dispersos em água destilada para produção de sistemas coloidais. A Figura 39 apresenta as suspensões produzidas com NCMs (TOT) separados a partir do procedimento 1, com tempos de hidrólise de 10 a 40 min.

Figura 39 – Suspensões coloidais das amostras de NCM_{TOT} obtidas após os tempos de hidrólise 10, 20, 30 e 40min.

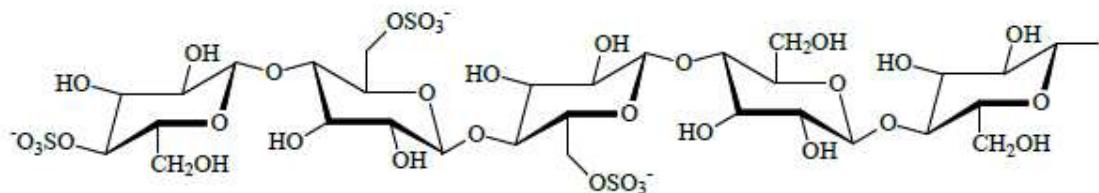


Fonte: próprio autor.

A hidrólise com ácido sulfúrico envolve a introdução de grupos sulfatos na superfície dos NCM, e estes grupos sulfatos carregam a superfície dos NCM negativamente provocando uma estabilização aniônica por forças de repulsão, levando assim à obtenção de dispersões aquosas estáveis (Figura 39) (Beck-Candanedo et al., 2005; Lima e Borsali, 2004; Silva e D'Almeida, 2009).

A figura 40 apresenta uma representação para a modificação dos NC pela ligação dos grupos sulfatos à estrutura dos NC de celulose.

Figura 40 – Representação esquemática de grupos de grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose da superfície dos nanocristais de celulose durante a hidrólise com H₂SO₄.



Fonte: Beck-Candanedo et al., 2005.

A concentração de enxofre foi determinada através dos dados de análise elementar, apresentados na forma de porcentagem de grupos sulfatos na Tabela 8. Os resultados desta análise, assim como a estabilidade das suspensões coloidais, confirmam a incorporação de grupos sulfato em todas as amostras NCM após hidrólise com ácido sulfúrico.

Tabela 8 - Concentração de grupos sulfatos das amostras de NCM obtidas por análise elementar.

SO_4^{2-}	NCM ₁₀			NCM ₂₀			NCM ₃₀			NCM ₄₀		
	TOT	PPT	SOB									
n(mmol/kg))	6,3	3,5	3,9	6,9	3,1	4,2	7,3	3,6	4,1	7,9	3,9	4,4

Os dados apresentados mostram que grupos sulfatos estão presentes em todos os NCM, sendo responsáveis pela relativa estabilidade das dispersões coloidais. Roman e Winter, 2004, produziram NC com diferentes porcentagens de grupo sulfatos variando de 6,5 a 50,8 mmol/kg. Os valores obtidos neste trabalho variam entre 6,3 a 7,9 mmol/kg. Estes valores indicam um pequeno aumento da porcentagem destes grupos com o tempo de hidrólise, podendo ser considerado não significativa e provavelmente os NC apresentam, aproximadamente, a mesma carga de superfície. A pequena diferença observada pode estar associada com a falta de um controle rigoroso do tempo de diálise, uma vez que a diálise promove a desulfatação sobre as superfícies dos nanocristais (Wang et al., 2007b).

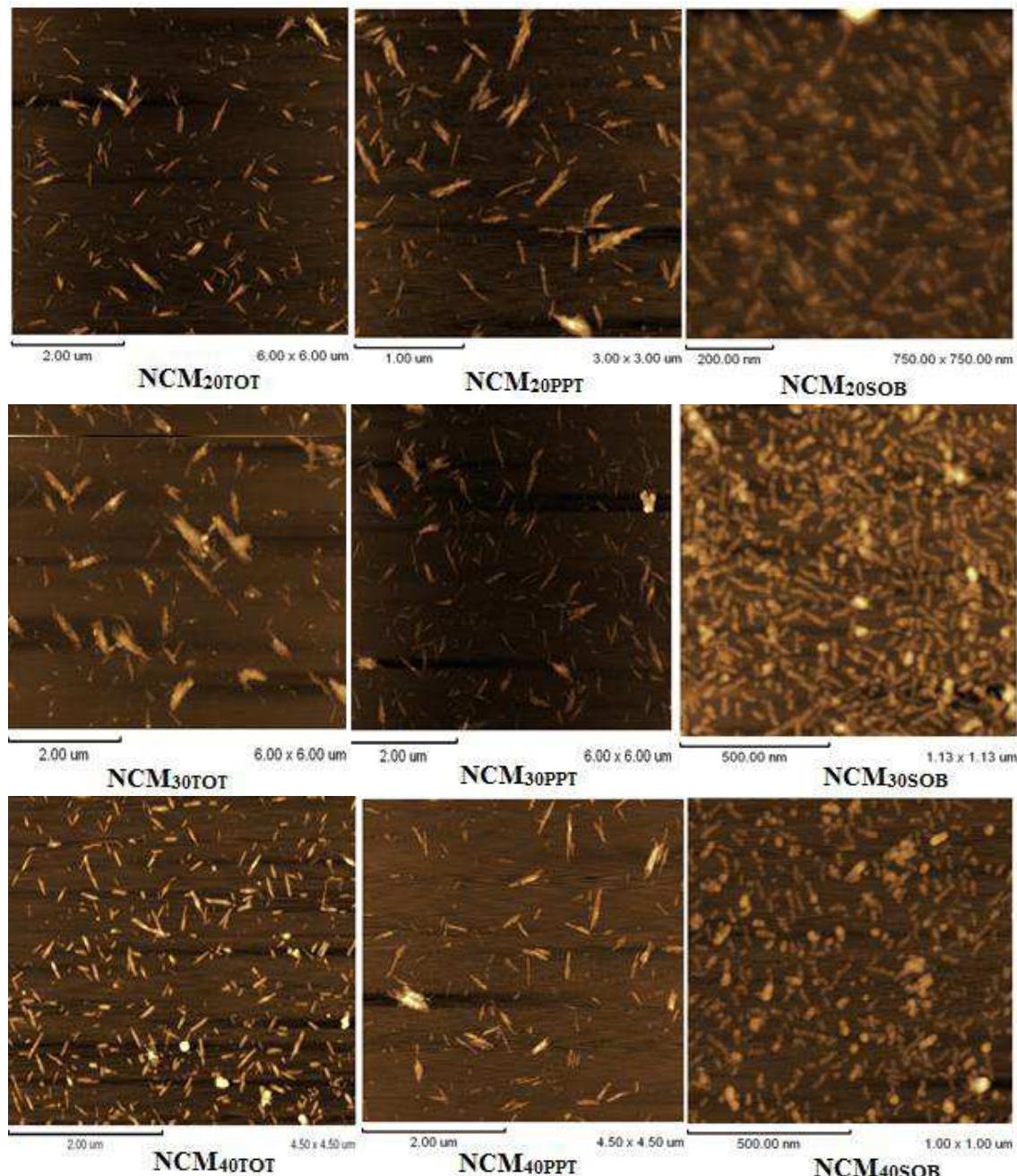
Para os NCM obtidos a partir do sobrenadante observa-se uma redução significativa do índice de cristalinidade para os NCM obtidos para o tempo de 40 min. Além disto, a massa de NCM_{SOB} diminui significativamente com o aumento do tempo de hidrólise. Esta fração de nanocristais possui, maior área superficial, aspecto que pode ser confirmado pelos dados de Microscopias de Força Atômica apresentados na Figura 41 e na Tabela 9, sendo mais suscetível a hidrólise, aspecto discutido anteriormente a partir dos dados de I_{Cr}(%) e os perfis dos difratogramas de raios-X.

Na Microscopia de Força Atômica (AFM), a morfologia dos NCM pode ser avaliada além do seu formato. A partir desta técnica é possível estimar as dimensões dos NC apesar das limitações quanto à geometria e o tamanho da ponteira, que podem levar a superestimar as dimensões dos NCM. Assumindo que os nanocristais têm o formato cilíndrico, para compensar o alargamento da imagem devido à convolução da ponta da sonda e das nanopartículas, a altura dos NC é tomada como diâmetro equivalente (Beck-Candanedo et al., 2005.; Kvien et al., 2005). Já para as medidas de comprimento este efeito é inevitável (Beck-Candanedo et al., 2005; Rusli et al., 2011).

A Figura 41 apresenta as imagens de AFM de NCM_{TOT}, NCM_{PPT} e NCM_{SOB} obtido nas hidrólises de tempo 20 min, 30 min e 40 min. Nas amostras NCM_{TOT} e

NCM_{PPT}, as imagens de AFM apresentam nanopartículas em forma de agulha, aspecto esperado considerando os trabalhos descritos na literatura citados anteriormente (Silvério et al., 2013; Flauzino Neto et al., 2013; Rosa et al., 2010). Os NCM_{SOB} apresentam estrutura morfológica diferente dos outros NCMs com nanopartículas em forma de hastes com aspecto mais esférico. Este comportamento pode estar relacionado às diferenças observadas nos padrões de raios-X onde os NCM_{SOB} apresentam estrutura de celulose II predominantemente. Os padrões apresentados para as amostras NCM_{PPT} e NCM_{TOT} apresentam perfis de celulose tipo I para todos os tempos de hidrólise e morfologia com formato acicular por toda a amostra. Diferentes morfologias de NC de celulose podem ser encontradas devido às diferentes condições de hidrólise. Neste sentido, a hidrólise da celulose com misturas de ácidos pode levar a formação de estrutura na forma de agulhas, de hastes e esféricas (Wang, et al., 2007). Sèbe e colaboradores (Sèbe et al., 2012) verificaram que a forma de nanocristais está diretamente relacionada com o tipo de polimorfo da celulose (I ou II).

Figura 41 - Imagens de AFM de NCM_{TOT}, NCM_{PPT} and NCM_{SOB} obtidas para os diferentes tempos de hidrólise estudados.



Fonte: próprio autor.

Os valores de comprimento (L), do diâmetro (D) e da razão de aspecto (L/D) obtidas através de várias imagens de AFM dos NCM_{TOT}, NCM_{PPT} NCM_{SOB} são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Comprimento, diâmetro e razão de aspecto para amostras de NCM_{TOT}, NCM_{PPT} and NCM_{SOB}.

Tempo hidrólise (min)	NCM _{TOT}			NCM _{PPT}			NCM _{SOB}		
	comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (nm)	comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (nm)	comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (nm)
20	301,5±48,2	6,2±1,7	48,6±23,8	316,3±59,2	6,0±1,4	52,3±25,5	73,3±20,2	3,10±0,5	23,6±7,8
30	255,5±50,9	5,6±1,5	45,3±14,6	265,1±32,7	4,9±1,0	53,7±14,9	73,1±8,4	3,09±1,0	23,6±7,3
40	181,3±38,3	5,3±1,7	28,0±13,9	239,0±59,1	4,8±1,1	49,3±14,0	73,1±13,7	2,72±0,4	26,8±6,2

O aumento do tempo de hidrólise leva a uma pequena alteração na razão de aspecto (L/D), sendo mais evidente para 40 minutos de hidrólise para a amostra NCM_{TOT}, para as amostras NCM_{PPT} estas mudanças são menos evidentes. Estas pequenas alterações são esperadas uma vez que o aumento do tempo de hidrólise pode levar ao inchamento e modificação das regiões cristalinas levando a redução das dimensões dos NC formados (Rosa et al., 2010). Os dados apresentados na Tabela 9 mostram que não existe alteração significativa dos tamanhos e dos diâmetros dos NCM_{TOT}, NCM_{PPT} e NCM_{SOB}. Sob as condições experimentais estudadas (NCM_{TOT}, NCM_{PPT} e NCM_{SOB}), não foram observadas reduções significativas da razão de aspecto com o aumento do tempo de hidrólise, exceto no caso da amostra NCM_{40TOT}. No entanto, comparando cada condição (NCM_{TOT}, NCM_{PPT} e NCM_{SOB}) para o mesmo tempo de hidrólise, uma variação na razão de aspecto pode ser observada, as amostras de NCM_{PPT} apresentam os valores mais elevados, enquanto que as amostras de NCM_{SOB} apresentam valores inferiores. As amostras de NCM_{PPT} e NCM_{TOT} praticamente apresentam a mesma razão de aspecto e representam os NCMs que possuem predominantemente a estrutura da celulose I, diferente das amostras NCM do sobrenadante que apresentam valores inferiores da razão de aspecto em comparação as primeiras e estrutura da celulose II, predominantemente. Estas diferenças podem ser atribuídas à organização da estrutura cristalina, onde a celulose II apresenta, devido ao processo de regeneração da celulose, uma estrutura que gera um cristal com maior desorganização interna, o que muda sua estrutura como pode ser visto nas imagens de AFM e com menor razão de aspecto.

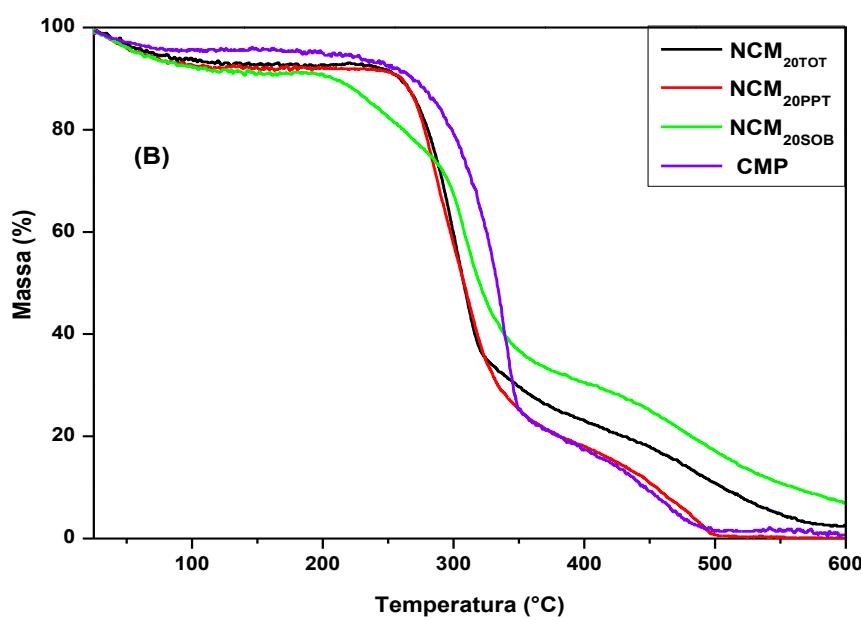
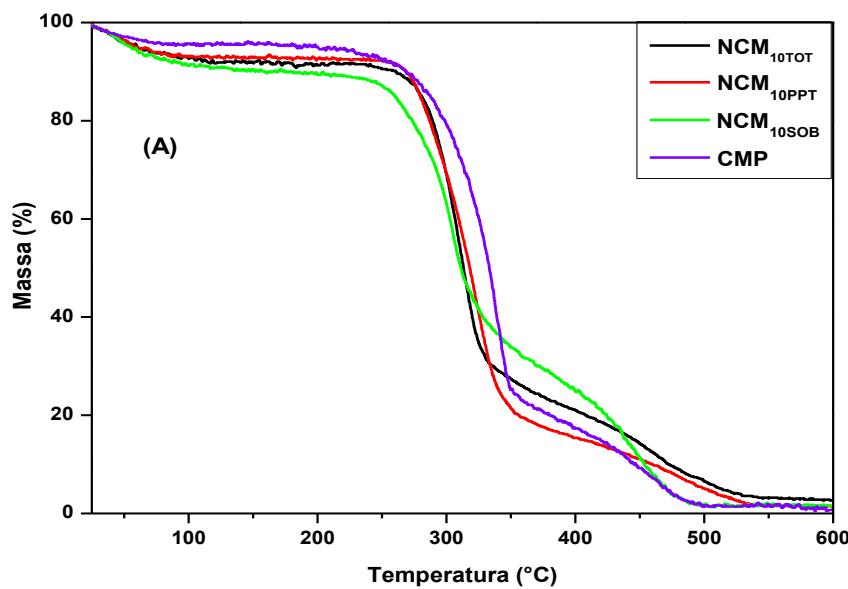
Os valores médios da razão de aspecto para o NCM encontrados neste trabalho são próximos aos valores relatados na literatura para nanocelulose. Uma das possíveis aplicações destes materiais, principalmente aqueles com estrutura na forma de agulhas com maior razão de aspecto é o uso como agentes de reforço em nanocompósitos (Kalia et al, 2011; Silvério et al, 2013).

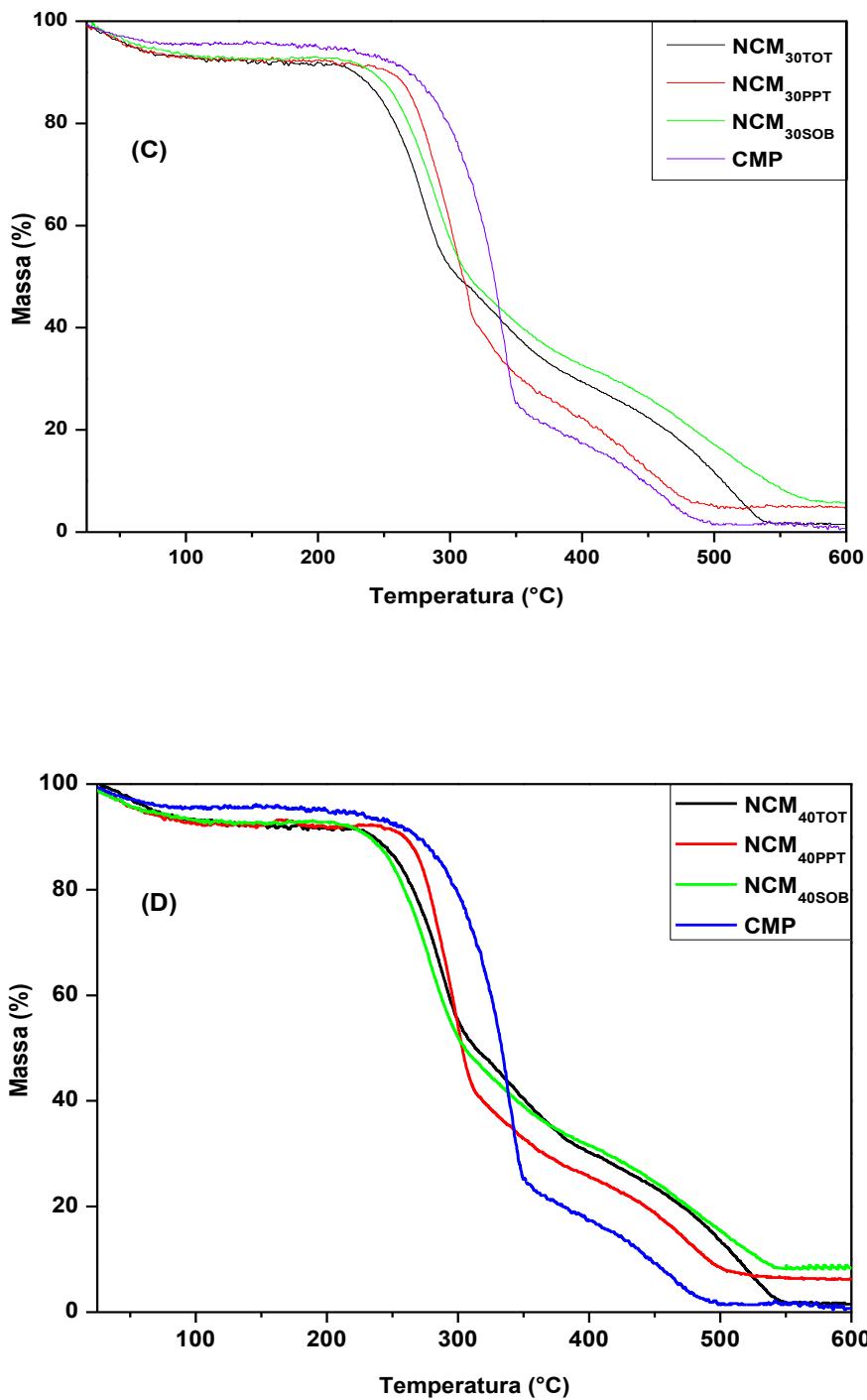
Os resultados da investigação morfológica por AFM são consistentes com outros relatos na literatura, onde NC foram extraídos de diferentes fontes (Beck-Candanedo et al., 2005; Kvien et al., 2005; De Rodriguez et al., 2006; Elazzouzi-Hafraoui et al., 2008; Rosa et al, 2010; Siqueira et al., 2010a; Teixeira et al., 2011).

5.3. Análise Termogravimétrica (TGA) dos NCM

Os resultados da análise termogravimétrica obtidos para o CMP e para os NCM_{TOT} , NCM_{PPT} , NCM_{SOB} isolados com diferentes tempos de hidrólise são mostrados na Figura 42 e na Tabela 10.

Figura 42 - Curvas de TGA de CMP e NCM_{TOT} , NCM_{PPT} e NCM_{SOB} obtidas após diferentes tempos de hidrólise.





Fonte: próprio autor.

Para todas as amostras observam-se três eventos de perda de massa. O primeiro evento foi observado entre aproximadamente 40 a 150 °C sendo geralmente atribuído à evaporação da água adsorvida na celulose e nos nanocrystalis de celulose. Para a celulose (CMP) a porcentagem de água liberada foi de cerca de 4,40%, já para os NCMs, a

porcentagem de água liberada foi superior para todas as amostras quando comparadas a CMP. As amostras produzidas com 10 e 20 minutos de hidrólise apresentam diferentes porcentagens de água liberada no ensaio, sendo que os NCM_{PPT} e NCM_{TOT} apresentam de 6,60 a 7,80% de água liberada enquanto a amostra NCM_{SOB} apresenta cerca de 8,70 a 9,70%. O aumento da porcentagem de água adsorvida nos nanocristais em comparação à celulose original (CMP) pode estar relacionado à presença dos grupos sulfato em todas as amostras e a maior área superficial dos NC em relação às fibras celulósicas originais. Para os NC separados por reprecipitação do sobrenadante, as diferenças de estrutura devem ser responsáveis pela maior absorção de água, uma vez que para estas amostras existe a predominância do polimorfo, celulose II e maior proporção de regiões amorfas.

O segundo evento, corresponde ao processo de decomposição térmica da celulose, reação que é constituída por vários processos simultâneos: despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (Araki et al., 1998). A observação das curvas termogravimétricas e os valores de temperatutra inicial (T_{onset}) apresentadas na Tabela 10 mostram que as amostras de NCM apresentam o início do processo de decomposição em temperaturas menores quando comparadas a CMP. Este comportamento vem sendo reportado na literatura para NC preparados por hidrólise com o ácido sulfúrico, pois a introdução de grupos sulfato diminui a termoestabilidade dos NCM (Roman e Winter, 2004). Isso ocorre porque a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. A presença dos grupos sulfatos leva também a uma mudança nas ligações de hidrogênio dos NC que pode ocasionar diminuição da energia de ativação, E_a , para a reação de decomposição das cadeias de celulose (Teixeira et al., 2010).

Tabela 10 - Temperatura inicial do evento (T_{Onset}), temperatura da taxa máxima de perda de massa (T_{Max}), resíduos carbonizados (RC) obtidas das curvas de TGA para CMP e amostras de NCM.

Amostras	Degradação Térmica celulose		Degradação resíduos carbonáceos		RC	
	T_{Onset} (°C)	T_{Max} (°C)	T_{Onset} (°C)	T_{Max} (°C)		
CMP -----	281	331	404	448	1,5	
NCM ₁₀	TOT	271	309	391	470	3,0
	PPT	277	312	398	483	1,5
	SOB	259	308	400	445	2,0
NCM ₂₀	TOT	262	300	403	468	2,5
	PPT	265	302	396	463	0,1
	SOB	247	304	424	485	8,0
NCM ₃₀	TOT	235	276	419	494	1,5
	PPT	260	300	396	442	5,0
	SOB	245	288	431	502	7,0
NCM ₄₀	TOT	253	304	391	454	1,5
	PPT	258	295	387	462	7,0
	SOB	236	299	403	471	8,0

Embora, a presença dos grupos sulfatos possa ser um dos fatores para diminuição da estabilidade térmica dos NC, as diferenças encontradas para a posição da T_{Onset} para os NC produzidos, indicam que outros fatores podem influenciar a estabilidade térmica das NC. A variação da quantidade de grupos sulfatos nas amostras apresentados na Tabela 8, (3,5 a 7,9 mmol.Kg⁻¹), não é significativa para explicar todos os resultados. Roman e Winter (2004) observaram nas curvas termogravimétrica que a temperatura onset dos NC diminui significativamente para NC com concentração de grupos sulfatos superiores a 10,0 mmol.Kg⁻¹.

Como discutido anteriormente, os NCM apresentam diferenças quanto ao perfil dos difratogramas de raios-X, sendo estas alterações significativas para as amostras regeneradas ou precipitadas do sobrenadante a partir do procedimento 2. Como observado nos perfis dos difratogramas de raios-X existe uma predominância do polimorfo celulose I nas amostras NCM_{PPT}, uma predominância do tipo de celulose II nas amostras NCM_{SOB}, e uma mistura de celulose I e II nas amostras NCM_{TOT}, com predominância para a celulose I. Na Tabela 10, pode-se observar que as temperaturas de degradação para NCM_{PPT} (principalmente celulose tipo I) são maiores do que a temperatura de degradação para NCM_{SOB} (principalmente celulose tipo II). Além disso, as temperaturas de degradação para NCM_{TOT} (uma mistura de celulose tipo I e II) são intermediários entre aqueles encontrados para NCM_{PPT} e NCM_{SOB}. Assim, as diferenças

nos valores das temperaturas de degradação estão diretamente ligadas ao tipo de polimorfo presente nos NC predominantemente, sendo este o fator principal na mudança da estabilidade térmica das amostras.

O terceiro evento foi atribuído à decomposição das unidades de glicose e formação de resíduos carbonizados. Alguns autores têm relatado que a presença de grupos sulfato é responsável por um aumento na porcentagem resíduo carbonizado, pois atribuem que os grupos sulfatos podem atuar como retardantes de chama (Roman e Winter, 2004). A presença dos grupos sulfatos favorece a decomposição e a despolimerização da celulose através da substituição dos grupos hidroxila e a presença dos íons hidrônio é importante para a remoção do oxigênio que poderia ser produzido nestas reações, na forma de água, evitando a reação deste com o carbono residual. Embora exista uma contribuição da presença do sulfato, observa-se que a maior formação de resíduos é observada para as amostras NCM_{SOB} assim como observa-se um aumento na temperatura de degradação inicial (Tabela 10) quando comparada com CMP, NCM_{PPT} e NCM_{TOT}. Também é possível verificar que o NCM_{TOT} novamente apresentou valores intermediários, quando comparado com os valores de amostras NCM_{SOB} e NCM_{PPT}. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionada ao tipo de polimorfo, uma vez que as diferenças apontadas estão relacionadas a presença de celulose II.

Devido ao comportamento observado nas curvas termogravimétricas, um estudo cinético da estabilidade térmica destes materiais pode, em conjunto com outras técnicas, trazer maiores informações relacionadas à formação dos NC e o tipo de polimorfo ou polimorfos presentes.

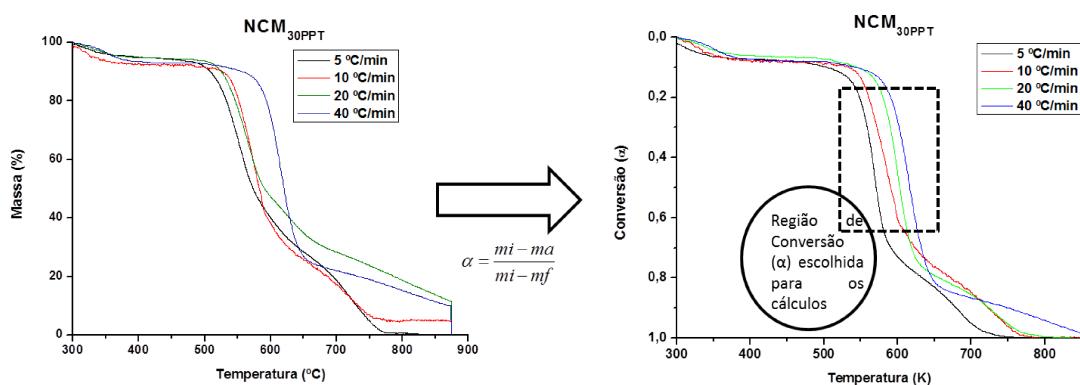
5.4. Estudo Cinético

A decomposição térmica das amostras de NCM_{10,20,30,40TOT}, NCM_{10,20,30,40PPT} e NCM_{10,20,30,40SOB}, foi acompanhada em diferentes taxas de aquecimento, com a finalidade de obter parâmetros cinéticos que venham contribuir para o entendimento da estrutura original dos NCMs e seus polimorfos. Através dos resultados obtidos das análises térmicas e do tratamento cinético da reação de decomposição térmica podem ser obtidas informações que permitem traçar o perfil de comportamento térmico dos NCMs, obtendo assim informações sobre energia de ativação, fator pré-exponencial e a

ordem de reação. Para tanto foram empregados dois métodos neste trabalho: FWO (Flynn – Wall – Ozawa) e Kissenger.

O grau ou taxa de conversão foi obtido a partir das curvas de TGA em ensaios com a taxa de aquecimento, β variando entre 5 a $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A taxa de conversão foi encontrada através do emprego da equação 5, como exemplificado para a amostra de NCM_{30PPT} na Figura 43.

Figura 43 – Cálculo da taxa de conversão a partir das curvas TGA para determinação da região de estudo cinético.

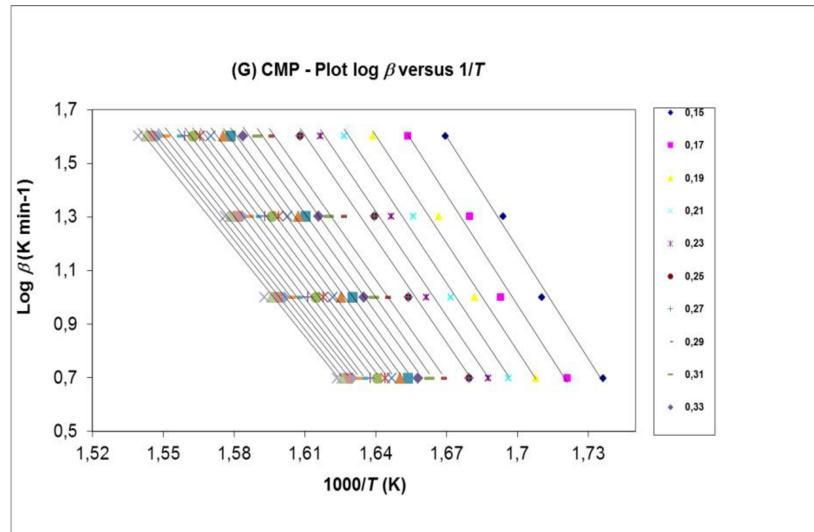


Fonte: próprio autor.

Para todas as taxas de aquecimento, foram observados três eventos térmicos, como discutido anteriormente, para o ensaio realizado a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os valores de grau de conversão foram escolhidos dentro da faixa de temperatura e perda de massa associada ao segundo evento, devido a dois aspectos: i) buscar uma região mais uniforme para o fenômeno estudado e ii) avaliar o início do processo de decomposição térmica das amostras na tentativa de observar a dependência com a estrutura do NC.

A Figura 44 apresenta o ajuste linear dos dados experimentais de acordo com a equação 13 (página 43), para a celulose do Capim Mombaça (CMP). O perfil dos ajustes lineares das demais amostras de acordo com o tempo de hidrólise estudado pode ser observado no Anexo II. Os valores de grau de conversão considerados nos gráficos apresentados figuram entre 0,15 a 0,55.

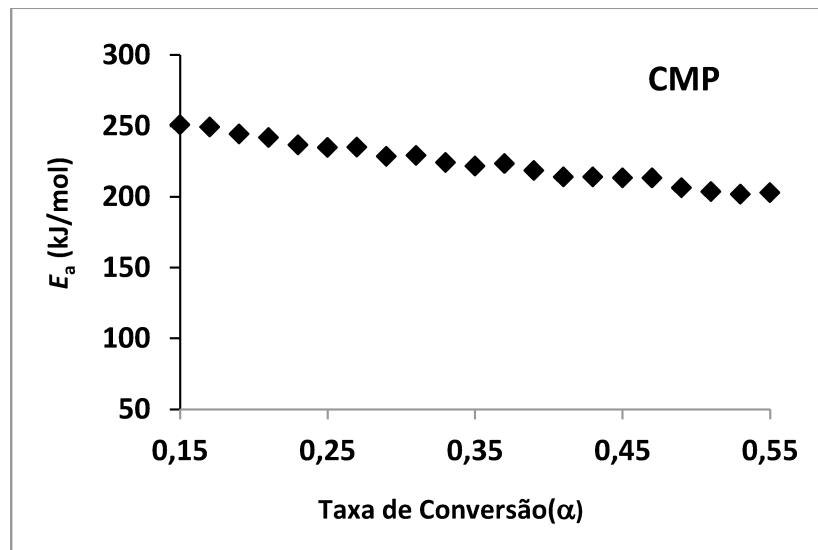
Figura 44 - Representações de $\log\beta$ versus $(1000/T)$ para obtenção da energia de ativação do processo de decomposição térmica do CMP.



Fonte: Próprio autor.

Para esta condição foram encontrados os valores de E_a para cada taxa de conversão a partir dos coeficientes angulares das retas obtidas ($-E_a/R$). A Figura 45 apresenta os valores de E_a para o CMP em função da taxa de conversão.

Figura 45 - Representação dos valores de E_a em função da taxa de conversão (α).

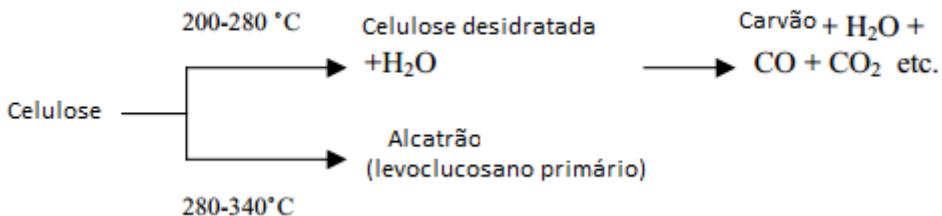


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 45 observa-se uma redução da E_a com o aumento da taxa de conversão de decomposição térmica da celulose, sendo que estes valores estão entre 200 a 250 kJ mol^{-1} . Como reportado na literatura (Capart, Khezami e Burnham, 2004), a

decomposição térmica da celulose ocorre predominantemente através de duas reações paralelas e competitivas conforme esquema descrito na Figura 46.

Figura 46 - Reação esquemática de Broido-Shafizadeh para a pirólise da celulose.



Fonte: Capart, Khezami e Burnham, 2004.

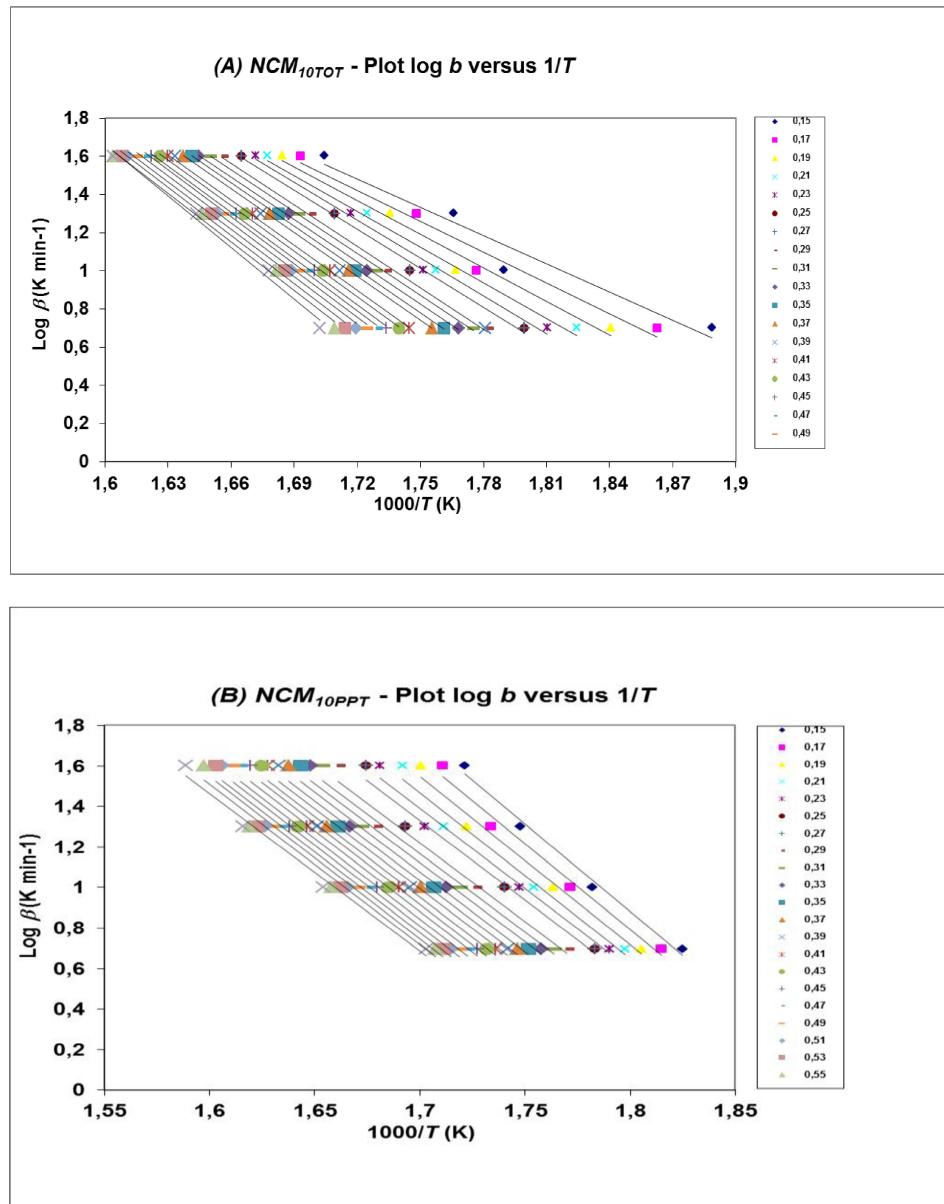
Embora o processo seja considerado complexo, o número de etapas não é grande, aspecto que pode indicar pequena variação da E_a , como observado na Figura 45, com aumento do grau de conversão. Esta variação pode ser atribuída às diferenças no processo de decomposição térmica da celulose. No entanto, na literatura foram reportados trabalhos, nos quais, a E_a varia entre 190 kJ mol⁻¹ e 250 kJ mol⁻¹, dependendo do tipo de celulose, taxa de aquecimento e massa das amostras (Capart, Khezami e Burnham, 2004).

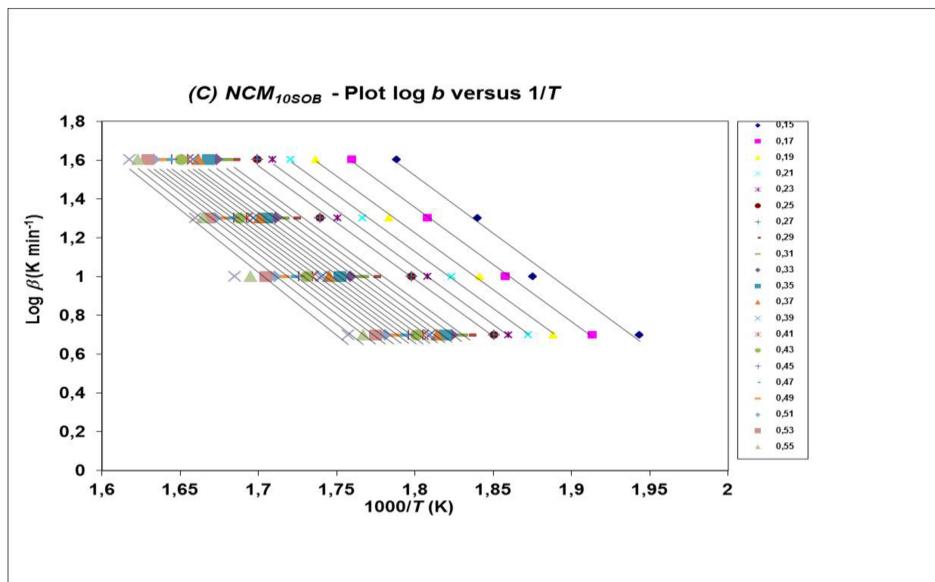
Os valores de E_a para a celulose do capim Mombaça, na faixa de grau de conversão estudado, estão próximos aos valores observados para a celulose extraída de outras fontes, apresentando o mesmo perfil da curva termogravimétrica (Flauzino et. Al., 2013; Silvério et al., 2013; Henrique et al., 2013; dos Santos et al., 2013).

Nas representações de $\log \beta$ em função de $1000/T$ para todas as amostras de NCMs estudadas neste trabalho apresentadas no Anexo II, observa-se que as amostras de NCM_{PPT} e NCM_{SOB} , formadas principalmente por celulose tipo I e II respectivamente, apresentam, de uma forma geral, perfis semelhantes ao observado para a celulose original (CMP) que é rico em celulose tipo I, que é um perfil de paralelismo das retas, indicando a homogeneidade das amostras, bem como demonstrando que a reação é governada por um único mecanismo de reação. No entanto, quando observamos a Figura 47 onde são apresentados o $\log \beta$ em função de $1000/T$ para as amostras de NCM_{10TOT} , NCM_{10PPT} e NCM_{10SOB} verifica-se uma perda desse paralelismo das retas para a amostra NCM_{10TOT} quando comparado com os perfis das amostras NCM_{10PPT} e NCM_{10SOB} . Este comportamento pode ser atribuído à heterogeneidade da amostra que apresenta dois tipos de estruturas, celulose tipo I e II, verificado através das

análises de DRX, o que pode influenciar no mecanismo de reação que governa a reação de decomposição química da celulose.

Figura 47 - Representações de $\log \beta$ versus $(1000/T)$ para obtenção da energia de ativação do processo de decomposição térmica para (A)NCM_{10TOT}, (B)NCM_{10PPT} e (C)NCM_{10SOB}.

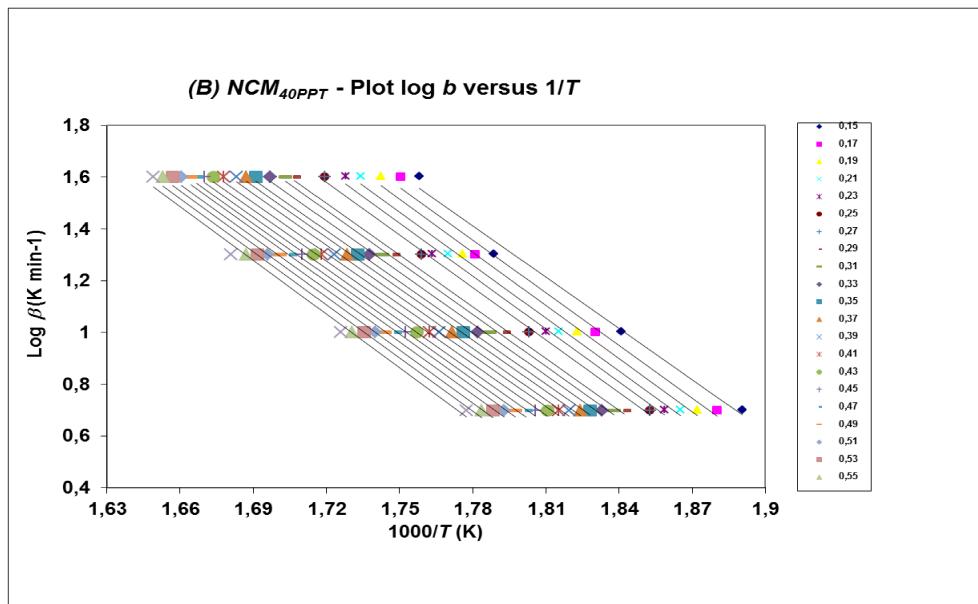
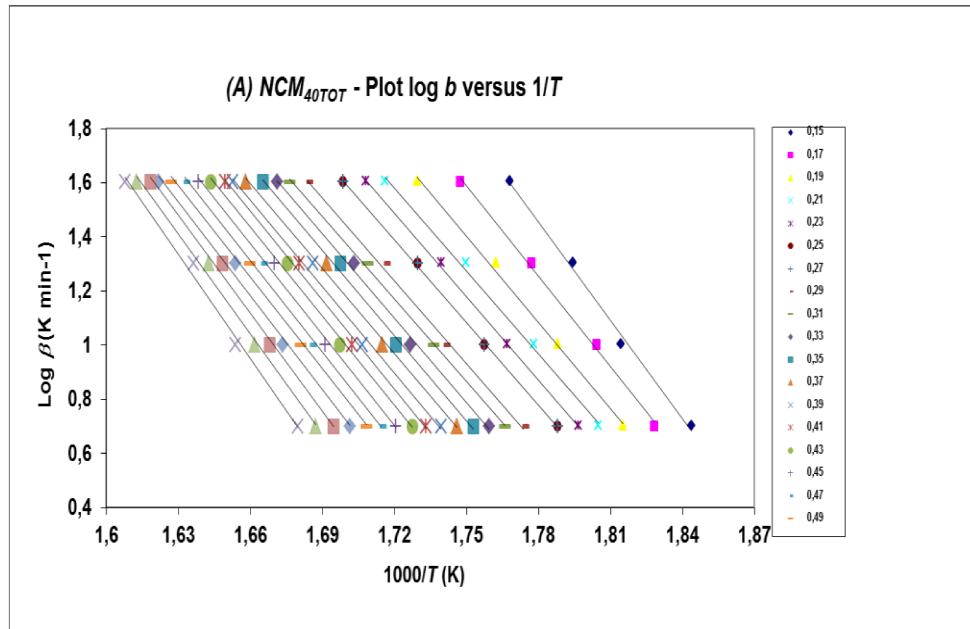


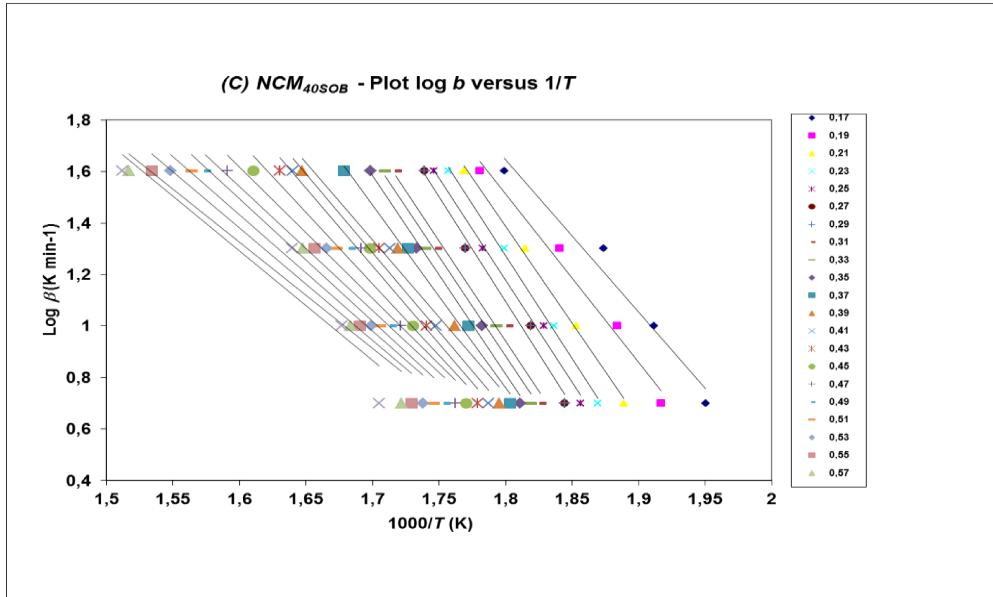


Fonte: Próprio autor.

Por outro lados, quando se observa o perfil do $\log \beta$ em função de $1000/T$ para as amostras de NCM_{40TOT}, NCM_{40PPT} e NCM_{40SOB} na Figura 48 continua se observando um maior perfil do paralelismo das retas para a amostra NCM_{40PPT} (celulose I) e uma diminuição desse paralelismo para a amostra NCM_{40TOT} no qual atribuiu-se anteriormente a heterogeneidade das amostras NCM_{TOT} que são formadas por celulose tipo I e II. No entanto, quando se observa o perfil do $\log \beta$ em função de $1000/T$ para a amostra NCM_{40SOB} (Figura 48C), rica em celulose tipo II, percebe-se uma perca total do paralelismo das retas. Neste caso, a mudança de comportamento pode estar relacionada principalmente a amorficidade da amostra e não a heterogeneidade, já que a amostra NCM_{40SOB} foi a que apresentou o menor I_{Cr} , o que deve também influenciar diretamente no mecanismo de reação que governa a reação de decomposição térmica da celulose.

Figura 48 - Representações de $\log\beta$ versus $(1000/T)$ para obtenção da energia de ativação do processo de decomposição térmica para (A)NCM_{40TOT}, (B)NCM_{40PPT} e (C)NCM_{40SOB}.



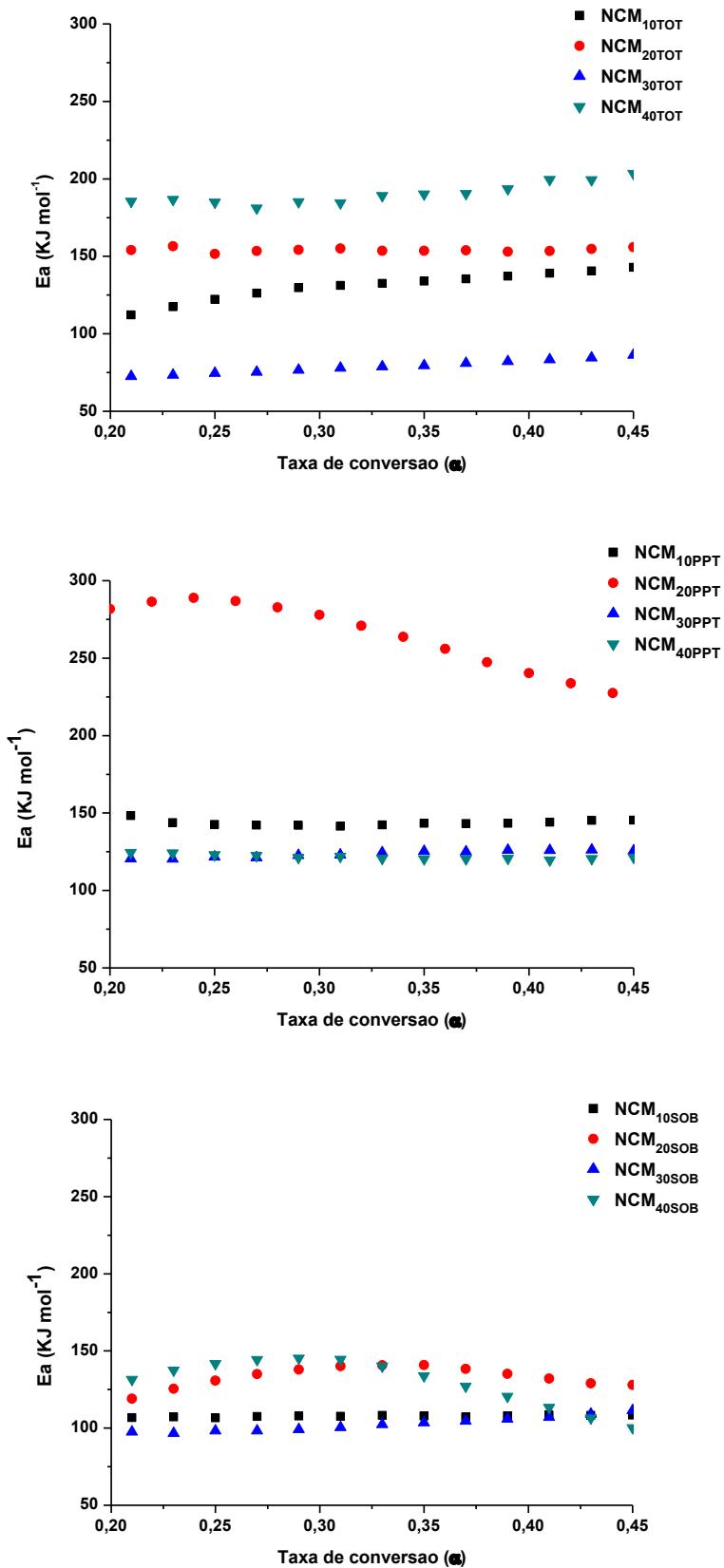


Fonte: Próprio autor.

De acordo com Henrique (2014), foi observado que NC produzidos por hidrólise usando diferentes ácidos minerais, apresentam diferentes estruturas polimórficas, que apresentam diferentes estabilidades térmicas e, portanto, diferenças quanto a E_a do processo. O mesmo aspecto pode ser observado na avaliação das curvas termogravimétricas e cinética.

Os resultados obtidos de E_a estão resumidos na Figura 49, onde se observa o perfil dos valores de energia de ativação em função do grau de conversão (α) para as amostras de $NCM_{10,20,30,40TOT}$, $NCM_{10,20,30,40PPT}$ e $NCM_{10,20,30,40SOB}$.

Figura 49 - Energia de ativação em função da taxa de conversão(α) para as amostras de NCM_{10,20,30,40TOT}, NCM_{10,20,30,40PPT} e NCM_{10,20,30,40SOB}.



Com base nos resultados apresentados na Figura 49 observa-se que embora os valores de E_a se alterem com o aumento do grau de conversão, outros fatores tem efeito mais significativo na mudança dos valores de E_a para os vários tipos de NCM, como o efeito do tempo de hidrólise na formação do NCM e a estrutura polimórfica do NCM produzido. Para a composição dos gráficos apresentados na Figura 49, a faixa do grau de conversão usada foi de 0,20 a 0,45, restringindo claramente a região do segundo evento. Nesta condição, observa-se menor dispersão dos valores de E_a em função do grau de conversão para todas as amostras, o que permite avaliar a resposta da estabilidade térmica em relação à morfologia dos NCMs.

Os maiores valores de E_a são observados para a decomposição térmica dos NCM_{PPT}. Estes NCMs apresentam maior estabilidade térmica uma vez que, são formados predominantemente dos cristais da celulose original, com estrutura de celulose I, se apresentando separados dos NCM produzidos durante a reprecipitação da celulose. A amostra produzida com 20 minutos de hidrólise apresenta maiores valores de I_{Cr} e uma maior homogeneidade nos perfis de raios X. Outro fator que colabora para as amostras de NCM_{PPT} apresentar maiores valores de Ea são a baixa quantidade de grupos sulfato determinada nas suas amostras, que conforme a literatura, a substituição dos grupos –OH da celulose por grupos sulfatos acarreta na diminuição da Ea para a degradação das cadeias de celulose (Roman e Winter, 2004). Assim a decomposição térmica destes nanocristais é cineticamente mais difícil em comparação aos outros por necessitar vencer uma barreira maior de energia de ativação. Este aspecto pode ser explicado pelo fato desta fração de NCMs apresentar maior homogeneidade quanto a morfologia (predominância de NCM de celulose I) apresentando melhor organização interna com menor fração de componente amorfó. Estes NCMs (NCM_{PPT}) apresentam valores de Ea superiores aos observados para a celulose original, indicando que estas espécies apresentam maior grau de ordem interna com remoção de parte das regiões amorfas em comparação a amostra CMP. As diferenças podem também estar relacionadas ao fato que a amostra original apresenta uma pequena fração de hemicelulose que foi removida durante a hidrólise. Os resultados obtidos para esta amostra mostram que originalmente estes NCMs apresentam boa estabilidade térmica.

Os NCMs precipitados no meio (regenerados), NCM_{SOB} apresentam valores de Ea entre 90 a 140 kJ mol⁻¹, valores inferiores aos observados para os NCM_{PPT}. Estes nanocristais apresentam predominância do polimorfo, celulose II. O padrão de raios X

destas amostras apresenta claramente a estrutura de celulose II, sendo o mais diferente entre os padrões observados para outros tipos de NC. A celulose II, devido ao padrão das ligações de hidrogênio apresenta maior possibilidade para o inchamento do cristal por absorção de água, além disto, os NC são reprecipitados após a dissolução no meio levando a formação de uma fração de material amorfó, aspectos que contribuem para mudança do padrão de raio - X e a diminuição da estabilidade térmica desta amostra em relação as outras, NCM_{PPT} ou NCM_{TOT}. As regiões amorfas apresentam maior acessibilidade às reações de decomposição térmica, com diminuição, neste caso, da energia de ativação do processo de decomposição térmica. Considerando que os valores de E_a , para as amostras NCM_{SOB}, para cada tempo de hidrólise, se encontram entre 90 a 140 kJ mol⁻¹, aparentemente estes NCMs apresentam estruturas mais uniformes com menor dependência do tempo de hidrólise. As amostras NCM_{TOT} apresentam um comportamento com maior dispersão dos valores de E_a por se tratar de uma mistura de ambos os tipos de nanocristais NCM_{PPT} e NCM_{SOB}, apresentando maior heterogeneidade que influí nos valores de E_a . O perfil dos padrões de raios X das amostras NCM_{TOT} mostram um deslocamento para baixo ângulo quando comparado com o padrão da amostra original (Figura 38 (A)), muito provavelmente por causa da presença de NC de celulose tipo II. Este comportamento contribui para a produção de uma amostra que apresenta duas populações diferentes de tamanhos e características dos NC, esta mistura, leva a baixa uniformidade da amostra que pode influenciar nos valores de Ea. Adicionalmente a isso, os NCM_{TOT} foram as amostras que apresentaram maiores quantidades de sulfato, o que favorece também a obtenção de menores valores de Ea em detrimento as amostras de NCM_{PPT}

Embora sejam observadas algumas dispersões nos resultados, o estudo de cinética de decomposição térmica foi adequado na detecção das diferentes morfologias dos nanocristais. Estas diferenças além de estruturais em relação ao tipo de polimorfo predominante, podem também estar relacionadas ao tamanho das cadeias nos NC produzidos. Enquanto a celulose original apresenta um GP (grau de polimerização obtido pela técnica de viscosimetria) de 438, as amostras de NCM apresentam GP bem inferior ao valor da celulose original. Os resultados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Grau de polimerização, GP para as amostras de NCMs obtidos nos diferentes tipos de processamento e diferentes tempos de hidrólise.

Tempo/min	GP		
	NCM_{TOT}	NCM_{PPT}	NCM_{SOB}
10	82,06	136,68	14,63
20	74,71	127,51	35,88
30	59,14	137,42	22,40
40	70,20	161,24	10,99

Na Tabela 11, apesar de não se observar uma regularidade nos valores de GP com o aumento no tempo de hidrólise, verifica-se claramente que os NCM_{PPT} apresentam o maior grau de polimerização, enquanto que os NCM_{TOT} apresentam valores intermediários e os NCM_{SOB} os menores valores, principalmente porque estes últimos são aqueles que foram separados por regeneração/precipitação do sobrenadante e os outros resultantes do processo inicial de hidrólise, no qual o nanocristal é produzido por hidrólise das fibras originais, sem a sua dissolução completa.

Para confirmar os resultados de caracterização da estabilidade térmica dos NC produzidos, foi também empregado o método de Kissinger, onde a energia de ativação é encontrada através da temperatura máxima no pico DTG para a região do principal evento térmico de decomposição da celulose. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 12. O Anexo III apresenta as representações de $\ln(\beta/T^2m)$ por $1000/T_m$ usando o método de Kissinger para todas as amostras de NCMs estudadas neste trabalho.

Tabela 12 - Valores da ordem de reação (*n*), da energia de ativação e do fator pré-exponencial, calculados através do método de Kissinger.

β (K/min)	10TOT				10PPT				10SOB			
	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A
5	1,02	1,27	88,39	7,83334	0,79	1,12	156,11	21,08	0,84	1,15	138,34	18,26
10	0,61	0,98			0,75	1,09			0,83	1,15		
20	0,66	1,02			0,94	1,22			0,94	1,22		
40	0,74	1,08			0,75	1,09			0,94	1,22		
β (K/min)	20TOT				20PPT				20SOB			
	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A
5	0,70	1,06	129,34	16,15	7,25	1,39	366,72	65,24	0,51	0,90	216,14	33,77
10	0,97	1,24			1,07	1,30			1,31	1,44		
20	0,87	1,18			1,02	1,27			0,67	1,03		
40	0,97	1,24			0,50	0,89			0,59	0,97		
β (K/min)	30TOT				30PPT				30SOB			
	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A
5	0,68	1,04	98,91	10,12	1,11	1,33	173,59	27,50	0,37	0,77	165,10	24,54
10	0,33	0,72			1,29	1,43			1,01	1,27		
20	1,92	1,75			0,95	1,23			0,60	0,98		
40	1,26	1,42			0,95	1,23			0,91	1,21		
β (K/min)	40TOT				40PPT				40SOB			
	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A	S	<i>n</i>	E_a (kJ/mol)	ln A
5	1,13	1,34	87,40	7,95386	0,52	0,91	175,77	25,48	0,68	1,04	157,62	22,78
10	1,29	1,43			0,79	1,12			1,03	1,28		
20	1,11	1,33			1,00	1,26			1,10	1,32		
40	0,72	1,07			0,94	1,22			0,95	1,23		

Fonte: Próprio autor.

Os maiores valores de energia de ativação são observados para os NCM_{PPT}, como já observado através dos resultados obtidos pelo método FWO. Observa-se ainda que as amostras produzidas por 20 min apresentam estrutura mais resistentes ao processo de decomposição térmica com maior valor de E_a entre todas as amostras. Os NCM produzidos por reprecipitação do sobrenadante apresenta boa estabilidade térmica com valores de E_a próximos aos observados para NCM_{PPT}. Os NCM_{TOT}, separados no processo de diálise, apresentam misturas de nanocristais com polimorfos I e II. Esta mistura leva a diminuição da estabilidade térmica quando comparada a amostra NCM_{PPT}. Os resultados mostram que os NC produzidos com um tempo de hidrólise de 20 min apresentam estrutura morfológica mais bem definida e são termicamente mais resistentes.

O emprego de ambos os métodos permite distinguir a morfologia dos nanocristais a partir das mudanças nos valores de energia de ativação. Ainda, a variação dos valores de *n*, ordem reação, mostram que o processo é complexo e, embora estes valores fiquem em média próximos de 1, as variações podem estar relacionadas a

morfologia dos nanocristais quanto ao polimorfo. Assim como diferenças quanto ao grau de polimerização que podem influenciar no mecanismos de reação.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, nanocristais de celulose foram eficientemente isolados a partir do Capim Mombaça deslignificado. A adição de água na etapa de interrupção da hidrólise levou a obtenção de diferentes estruturas cristalinas (celulose tipo I e II).

Os nanocristais obtidos apresentaram diferentes perfis de difratogramas de raios-X que foram dependentes do tempo de hidrólise e do tipo do processo de separação utilizado. As principais diferenças observadas estão relacionadas aos tipos de polimorfo da celulose predominante. Para os NCM (TOT e PPT) observa-se a predominância do polimorfo celulose I, sendo que para NCM_{TOT} foi possível identificar a contribuição do polimorfo celulose II nos difratogramas de raios-X, indicando que este conjunto de NCM é formado por uma mistura de NC com duas diferentes estruturas morfológicas. Os NCM_{PPT} são mais organizados e possuem menor contribuição do polimorfo celulose II. Os NCM_{SOB} apresentam estrutura morfológica diferente dos outros NCMs com nanopartículas em forma de hastes com aspecto mais esférico. Este comportamento pode estar relacionado às diferenças observadas nos padrões de raios-X, onde os NCM_{SOB} apresentam estrutura de celulose II, predominantemente.

A razão de aspecto não sofre mudanças significativas com o tempo de hidrólise, entretanto, para os NCM_{PPT} observam-se valores mais elevados e em outro extremo NCM_{SOB} apresenta valores inferiores. Este comportamento é provavelmente devido à origem do NC, onde cristais de diferentes tamanhos são formados devido ao diferente grau de polimerização e diferentes estruturas polimórficas.

As suspensões de NC apresentam boa estabilidade devido à presença de grupos sulfatos adsorvidos ou esterificados junto aos grupos hidroxila. A presença de grupos sulfatos e o tipo de estrutura morfológica dos nanocristais governam a estabilidade térmica das amostras e a cinética de decomposição térmica. Como o aumento da porcentagem de íons sulfato não é tão elevado, concluiu-se que os principais fatores que influenciam na estabilidade térmica dos NC estão relacionados ao tipo de polimorfo predominante na amostra, Celulose I ou II, o grau de polimerização e ao tempo de hidrólise. Todos os NC produzidos apresentam uma pequena diminuição na estabilidade térmica em comparação a celulose original. Em relação aos 3 tipos de NCM estudados, observa-se de forma geral maior estabilidade térmica para os NCM_{PPT} > NCM_{TOT} > NCM_{SOB}, predominantemente Celulose I, Celulose I + Celulose II e celulose II. O

mesmo perfil pode ser observado para os valores de E_a , onde os processos envolvendo a decomposição térmica dos NCM_{PPT} são aqueles que apresentarão velocidade mais lenta devido a elevada E_a . Isto indica que a organização interna da celulose I, e o fato que esta estrutura apresenta a maior organização das vizinhanças da cela unitária são fatores que aumentam a E_a para o processo de decomposição térmica.

O estudo da estabilidade térmica dos NCM e da cinética de decomposição térmica permitiram distinguir a morfologia dos nanocristais a partir das mudanças nos valores de energia de ativação e fazer previsões quanto à homogeneidade dos NC produzidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adebajo, M. O., & Frost, R. L. (2004). Infrared and ^{13}C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 60(1), 449-453.
- Akahira, T., Sunose, T., 1971. Joint convention of four electrical institutes: research report (Chiba Institute of Technology). *Science and Technology*, 16, 22-31.
- Angellier, H., Choisnard, L., Boisseau, S. M., Ozil, P., Dufresne, A., 2004. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology. *Biomacromolecules* 5, 1545-1551.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 142, 75–82.
- Araki, J., Kuga, S., 2001. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals. *Langmuir* 17, 4493-4496.
- Atalla, R. H., & Vanderhart, D. L., 1989. Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state ^{13}C NMR. In *Cellulose and Wood: Chemistry and Technology, Proceedings of the tenth Cellulose Conference* (C. Schuerch, ed.). New York: John Wiley and Sons (pp. 169-187).
- Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Wood, D., Williams, T. G., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., 2009. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Jounal of Food Science* 74, N31-N35.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Dufresne, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 6, 612-626.
- Bansal, P., Hall, M., Realff, M. J., Lee, J. H., Bommarius, A. S., 2010. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: a new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. *Bioresource technology*, 101(12), 4461-4471.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G., 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6, 1048–1054.
- Belbekhouche, S., Bras, J., Siqueira, G., Chappey, C., Lebrun, L., Khelif, B., Marais, S., Dufresne, A., 2008. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers* 83, 1740–1748.

- Bish, L. D., Post, E. J., 1989. Reviews in Mineralogy Modern Powder Diffraction. The Mineralogical Society of America, v. 20..
- Borysiak S., Garbarczyk. J, 2003. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 11, 104–106.
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J. M., 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers* 94, 154-169.
- Browning, B. L. Methods of wood chemistry. New York/London/Sydney: Interscience Publishers, 1967. v. II.
- Cao, X., Xu, C., Wang, Y., Liu, Y., Liu, Y., Chen, Y., 2013. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. *Polymer Testing* 32, 819–826.
- Canevarolo Jr, S. V., 2004. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, 430(2004).
- Capart, R., Khezami , L., Burnham, A. K., 2004. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular celulose. *Thermochimica Acta*. 417, 79–89.
- Cavalheiro, E. T. G., Ionashiro, M., Breviglieri, S. T., Marino, G., Chierice, G. O., 1995. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. *Química Nova*, 18(3), 305-308.
- Cerdeira, D. A., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N. A new value for the heat of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate. *Polymer Bulletin*, v. 56, p. 475-484, 2006.
- Coan, R. M., Vieira, P. F., da Silveira, R. N., Reis, R. A., Malheiros, E. B., Pedreira, M. S., 2005. Inoculante Enzimático-Bacteriano, composição Química e Parâmetros Fermentativos das Silagens de Capim Tanzânia e Mombaça. *Revista Brasileira de Zootecnia*.
- Coats, A., Redfern, J., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, v. 201, p. 68-69.
- Da Silva, I. S. V., Nanocompósitos de Pectina Reforçados com Nanocristais de Celulose para Utilização como Revestimentos para Morangos. 2015. 170p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

de Almeida, E. V. R. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. 2009. 158p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

de Melo, J. C. P. Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Laboratório de Termoquímica de Materiais Campinas – SP, 2007.

de Mesquita, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 2012. 189p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

de Rodriguez, N. L. G., Thielemans, W., & Dufresne, A., 2006. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, 13, 261–270.

de Souza, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2009.

Domingues, R. M. A., Gomes, M. E., Reis, R. L., 2014. The Potential of Cellulose Nanocrystals in Tissue Engineering Strategies. *Biomacromolecules* 15, 2327-2346.

dos Santos, R. M., Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products* 50, 707 – 714.

Dollimore, D., O'Connell, C., 1998. A comparison of the thermal decomposition of preservatives, using thermogravimetry and rising temperature kinetics. *Thermochimica acta*, 324(1), 33-48.

Dong, X. M., Revol, J. F., and Gray, D. G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.

Doyle C.D., 1961. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*. 5, 285–292.

- Driemeier, C., & Calligaris, G. A., 2010. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. *Journal of Applied Crystallography*, 44(1), 184-192.
- Dufresne, A., Caville, J., Vignon, M., 1997. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science* 64, 1185–1194.
- Dufresne, A., 2003. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Composite Interfaces* 10, 369–387.
- D'almeida, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2^a ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. I.
- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., 2010. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science* 45, 1–33.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65.
- Fengel, D., & Stoll, M., 1989. Crystals of cellulose grown from TFA solution. *Wood science and technology*, 23(1), 85-94.
- Fengel, D.; Wegener, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p.
- Filson, P.B., Dawson-Andoh, B. E., 2009. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology* 100, 2259-2264.
- Filson P. B., Dawson-Andoh B.E., Schwegler-Berry D., 2009. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry*, 11, 1808-1814.
- Ford, E. N. J., Mendon, S. K., Thames, S. F., Rawlins, J. W., 2010. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. *Cellulose*, 9(11), 18-23.
- Flauzino Neto W. P., Silvério H. A., Dantas N. O., Pasquini D., 2012. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. *Industrial Crops and Products* 42, 480–488.

Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. *Industrial Crops and Products* 42, 480-488.

Flynn, J. H., Wall, L. A., 1966. A quick direct method for the determination of activation energy from thermo gravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, New York, 4, 323-328.

Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., Berglund, L. A., Kenny, J.M., 2012. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 87, 1596-1605.

Freeman, E., Carroll, B., 1958. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 62, p. 394-397.

Friedman H.L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic. *Journal of Polymer Science*. 1964. 6, 183–195.

Frommer, J., 1992. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy in organic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(10), 1298-1328.

Galwey, A. K., Brown, M. E., 2002. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochimica Acta*, 386(1), 91-98.

Gardner, K. H., & Blackwell, J. (1974). The structure of native cellulose. *Biopolymers*, 13(10), 1975-2001.

Gardon, J. L., 1965. Encyclopedia of polymer science and technology. Mark, HF, 833-863.

Gümüşkaya, E., & Usta, M., 2006. Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time. *Carbohydrate polymers*, 65(4), 461-468.

Gurgel, L. V. A., Marabezi, K., Ramos, L. A., Curvelo, A. A. S., 2012. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. *Industrial Crops ad Products*, 36, 560-571.

- Haafiz, M. M. K., Hassan, A., Zakaria, Z., Inuwa, I. M., 2014. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oilpalm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers* 103, 119 – 125.
- Habibi, Y., Foulon, L., Aguié-Béghin, V., Molinari, M., Douillard, R., 2007. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 388–397.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews* 110, 3479-3500.
- Hanley, S. J., Giasson, J., Revol, J. F., & Gray, D. G., 1992. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils: comparison with transmission electron microscopy. *Polymer*, 33(21), 4639-4642.
- Hearle, J. W. S., 1958. A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. *Journal of Polymer Science*, 28(117), 432-435.
- Heng, P. W., & Koo, O. M., 2001. A study of the effects of the physical characteristics of microcrystalline cellulose on performance in extrusion spherization. *Pharmaceutical research*, 18(4), 480-487.
- Henrique, M. A., Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Nanocristais de Celulose de Caroço de Manga, Eucalipto e Celofane. 2014. 79p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- Henrique, M. A., Silvério, H. A., Flauzino Neto W. P. F., Pasquini, D., 2013. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management* 121, 202–209.
- Herzog, R. O., Jancke, W., 1920a. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose. II. *Zeitschrift für Physik*, 3(5), 343-348.
- Herzog, R. O., Jancke, W., 1920b. Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen.(1. vorläufige Mitteilung.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53(10), 2162-2164.
- Hess, K., Trogus, C., 1935. Über Ammoniak-Cellulose (Vorläuf. Mitteil.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 68(10), 1986-1988.
- Hess, K., Kissig, H., 1941. Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). *Zietschrift Physikalische Chemie B*, 49, 235-239.

Horii, F., Hirai, A., & Kitamaru, R., 1987. Cross-polarization-magic angle spinning carbon-13 NMR approach to the structural analysis of cellulose. In ACS symposium series (No. 340, pp. 119-134). Oxford University Press.

IBGE, 2007 Censo Agropecuário 2006: Resultados Preliminares. IBGE: Rio de Janeiro, p.1-146.

Jank, L., 1994. Potencial do gênero Panicum. In: Simpósio Brasileiro de Forrageiras e Pastagens. Anais. Campinas: Comissão Brasileira de Nutrição Animal, 25-31.

Jayme, G., Lang, F., 1963. In: Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press 3, 75-83.

John, M. J., Thomas, S., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71, 343-364.

Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulos, E., 2011. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science* 2011, 1-35.

Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A., 1987. Wood and cellulosics: industrial utilisation, biotechnology, structure and properties. Ellis Horwood Limited.

Kissinger H.E., 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 29, 1702–1706.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H., Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 3358-3393.

Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., Comprehensive Cellulose Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

Kolpak, F. J., & Blackwell, J. (1976). Determination of the structure of cellulose II. *Macromolecules*, 9(2), 273-278.

Kroon-Batenburg, L. M. J., Kroon, J., & Northolt, M. G., 1986. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers. *Polymer Communications*, 27(10), 290-292.

Kvien, I., Tanem, B. S., Oksman, K., 2005. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* 6, 3160–3165.

- Lahiji, R. R., Xu, X., Reifenberger, R., Raman, A., Rudie, A., Moon, R. J., 2010. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir* 26, 4480-4488.
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J., 2009. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymers* 76, 94–99.
- Lima, M. M. S., Borsali, R., 2004. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications* 25, 771–787.
- Liu, H., Liu, D., Yao, F., Wu, Q., 2010. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresouce Technology* 101, 5685-5692.
- Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, Rio de Janeiro, e-papers, 2001.
- Man, Z., Muhammad, N., Sarwono, A., Bustam, M. A., Kumar, M. V., Rafiq, S., 2011. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *Journal of Polymers and the Environment* 19, 726-731.
- Marchessault, R. H., & Liang, C. Y. (1962). The infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans. *Journal of polymer science*, 59(168), 357-378.
- Maren, R., William, T. W., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* 5, 1671–1677.
- Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M., 2011. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers* 85, 228-236.
- Meireles C.S., Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. 2011.88p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011.
- Mello I. L., Coutinho F. M. B., Delpech M. C., Albino F. F. M., Santos S. M., Polibutadieno Alto-cis: Estudo viscosimétrico em tolueno e ciclo-hexano. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006. 16, 53-60.
- Menendez, C. J., Tavani, E.L., Nolasco, E.J. 1999. Kinetic Study of Isothermal and non-isothermal chlorination of a scheelite-wolframite concentrate with chlorine and sulphur dioxide. *Thermochimica Acta*, 338,103-112.

Miranda, I. C. Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Yougblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* 40, 3941-3994.

Moreira, F. K. V. Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 2010. 213p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Enfenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

Mothé, C. G., Azevedo, A. D., 2002. Análise térmica de materiais. São Paulo: Editora, 113-115.

Mukherjee S. M., Sikorski J., Woods H. J., Electron-Microscopy of Degraded Cellulose Fibres. *Journal of the Textile Institute Transactions*. 1952. 43, 196-201.

Mukherjee S. M., Woods H. J., X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1953. 10, 499-511.

Nehls, I., Wagenknecht, W., Philipp, B., & Stscherbina, D., 1994. Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution ¹³C-NMR spectroscopy. *Progress in Polymer Science*, 19(1), 29-78.

Nickerson R. F., Habrle J.A., Cellulose intercrystalline structure - study by hydrolytic methods. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1947. 39, 1507-1512.

Nishikawa, S., & Ono, S., 1913. Transmission of X-rays through fibrous, lamellar and granular substances. *Tokyo Sugaku-Buturigakkai Kizi Dai 2 Ki*, 7(8), 131-138.

Nishikawa, S., 1914. On the spectrum of X-rays obtained by means of lamellar or fibrous substances. *Tokyo Sugaku-Buturigakkai Kizi Dai 2 Ki*, 7(16), 296-298.

Nishiyama, Y., Langan, P., & Chanzy, H., 2002. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 124(31), 9074-9082.

Oksman, K., Sain, M. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties. 1nd ed. ACS Symposium Series 938, American Chemical Society, Washington, DC, 2005.

- Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D. Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66, 2776-2784.
- Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., and Revol, J. F., 2005. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and Environmental* 13, 301-306.
- O'Sullivan, A. C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173–207.
- Ozawa, T., Thermal analysis—review and prospect, 2000. *Thermochimica Acta*, v. 355, n. 1, p. 35-42.
- Pasquini, D., Teixeira, E. M., Curvelo, A. A. S., Belgacem, M. N., Dufresne, A., 2010. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products* 32, 486-490.
- Peng, B. L.; Dhar, N., Liu, H. L., Tam, K. C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 9999, 1-16.
- Petersson, L., Kvien, I., and Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposites materials. *Composites Science and Technology* 67, 2535-2544.
- Purz, H. J., Graf, H., & Fink, H. P., 1995. Electron microscopic investigations of fibrillar and coagulation structures of cellulose. *Papier*, 49(12), 714.
- Ranby B. G., Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949. 3, 649-650.
- Ranby B. G., Cellulose and muscle - the colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, 1951, 158-164.
- Revol, J. F., Dietrich, A., and Goring, D. A. J., 1987. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. *Canadian Journal of Chemistry* 65, 1724.
- Roman, M., Winter, W. T., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* 5, 1671–1677.

- Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn, G., Orts, W.J., Imam, S.H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers* 81, 83–92.
- Rosa, S. M. L., Rehman, N., de Miranda, M. I. G., Nachtigall, S. M. B., Bica, C. I. D., 2012. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers* 87, 1131– 1138.
- Rusli, R., Shanmuganathan, K., Rowan, S. J., Weder, C., Eichhor, S. J., 2011. Stress transfer in cellulose nanowhisker composites - Influence of whisker aspect ratio and surface charge. *Biomacromolecules* 12, 1363-1369.
- Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanches, J., Kissi, N. E., Dufresne, A., 2004. Preparation of Cellulose Whiskers Reinforced Nanocomposites from an Organic Medium Suspension. *Macromolecules* 37, 1386-1393.
- Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 6, 612-626.
- Savidam, M. Y., Jank, L. J., Costa, J. C. G., 1990. Registro de 25 acessos selecionados de *Panicum maximum*. Campo Grande. EMBRAPA -CNPGA, 68P. (EMBRAPA - CNPGC, Documentos n,44).
- Scherrer, P., 1918. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse, 98-100.
- Scherrer, P., 1922. Bestimmung der inneren Struktur und der Grösse von Kolloidteilchen mit Röntgenstrahlen. H. Zsigmondys Lehrbuch der Kolloidchemie, 3.
- Sèbe, G., Ham-Pichavant, F., Ibarboure, E., Koffi, A. L. C., Tingaut, P., 2012. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomacromolecules* 13, 570-578.
- Segal, L., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal* 29, 786-794.
- Shi, J., Shi, S. Q., Barnes, H. M., Pittman, C. U. Jr., 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources* 6, 879-890.
- Silva, D. J., D'Almeida, M. L. O., 2009. Cellulose Whiskers. *O Papel* 70, 34-52.

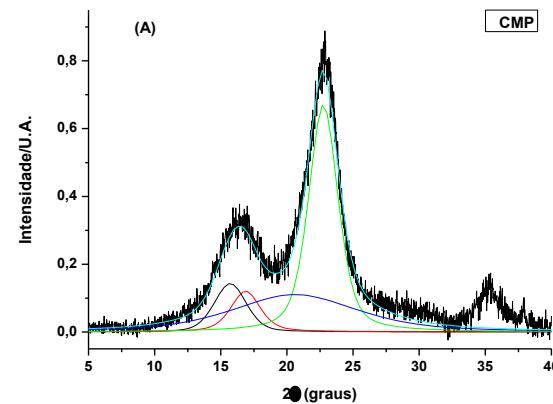
- Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F., 2009. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 32, 661-671.
- Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products* 44, 427-436.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2009. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules* 10, 425-432.
- Siqueira, G., Abdillahi, H., Bras, J., Dufresne, A., 2010a. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose* 17, 289-298.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010 b. Luffa cylindrical as lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *Bioresources* 5(2), 727-740..
- Siqueira, G., Bras, J., Follain, N., Belbekhouche, S., Marais, S., Dufresne, A., 2013. Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by Luffa cylindrica cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers* 91, 711– 717.
- Słopiecka, K., Bartocci, P., Fantozzi, F., 2012. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, 97, 491-497.
- Smith, K. D., 1981. Metals Handbook: Diffraction Methods, v.10, p.326-355, 1981.
- Solomon O. F., Ciuta I. Z., Détermination de la viscosité intriséque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of applied Polymer Science*. 1962. 6, 683-686.
- Souza, S. H. D., 1999. *Panicum maximum* in Brazil. In: Loch, D. S. & Ferguson, J. E., Forage Seed Production.Tropical and Subtropical species, 2, 363 – 370.
- Souza, D. Estudo do efeito das modificações estruturais de derivados celulósicos na formulação de misturas poliméricas com poli(3-hidroxibutirato). 2009. 178p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) –Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes.
- Stern, S. A., Fried, J. R., 2007. Permeability of polymers to gases and vapors. In *Physical Properties of Polymers Handbook* (pp. 1033-1047). Springer New York.

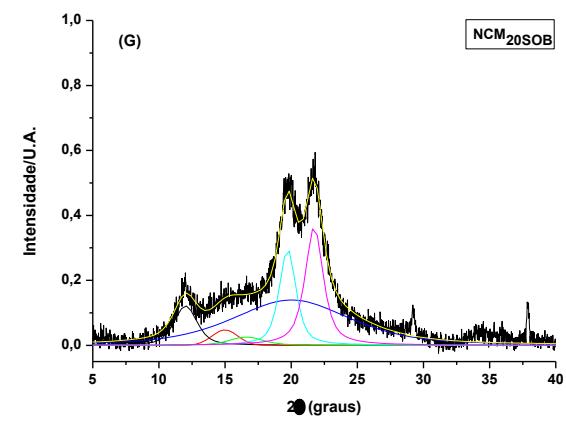
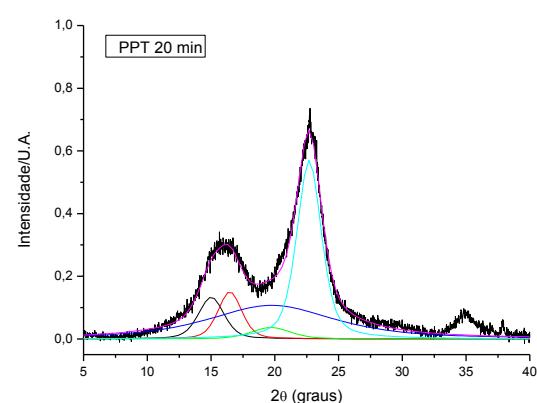
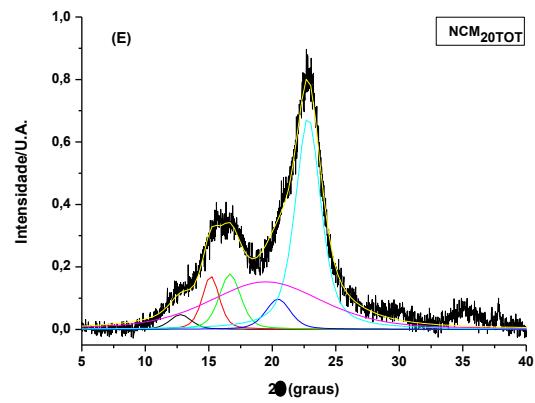
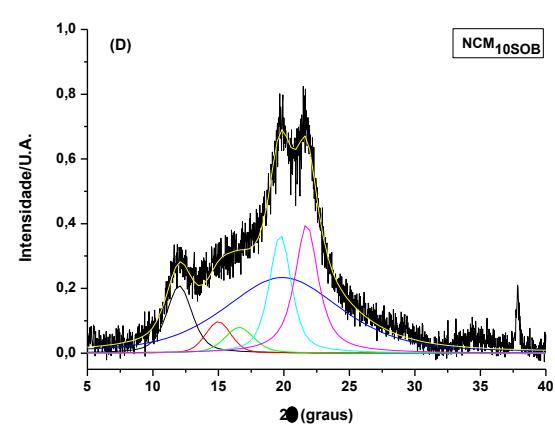
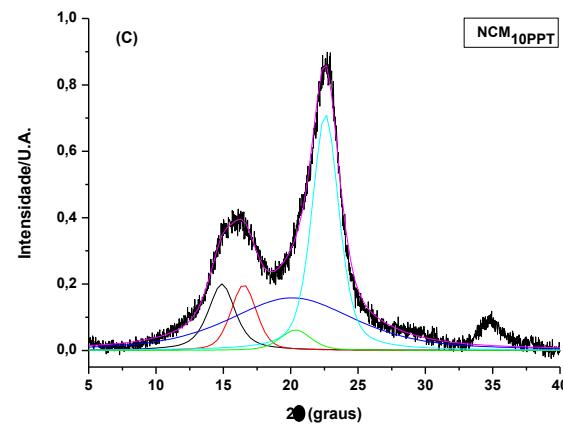
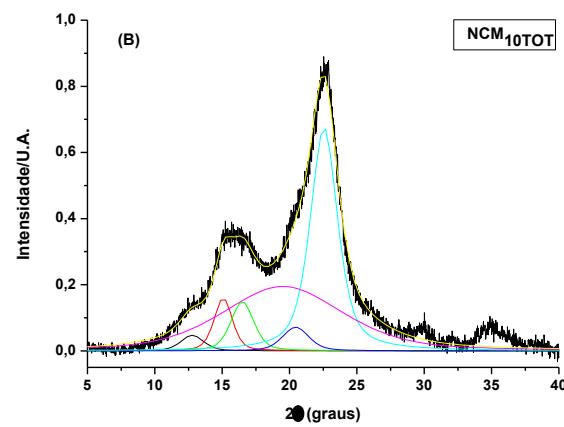
- Stipanovic, A. J., & Sarko, A., 1976. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 6. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II. *Macromolecules*, 9(5), 851-857.
- Štúrcová, A., Davies, G.R., Eichhorn, S. J., 2005. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* 6, 1055–1061.
- Sugiyama, J., Okano, T., Yamamoto, H., Horii, F., & Odani, H., 1990. Experimental evidence for a triclinic system in native cellulose. Abstracts of papers of the American Chemical Society 199, p.31.
- Sugiyama, J., Vuong, R., & Chanzy, H., 1991. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules*, 24(14), 4168-4175.
- Taipina, M. O. Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície. 2012. 116p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.
- Teixeira, E. M., Oliveira, C. R., Mattoso, L. H. C., Corrêa, A. C., Paladin, P. D., 2010. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros* 20, 264-268.
- Teixeira, E. M., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., 2011. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products* 33, 63-66.
- Trindade, W. G., Hoareau, W., Megiatto, J. D., Razera, A. T., Castellan A., Frollini, E., 2005. Thermoset Phenolic Matrices Reinforced with Unmodified and Surface-Grafted Furfuryl Alcohol Sugar Cane Bagasse and Curaua Fibers: Properties of Fibers and Composites. *Biomacromolecules* 6, 2485-2496.
- Wada, M., Chanzy, H., Nishiyama, Y., & Langan, P., 2004. Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Macromolecules*, 37(23), 8548-8555.
- Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N., 2006. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Process in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1515 – 1532.
- Wang, S., Cheng, Q., Rials, T. G., & Lee, S. H., 2006. Cellulose microfibril/nanofibril and its nanocomposites. In Proceedings of the 8th Pacific rim bio-based composites symposium (pp. 20-23).a

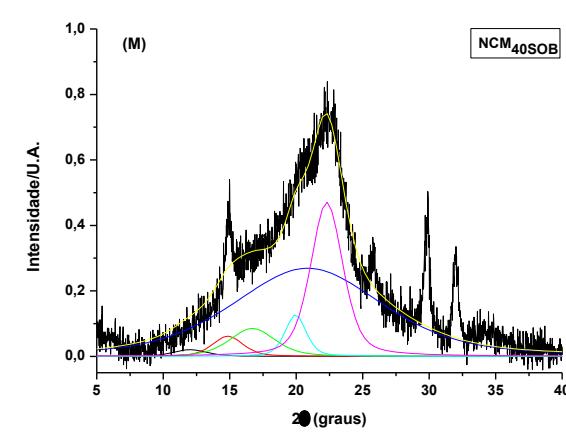
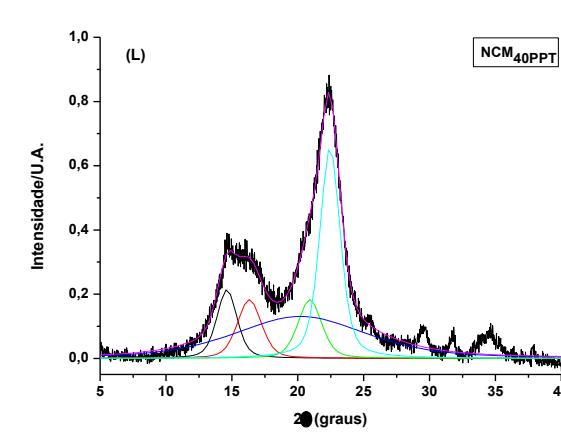
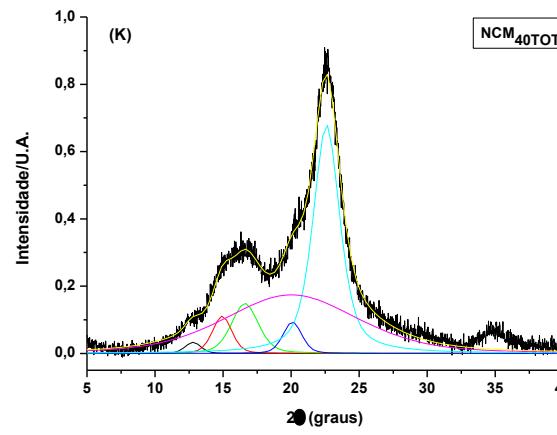
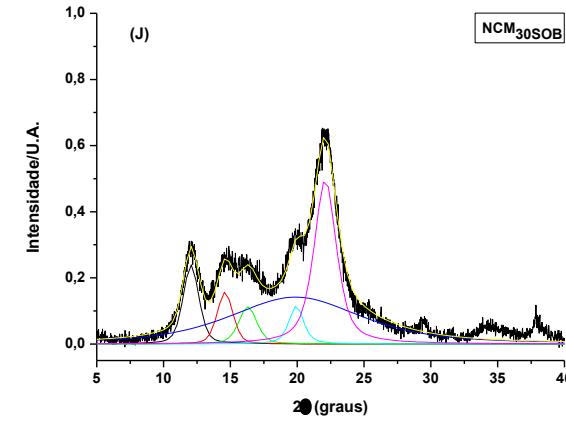
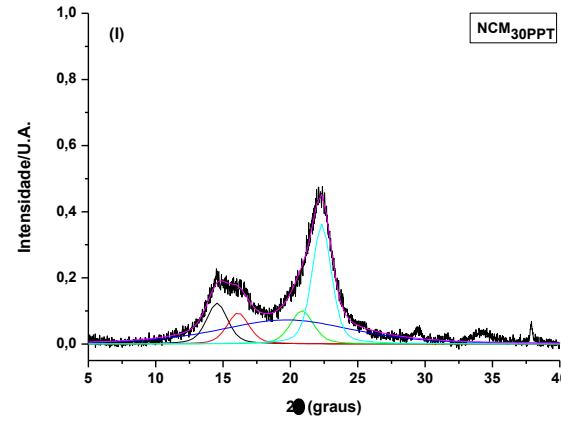
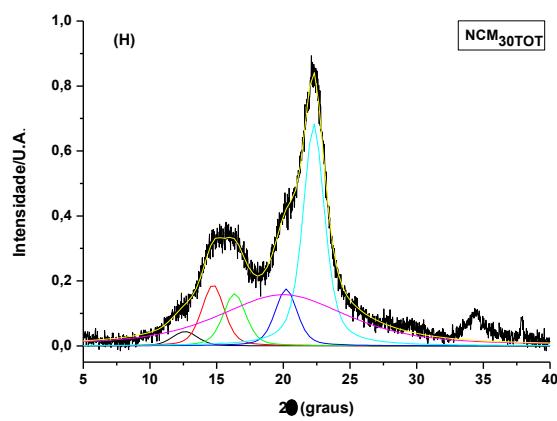
- Wang, B., Sain, M., Oksman, K., 2007a. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials* 14, 89–103.
- Wang, N., Ding, E., Cheng, R., 2007b. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer* 48, 3486-3493.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781-1788.
- Yao, F. et al., 2008. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 90-98.
- Xiang, Q., Lee, Y. Y., Pettersson, P. O., Torget, R. W., 2003. Heterogeneous aspects os acid hydrolysis of α -cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 107, 505-514.
- Zugenmaier, P., 1989. Recent findings from structural studies of crystalline and liquid-crystalline celluloses and cellulose derivates. *Papier*. v. 43, n. 12, p. 658-664.
- Zugenmayer, P., 2001. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in polymer science*, v. 26, n. 9, p. 1341-1417, 2001.
- Zugenmayer, P., 2008. Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures, Springer Series in Wood Science, p. 175-206.
- Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragón, I., and Ganan, P., 2007. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. *Cellulose* 14, 585–592.

8. ANEXOS

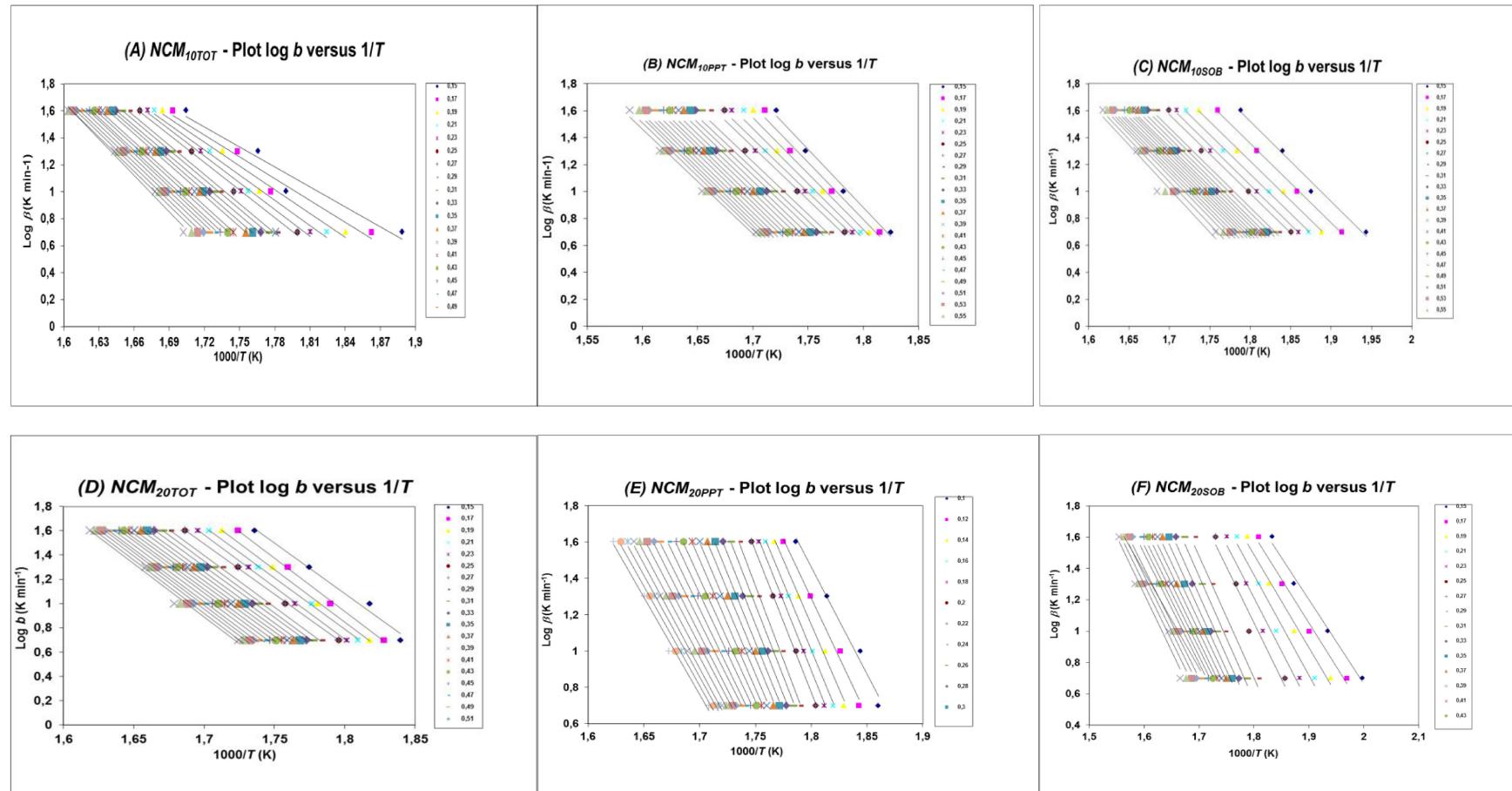
8.1. ANEXO I: Padrões de difratogramas de raios -X obtidos para (A) CMP; (B) NCM_{10TOT}; (C) NCM_{10PPT}; (D) NCM_{10SOB}; (E) NCM_{20TOT}; (F) NCM_{20PPT}; (G) NCM_{20SOB}; (H) NCM_{30TOT}; (I) NCM_{30PPT}; (J) NCM_{30SOB}; (K) NCM_{40TOT}; (L) NCM_{40PPT}; (M) NCM_{40SOB} (Fonte: próprio autor).

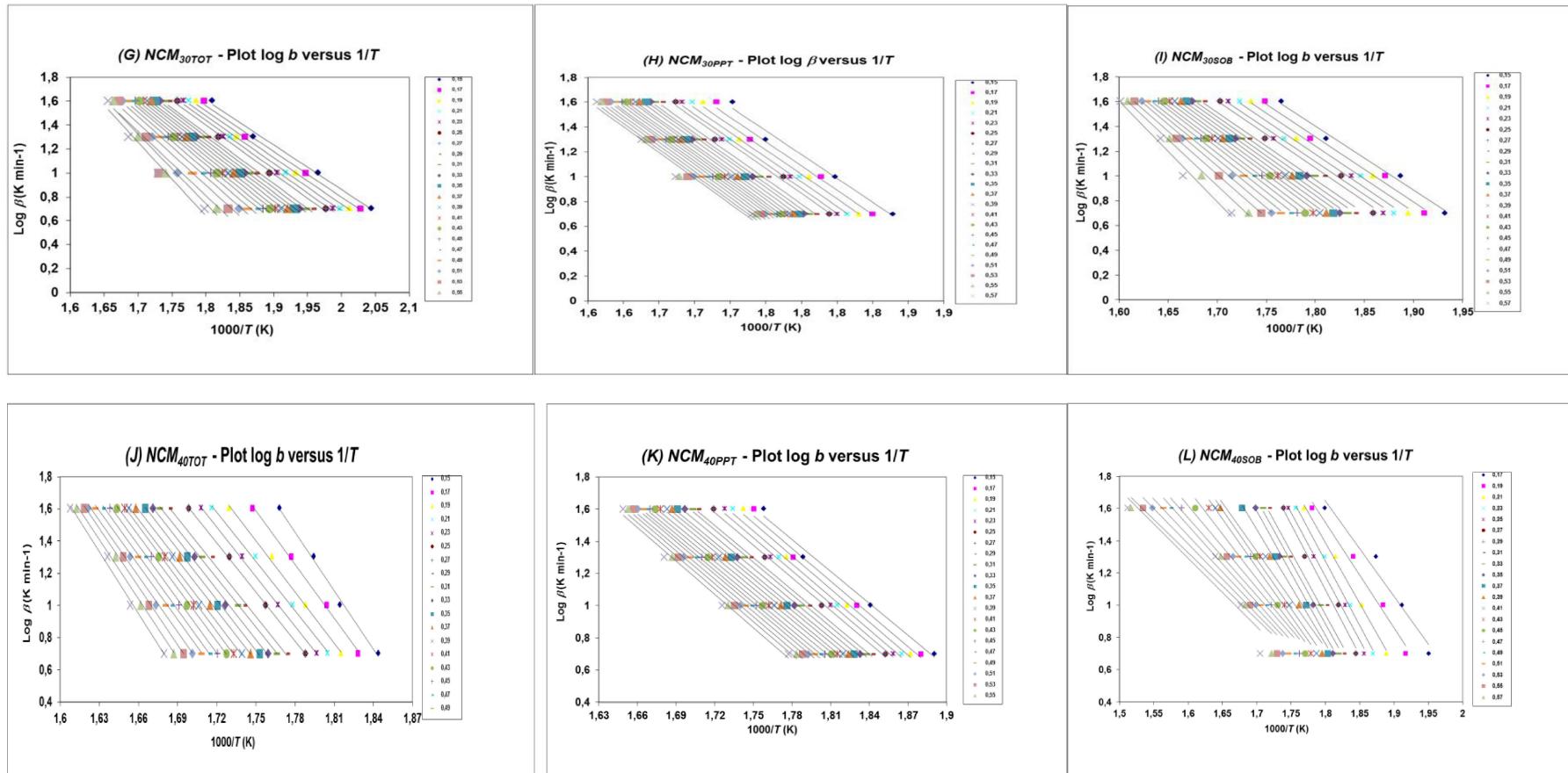






8.2. ANEXO II: Dados obtidos do plote de $\log \beta$ por $1000/T$ usando o método FWO para as amostras de $\text{NCM}_{10\text{PPT},\text{SOB},\text{TOT}}$, $\text{NCM}_{20\text{PPT},\text{SOB},\text{TOT}}$, $\text{NCM}_{30\text{PPT},\text{SOB},\text{TOT}}$ e $\text{NCM}_{40\text{PPT},\text{SOB},\text{TOT}}$ obtidos sob diferentes condições de hidrólise (Fonte: próprio autor).





8.3 ANEXO III: Plote de $\ln(\beta/T_m^2)$ por $1000/T_m$ usando o método de Kissinger para amostra de NCM obtidos sob diferentes condições. (Fonte: próprio autor).

