

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ANA LUÍZA CUNHA DE MELLO

OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E SUA MODIFICAÇÃO
UTILIZANDO 3-ISOPROPENIL- α,α' -DIMETILBENZIL ISOCIANATO (TMI)

UBERLÂNDIA - MG

2021

ANA LUÍZA CUNHA DE MELLO

OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E SUA MODIFICAÇÃO
UTILIZANDO 3-ISOPROPENIL- α,α' -DIMETILBENZIL ISOCIANATO (TMI)

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito
parcial para a obtenção do título de bacharel
em Química Industrial

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERLÂNDIA - MG

2021

ANA LUIZA CUNHA DE MELLO

OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E SUA MODIFICAÇÃO
UTILIZANDO 3-ISOPROPENIL- α,α' -DIMETILBENZIL ISOCIANATO (TMI)

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito
parcial para a obtenção do título de bacharel
em Química Industrial

Uberlândia, 18 de junho de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Pasquini.

(Orientador)

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento.

(Examinadora)

Dra. Mariana Alves Henrique.

(Examinadora)

Profa. Dra. Harumi Otaguro.

(Suplente)


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br


ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056)				
Data:	18/06/2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	10:40
Matrícula do Discente:	11611QID062				
Nome do Discente:	Ana Luiza Cunha de Mello				
Título do Trabalho:	Obtenção de nanocristais de celulose e sua modificação utilizando 3-isopropenil-α,α'-dimetilbenzil isocianato (TMI)				

Reuniu-se na sala virtual criada pela Coordenação do Curso de Química Industrial, no aplicativo Microsoft Teams, a Banca Examinadora, designada pelo(a) Coordenador(a) do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Daniel Pasquini - **Orientador(a)**; Prof.^a Dr.^a Rosana Maria Nascimento de Assunção - **Titular**; Dr.^a Mariana Alves Henrique - **Titular** e Prof.^a Dr.^a Harumi Otaguro - **Suplente**.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Prof. Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(a) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Curso.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) (X) Nota: 87 (0 a 100 pontos)

Reprovado(a) ()

Considerações da Banca: Fazer as correções sugeridas pela banca.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/06/2021, às 10:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/06/2021, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Alves Henrique, Usuário Externo**, em 18/06/2021, às 11:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2805191** e o código CRC **4BCE4384**.

AGRADECIMENTOS

- ✚ Primeiramente aos meus pais, minha mãe Ana Maria Cunha e meu pai Hélio Côrtes, que sempre me apoiaram e fizeram o possível para que tudo desse certo na minha vida.
- ✚ A minha irmã, Vitória Cunha que sempre me ajudou nas minhas decisões.
- ✚ Aos meus amigos de classe, em especial Pablo Roberto e Paula Nunes.
- ✚ A Júlia Queiroz, minha melhor amiga, minha confidente, que esteve comigo em todos os momentos, sempre me dando dicas, apoio e ânimo para que eu fosse até o fim.
- ✚ Aos meus amigos do estágio, Dayane Gomide, Ítalo Félix e Ulisses Travaglini, que estiveram comigo esse ano sempre me animando e me dando conselhos.
- ✚ Ao professor Daniel Pasquini, pela ótima orientação e pela paciência que teve comigo.
- ✚ Aos membros da banca por aceitarem o convite e contribuírem para o aprimoramento do trabalho.
- ✚ À Universidade Federal de Uberlândia e Instituto de Química pelo o espaço físico e materiais concedidos.

E a todos que mesmo não citados aqui contribuíram de alguma forma na minha jornada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da parede celular de uma fibra vegetal.

Figura 2: Estrutura química da celulose, na qual mostra uma unidade de repetição de celobiose composta por duas subunidades de anidroglicose(AGU).

Figura 3: Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.

Figura 4: Unidades de açúcares que formam as hemiceluloses.

Figura 5: lignina da madeira moída de *Eucalyptus grandis*.

Figura 6: Células unitárias de uma estrutura cristalina (a) tricíclica e (b) monocíclica.

Figura 7: Esquema do polimorfismo da celulose.

Figura 8: Esquemática da produção de nanocristais de celulose.

Figura 9: Mecanismo da hidrólise da celulose em meio ácido.

Figura 10: Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H_2SO_4 na cadeia de celulose.

Figura 11: Micrografias obtidos para NC isolados de diferentes fontes celulósicas: a) algodão, b) bacteriana, c) tunicado e d) madeira de eucalipto.

Figura 12: Representação das modificações químicas superficiais dos NC (a) com ácido sulfúrico, (b) com cloretos de acila, (c) com anidridos de ácido, (d) com epóxidos, (e) com isocianatos, (f) oxidação do hipoclorito mediada por 2,2,6,6- tetrametil, g) com cloretos de ácidos carboxílicos e h) com cloro silanos.

Figura 13: Molécula do 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI).

Figura 14: Ilustração esquemática da reação da celulose com o TMI.

Figura 15: Espectro de FTIR para os NCC-Mod, NCC e TMI.

Figura 16: Padrões de DRX obtidos para a polpa, NCC e NCC-mod.

Figura 17: Imagens de AFM, sendo a imagem (A) os NCC não modificados e (B) e (C) os NCCmod.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem dos constituintes químicos moleculares de acordo com o tipo da madeira.

Tabela 2: Dimensões dos nanocristais de celulose de diferentes fontes.

Tabela 3: Comprimento, diâmetro e razão de aspecto médio calculados a partir das imagens de AFM.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

NCC – nanocristais de celulose

GP – grau de polimerização

TMI – 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI)

THF – tetrahidrofurano

NCCmod – nanocristais de celulose modificados

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

KBr – brometo de potássio

DRX – difração de raios-x

ICr – índice de cristalinidade relativo

AFM – microscopia de força atômica

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Madeira	12
1.1.2. Celulose.....	15
1.1.3. Polioses (hemicelulosos)	17
1.1.4. Lignina.....	18
1.2. Isolamento da celulose.....	19
1.3. Polimorfos de Celulose	21
1.4. Nanocristais de celulose	23
1.5. Modificação da celulose	28
2. OBJETIVOS	31
2.1. Objetivos Específicos.....	31
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.1. Extração dos nanocristais	32
3.2. Determinação do rendimento	32
3.3. Modificação dos nanocristais	32
3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
3.5. Difração de Raios-X (DRX)	33
3.6. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1. Rendimento e Modificação dos nanocristais.....	34
4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.3. Difração de Raios-X (DRX)	36
4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	37
5. CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS	39

RESUMO

O trabalho foi dividido em parte teórica e experimental. Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é sem dúvida o mais conhecido e utilizado. Na sua composição macromolecular se encontra principalmente celulose, lignina e hemiceluloses. Estes polímeros formam a parede celular da madeira e são responsáveis pela maioria das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. A celulose é o principal componente, quimicamente é definida como um carboidrato complexo, polissacarídeo, insolúvel em água e formada por grandes cadeias de moléculas de glicose. Da celulose é possível obter nanocristais de celulose, e o interesse em isolá-los se deve à baixa densidade, ser um recurso renovável, biodegradável, possuir superfície reativa, elevada área superficial para contato com matrizes na formulação de nanocompósitos, dentre outros. Porém, algumas desvantagens tais como absorção de umidade, incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas e limitada temperatura de processamento, necessitam ser contornadas. Entretanto, a sua superfície pode ser funcionalizada através de modificações químicas, visando o desenvolvimento de materiais compósitos ou nanocompósitos de alta performance. Neste trabalho os nanocristais de celulose foram extraídos da polpa de celulose Kraft por hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico 9,17 M e então modificados utilizando o reagente 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI). A modificação química dos nanocristais de celulose foi avaliada por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, morfológicamente por Difração de raios x de alto ângulo e Microscopia de força atômica. Os dados de FTIR mostraram que a estrutura celulósica foi mantida e houve o deslocamento do pico de carbonila presente no grupo de isocianato do TMI por volta de 1690 cm^{-1} para 1715 cm^{-1} referente a carbonila presente no grupo uterânico formado na amostra NCCmod, comprovando a efetivação da reação química entre a celulose e o TMI. Pela análise de DRX comprovou-se que a estrutura cristalina foi preservada com a modificação, com manutenção do padrão da celulose I. A partir das imagens de AFM verificou-se a presença de nanopartículas com formato acicular, confirmando que a extração de NCC foi bem sucedida e que eles sofreram pouca alteração nas dimensões após a modificação química com TMI. Assim, os NCCmod podem também ser utilizados como agentes de reforços em nanocompósitos. Podemos concluir que o método de modificação adotado foi eficiente na efetivação da inserção do TMI na superfície dos NCC sem que houvesse degradação ou alteração drástica em sua estrutura original.

Palavras chaves: Madeira, Celulose, Nanocristais de celulose, Modificações químicas, TMI.

ABSTRACT

The work was divided into theoretical and experimental parts. Among the materials of biological origin, wood is undoubtedly the best known and most used. In its macromolecular composition is mainly cellulose, lignin and hemicelluloses. These polymers form the cell wall of wood and are responsible for most of its physical, mechanical and defined properties. Cellulose is the main component chemically defined as a complex carbohydrate, polysaccharide, insoluble in water and formed by large chains of glucose molecules. It is possible to obtain cellulose nanocrystals from cellulose, and the interest in isolating them is due to their low density, being a renewable, biodegradable resource, having a reactive surface, high surface area for contact with matrices based on nanocomposites, others. However, some disadvantages such as moisture absorption, incompatibility with many polymeric matrices and limited processing processing ingredients can be bypassed. However, a surface can be functionalized through composites of components, the development of composite materials or high performance nanocomposites. In this work, cellulose nanocrystals were extracted from Kraft cellulose pulp by acid hydrolysis using 9.17 M sulfuric acid and then modified using the reagent 3-isopropenyl- α , α' -dimethylbenzyl isocyanate (TMI). The chemical modification of cellulose nanocrystals was evaluated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, morphologically by High Angle X-Ray Diffraction and Atomic Force Microscopy. The FTIR data expanded that a cellulosic structure was maintained and there was a displacement of the carbonyl peak present in the TMI isocyanate group around 1690 cm^{-1} to 1715 cm^{-1} referring to the carbonyl present in the urea group formed in the NCCmod sample, proving the effectiveness of the chemical reaction between cellulose and TMI. The XRD analysis showed that a crystal structure was preserved with a modification, with maintenance of the cellulose I pattern. From the AFM images, the presence of acicular-shaped nanoparticles was verified, confirming that the NCC extraction was successful and that they underwent altered changes in dimensions after chemical modification with TMI. Thus, NCCmod can also be used as reinforcement agents in nanocomposites. We can conclude that the modification method adopted was efficient in effecting the insertion of the TMI on the surface of the NCC without any degradation or drastic alteration in its original structure.

Keywords: Wood, Cellulose, Cellulose nanocrystals, Chemical modifications, TMI.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Madeira

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é sem dúvida o mais conhecido e utilizado, o lenho de uma árvore contém grande quantidade de substâncias que são utilizadas como matérias-primas em quase todos os campos da tecnologia. Por ser a madeira um material de origem natural, servindo para fortalecer troncos, ramos e raízes de árvores e outras plantas, esta retorna ao ciclo natural após ter cumprido sua função, sendo degradada a seus elementos básicos. ^[1] Desde a antiguidade as propriedades da madeira tornaram-na de emprego obrigatório para a atividade humana. Utilizada como combustível, em moradias e em embarcações e veículos terrestres, a madeira atende a três das necessidades básicas do homem: combustível, habitação e transporte. ^[2] Porém, de outro ponto de vista, a madeira é uma matéria-prima moderna ^[1] e um importante componente da economia mundial, utilizada em uma ampla gama de formas, incluindo a indústria de celulose e papel. ^[2]

Em termos genéricos todas as madeiras possuem em comum as seguintes características: a) o tronco da árvore possui os elementos constituintes com arranjos predominantemente verticais e simétricos na direção radial; b) os principais componentes da estrutura celular e a composição química das células são a celulose, carboidratos não celulósicos e lignina; c) são anisotrópicas, isto é, possuem diferentes propriedades físicas quanto às variações dimensionais nas três direções espaciais (radial, tangencial e axial); d) são higroscópicas, isto é, o teor de umidade varia de acordo com a umidade e temperatura atmosféricas; e, e) são susceptíveis ao ataque de organismos xilófagos, e também são inflamáveis, especialmente quando secas. ^[3]

De acordo com Joly (1979), quanto à taxonomia, ou classificação botânica, as madeiras podem ser do grupo das Gimnospermas, usualmente chamadas de coníferas, resinosas, não porosas ou *softwoods*, e do grupo das Angiospermas, usualmente chamadas de folhosas, porosas ou *hardwoods*. Ambos os termos tem origem no grego e significam vegetais com “sementes nuas”, para as Gimnospermas (gimno = nu; sperma = semente), e vegetais com “sementes encapsuladas”, para as Angiospermas (angio = cápsula; sperma = semente). As Angiospermas, vegetais superiores que em geral produzem flores, é um dos maiores grupos de plantas do mundo e é o que domina a flora terrestre, sendo composto por cerca de 350 famílias e mais de 200.000 espécies.

No Brasil, existem apenas três espécies nativas de coníferas, todas as demais (cerca de 40.000) são folhosas. ^[4]

Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. Os principais elementos existentes são o Carbono (C) – 49 a 50%, o Hidrogênio (H) – 6%, o Oxigênio (O) – 44 a 45% e o Nitrogênio (N) – 0,1 a 1%. Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira. ^[1] Se a composição química elementar da madeira é sensivelmente constante, o mesmo não ocorre com seus constituintes químicos moleculares, que são bastante variáveis. ^[5] Na tabela 1 são mostradas suas porcentagens de acordo com o tipo da madeira.

Tabela 1: Porcentagem dos constituintes químicos moleculares de acordo com o tipo da madeira.

Composição (%)	Folhosas	Coníferas
Celulose	40-50	40-45
Polioses ou Hemiceluloses	22-40	24-37
Lignina	15-20	25-30
Produtos extratíveis	1-5	2-10

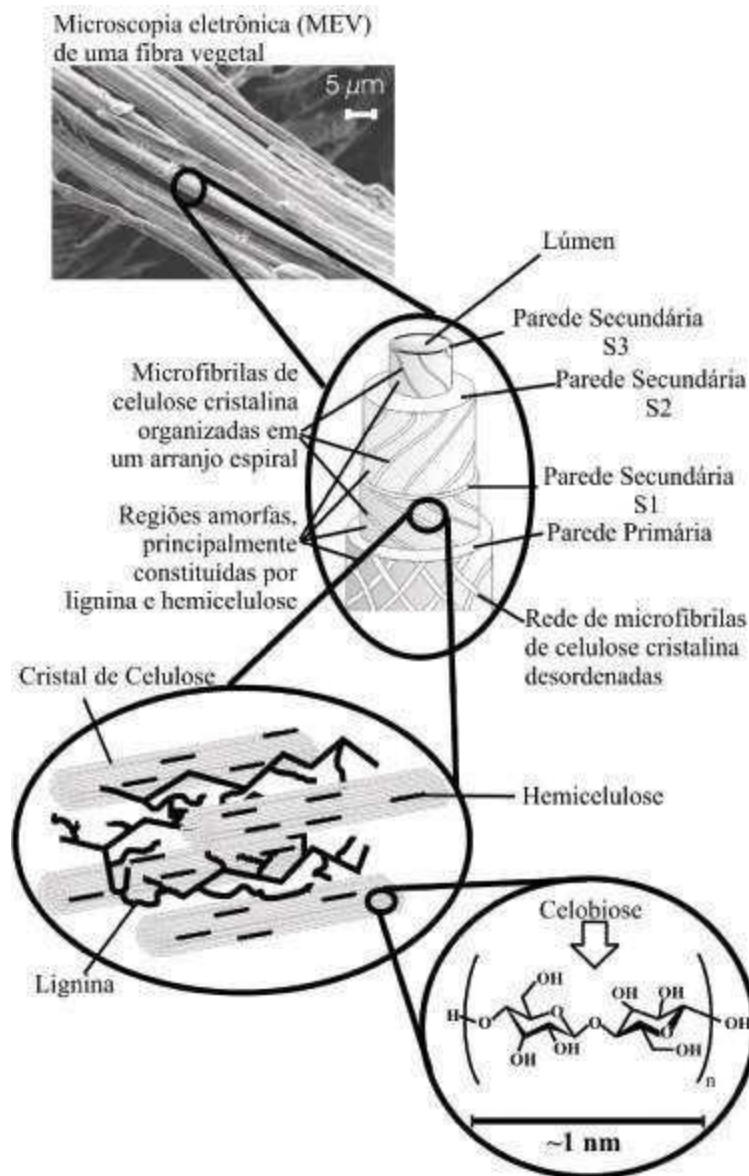
Fonte: Machado, 2016. ^[6]

Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular: Celulose, Polioses (hemiceluloses), e Lignina, que estão presentes em todas as madeiras, e os componentes minoritários de baixa massa molar, extrativos e substâncias minerais, os quais são geralmente mais relacionados a madeira de certas espécies, no tipo e quantidade. ^[1] De forma simplificada, os extrativos possuem natureza orgânica, alguns exemplos deles são: Lignanas, flavanóides, fenóis simples, polifenóis, graxas e amidos. Apresentam alto teor calórico e contribuem em algumas das propriedades da madeira, tais como a cor, o odor e a durabilidade. ^[6]

A parede celular tem uma estrutura de camadas complexas como pode ser visto na Figura 1, ela é constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada

durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. ^[7] De forma simplificada pode-se dizer que a celulose forma um esqueleto imerso numa matriz de hemiceluloses e lignina, que é o material aglutinante. O menor elemento constituinte do esqueleto celulósico é considerado como sendo a fibrila elementar. Esta fibrila é formada por um feixe paralelo de 36 moléculas de celulose ligadas entre si por meio de pontes de hidrogênio. As fibrilas, também chamadas de micelas, são agregadas em unidades maiores chamadas microfibrilas, visíveis em microscópio eletrônico. As microfibrilas são combinadas em macrofibrilas e lamelas (paredes primária e secundária da célula). Moléculas desordenadas de celulose, bem como de lignina e hemiceluloses estão localizadas nos espaços entre as microfibrilas. As hemiceluloses são consideradas amorfas, embora sejam aparentemente orientadas na mesma direção das microfibrilas de celulose. A lignina também é amorfa, além de ser isotrópica. Esses elementos constituem a parede celular de uma fibra, ou célula, de madeira. ^[8]

Figura 1: Estrutura da parede celular de uma fibra vegetal.



Fonte: Silva, 2009. [7]

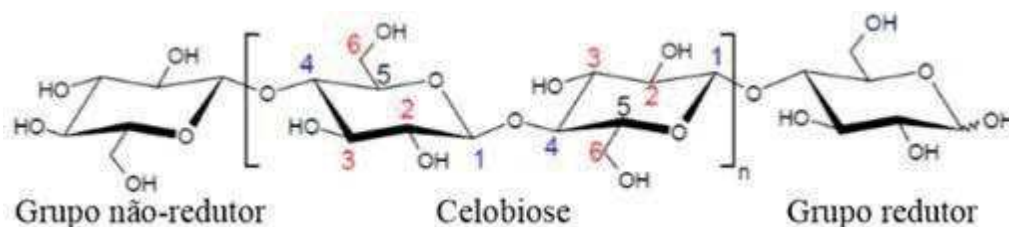
1.1.2. Celulose

A celulose, o principal componente da madeira, quimicamente é definida como um carboidrato complexo, polissacarídeo, insolúvel em água e formada por grandes cadeias de moléculas de glicose. Estes polímeros formam a parede celular da madeira e são responsáveis pela maioria das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. [8] Metade de todo o carbono orgânico é sustentado pela celulose. Estima-se que globalmente entre 1.0^{10} e 1.0^{11} toneladas de celulose são sintetizadas e também destruídas a cada ano. [9]

A celulose constitui o principal material de sustentação das plantas terrestres, possuindo também importância industrial, servindo de matéria-prima para indústrias têxtil e de papel, dentre inúmeras outras. É um polímero de cadeia longa de massa molecular variável, com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n = 200$ (tipicamente 300 a 700, podendo passar de 7000). Com relação ao grau de polimerização (GP), este se refere ao número de vezes que a estrutura anelar é repetida. A estrutura anelar que se repete é a que define o polímero. Quanto maior GP, maior o peso molecular e consequentemente maior a viscosidade. ^[10]

Ela consiste em um polímero formado por várias unidades de β -D-glicose ligadas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas, gerando cadeias altamente lineares e com alta massa molar. A designação D vem de dextrógiro (substância que tem a propriedade de desviar o plano de polarização da luz para a direita) e refere-se ao posicionamento do grupo hidroxila à direita do átomo de carbono assimétrico C2. A ligação β resulta na rotação de 180° do plano das unidades alternadas da glicose, essa ligação glicosídica é do tipo 1,4 (pois envolve os carbonos 1 e 4). Duas unidades de anéis glicosídicos invertidos entre si formam uma unidade de celulose denominada celobiose. Cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente, como pode ser visto na Figura 2. Devido à 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: intramoleculares e intermoleculares. ^[11]

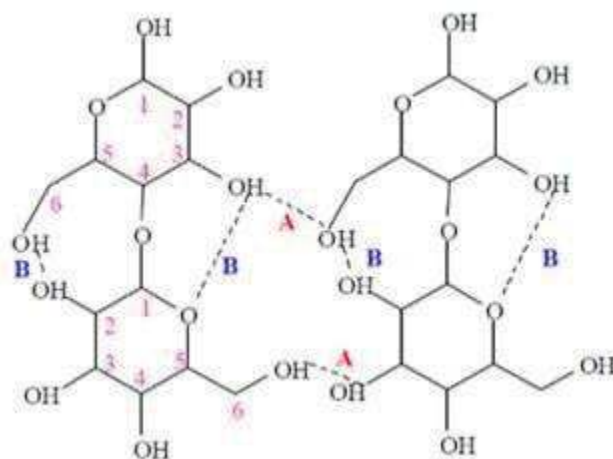
Figura 2: Estrutura química da celulose, na qual mostra uma unidade de repetição de celobiose composta por duas subunidades de anidroglicose (AGU).



Fonte: Adaptado de Navarro, 2010. ^[12]

As cadeias de celulose são unidas por forças de Van der Waals e, principalmente, ligações de hidrogênio intramolecular, que ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia, e são estas ligações que conferem rigidez as mesmas e intermolecular, que ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular de grande resistência à tração. Estas ligações que promovem um arranjo cristalino altamente regular dessas cadeias. A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos OH. Eles também são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos OH, que dão à celulose uma ampla estrutura e morfologia de fibras parcialmente cristalinas. As propriedades da celulose são determinadas pela sua estrutura supramolecular e organização. [13]

Figura 3: Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.

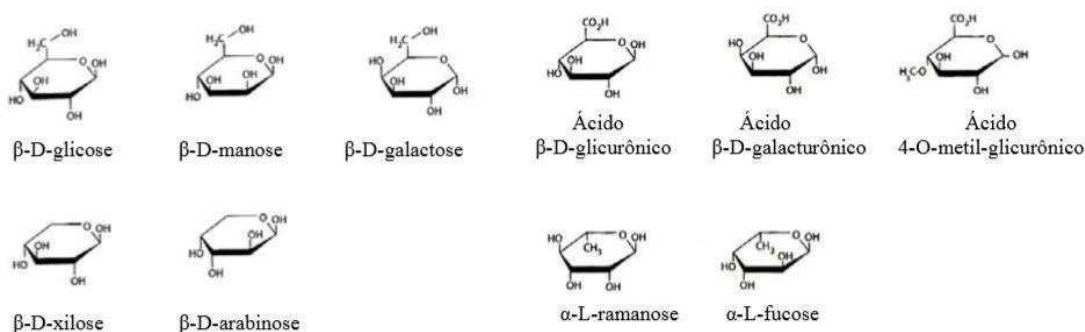


Fonte: Neto, 2012. [11]

1.1.3. Polioses (hemiceluloses)

As polioses ou hemiceluloses são os principais polissacarídeos não celulósicos da madeira, estando sempre associadas à lignina e à celulose. Não se verifica ligação direta entre a lignina e a celulose, na interface de ambas se encontram sempre as hemiceluloses. Estas atuam como matriz para a celulose e aumentam a densidade de empacotamento da parede celular. As cadeias de hemiceluloses são mais curtas que a da celulose e altamente ramificadas, apresentando extensa ramificação nas cadeias laterais. De fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$, representam percentual de 20 a 30% na composição da madeira, não formam arranjos fibrosos como a celulose e são constituídas por diferentes moléculas de açúcares, no mínimo de dois tipos diferentes. Na Figura 4 é mostrado essas moléculas, entre elas têm-se: arabinose, xilose, glicose, manose etc. [6] As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e Grau de Polimerização variando entre menos de 100 a no máximo 200. [7]

Figura 4: Unidades de açúcares que formam as hemiceluloses.



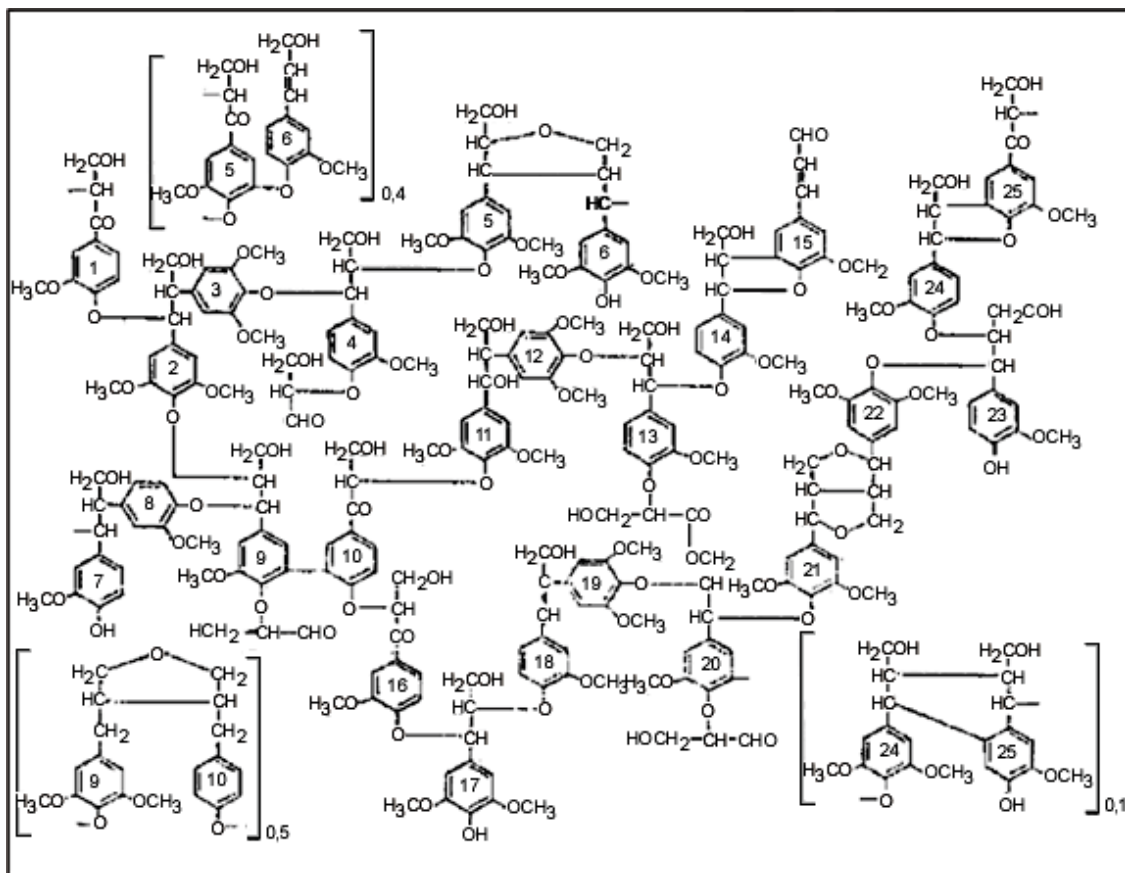
Fonte: Favaro, 2015. [14]

1.1.4. Lignina

Logo após a celulose, a lignina é o componente mais abundante do reino vegetal e se constitui em uma macromolécula de natureza aromática e entrecruzada, com arranjo tridimensional e massa molar infinita por se repetir por toda a planta, é constituída pelo entrelaçamento de unidadesfenilpropano (ou unidade C9), que não se repetem de modo regular na macromolécula (Figura 5). Entra na composição da madeira em um percentual em torno de 18 a 24% e sua fórmula empírica é $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$. A lignina é amorfa e o componente mais

hidrofóbico da madeira, atuando como material cimentante ou adesivo entre as células, além de conferir dureza e rigidez à parede celular. [6] A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e das hemiceluloses. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa. [7]

Figura 5: lignina da madeira moída de *Eucalyptus grandis*.



Fonte: Saliba, 2001. [15]

1.2. Isolamento da celulose

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-polioses por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem

a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e as hemiceluloses são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo. ^[7]

Alguns processos mais comuns de isolamento utilizados industrialmente são o processo alcalino onde a material lignocelulósico é tratado com soda cáustica a quente (processo soda), o tratamento com bissulfito de cálcio (processo ácido), e o tratamento com sulfeto de sódio (processo Kraft). Posteriormente, o produto é lavado, depurado e embranquecido. Conforme o tipo planta de origem obtém-se a celulose de fibra curta ou de fibra longa. ^[16] O processo Kraft é a principal rota para a obtenção de celulose industrialmente. ^[17]

O processo de produção de celulose Kraft foi desenvolvido pelo químico alemão Dahl, no ano de 1879. Na polpação Kraft, a madeira sob forma de cavacos é tratada em vasos de pressão, denominados digestores, com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em pH acima de 12. Este processo químico visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras (com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose e hemiceluloses)), obtendo-se, dessa maneira, uma polpa celulósica forte (Kraft significa forte em alemão), com rendimento entre 40 e 50%. Em geral, o rendimento obtido para as principais espécies utilizadas é baixo, sendo de 40 a 45% para as coníferas e de 45 a 54% para as folhosas. ^[14]

Concluída a etapa de cozimento da madeira nos digestores, os residuais químicos e as substâncias dissolvidas formam a solução aquosa, que é chamada de licor negro, rico em lignina e reagentes químicos utilizados na polpação. O processo Kraft de recuperação processa o licor negro fraco e regenera os produtos químicos de cozimento, garantindo a viabilidade econômica e ambiental da indústria. A evaporação é o primeiro passo para o processo de recuperação dos produtos químicos, na qual o licor preto que sai do digestor (conhecido por licor preto fraco) é enviado a um sistema de evaporadores de múltiplo efeito para elevação do seu teor de sólidos, gerando o licor negro forte. O licor mais concentrado (licor preto forte) é, então, queimado em caldeiras de recuperação. Nesse processo de queima, acontece a redução do sulfato de sódio (Na₂SO₄) em sulfeto de sódio (Na₂S), sendo assim recuperado um dos agentes ativos utilizados no processo de polpação. Para que a redução do sulfato a sulfeto aconteça, a parte inferior da caldeira é deficiente em oxigênio, e o agente redutor é carbono proveniente da pirólise dos compostos orgânicos. Os sais fundidos, resultantes

desse processo de queima, constituem o *smelt* que é rico em sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). O *smelt* dissolvido gera a solução denominada licor verde. Através da adição de cal nesse licor, acontece a reação de caustificação, onde o carbonato de sódio (Na_2CO_3), presente no licor verde, é convertido em hidróxido de sódio (NaOH), fechando assim o ciclo de recuperação dos produtos químicos. A polpa que deixa o digestor, após a etapa de cozimento, passa por uma lavagem de massa marrom. A mesma é branqueada, através de uma série de processos químicos que utilizam oxigênio, peróxido de hidrogênio, soda cáustica e dióxido de cloro, entre outros agentes de branqueamento. Após esses procedimentos, a polpa branqueada é enviada para as etapas de secagem e enfardamento. ^[17]

Uma vantagem do processo consiste em sua capacidade de ter mínimas perdas químicas e máxima eficiência energética. Cerca de 96 a 97% dos reagentes químicos utilizados na polpação são recuperados. Uma fábrica de celulose Kraft pode ser considerada capaz de gerar sua própria energia, a partir da fração da madeira dissolvida no licor preto, pois cerca da metade do peso da madeira é dissolvida nesse processo de separação das fibras, e essa madeira dissolvida e na forma líquida se converte em um biocombustível nas fábricas de celulose Kraft. ^[18]

E como desvantagens: o alto custo, baixo rendimento entre 40 a 50%, baixa alvura, após o cozimento e, conseqüentemente, maior custo de branqueamento. Mesmo com essas desvantagens, esse ciclo de recuperação se torna o principal meio de geração de energia para a indústria, fazendo com que o processo seja ecologicamente correto. ^[19]

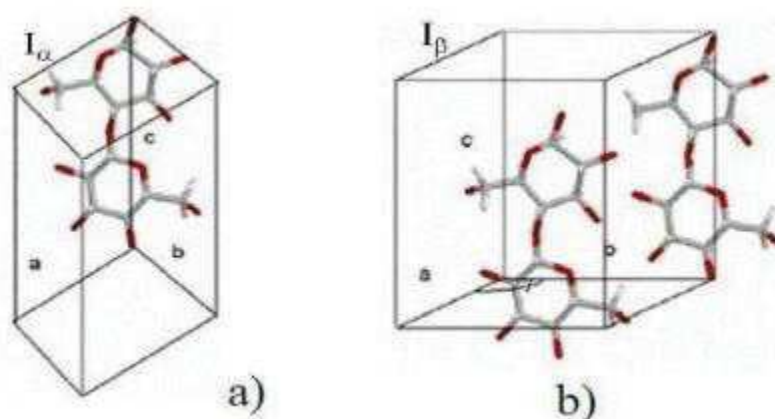
1.3. Polimorfos de Celulose

Através das ligações de hidrogênio intermoleculares as cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que por sua vez se agregam para formar fibrilas, que se ordenam formando a parede celular da fibra. As microfibrilas não são completamente cristalinas, sendo formadas por duas regiões distintas. Uma destas regiões é formada por cadeias de celulose altamente ordenadas, chamadas de regiões cristalinas e a outra é constituída por cadeias menos ordenadas, chamadas de regiões amorfas, nas quais as cadeias de celulose se encontram mais afastadas. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação. Conseqüentemente, devido à estrutura da fibra e da força das ligações de hidrogênio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes. ^{[7][20]}

A celulose cristalina vem em quatro polimorfos diferentes denominados celulose I, II, III e IV. A celulose I é a forma encontrada na natureza e ocorre em dois alomorfos, I α e I β . A celulose II ou regenerada é a forma cristalina que surge após recristalização ou mercerização da celulose nativa com hidróxido de sódio aquoso. A celulose II é termodinamicamente a forma cristalina mais estável. Celulose III é obtida por um tratamento de amônia líquida de celulose I e II, e a celulose IV é o resultado do aquecimento da celulose III com glicerol, a transformação sendo geralmente parcial. Além disso, a celulose é encontrada abundantemente na forma amorfa, geralmente incorporada à celulose I. [21]

A celulose I possui um arranjo cristalino com cadeias numa orientação paralela ao eixo da microfibrila, consistindo em duas formas cristalinas diferentes, sendo elas a celulose I α e I β . Na figura 6, mostra-se a celulose I α , que possui uma estrutura cristalina triclinica (parâmetros de célula: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,08^\circ$, $\beta = 114,80^\circ$ e $\gamma = 80,37^\circ$) contendo somente uma cadeia por célula unitária, já a celulose I β possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de célula: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, e $\gamma = 96,5^\circ$) com duas cadeias de celulose por célula unitária.

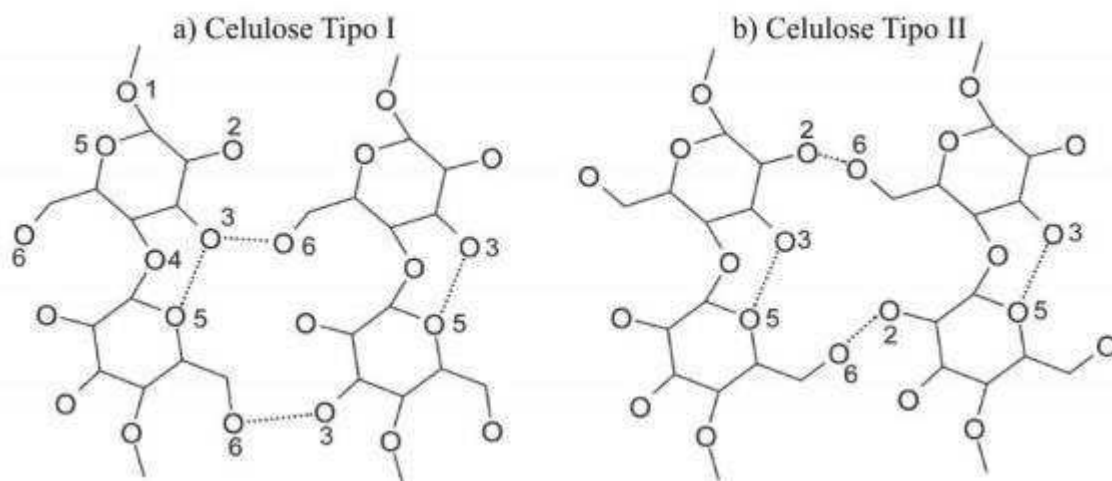
Figura 6: Células unitárias de uma estrutura cristalina (a) triclinica e (b) monoclinica.



Fonte: Neto, 2012. [11]

Estes dois tipos de celulose podem ser encontradas não somente juntas na mesma amostra de celulose, mas também ao longo de uma dada microfibrila. A proporção entre a celulose I α e I β depende da origem da celulose. Celulose bacteriana e celulose de algas são predominantemente do tipo I α , enquanto que a celulose presente no algodão, madeira, rami e tunicados são em geral do tipo I β . A celulose I e II são as duas formas mais utilizadas. A ligação de hidrogênio intramolecular dominante é a O(3)-H---O(5) que existe em ambos os polimorfos. É esta ligação de hidrogênio que é responsável pela forma rígida e linear da cadeia de celulose. A diferença aparece na ligação intermolecular: a ligação de hidrogênio dominante para a celulose I é a O(6)-H---O(3) enquanto celulose II é a O(6)-H---O(2), na Figura 7 é possível ver a diferença. ^[13]

Figura 7: Esquema do polimorfismo da celulose.



Fonte: Kontturi, 2006. ^[22]

1.4. Nanocristais de celulose

Vários métodos para a preparação de nanocristais de celulose (NCC) têm sido desenvolvidos nos últimos anos. Estes métodos incluem hidrólise assistida por ultrassom, hidrólise ácida, hidrólise enzimática, dissolução em N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio e dissolução em líquidos iônicos. Dentre esses métodos, a hidrólise ácida é o mais bem conhecido e amplamente utilizado. ^[11] Os principais processos de isolamento dos NCC são químicos, com emprego de ácidos fortes. Esses processos 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 de celulose nas regiões amorfas favorece a acessibilidade/permeabilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento dos NCC são facilitados pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas.^[23]

Então, sob condições controladas, a hidrólise consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos continuam intactos. Na Figura 8 tem-se uma demonstração.^[13]

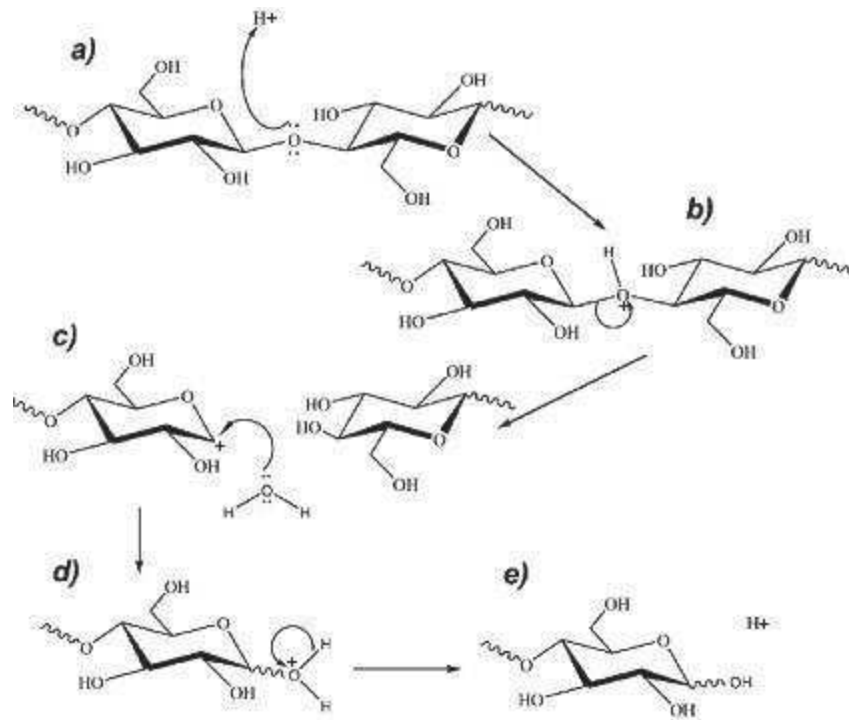
Figura 8: Esquemática da produção de nanocristais de celulose.



Fonte: Matos, 2019.^[24]

O mecanismo na Figura 9 mostra que a hidrólise ácida inicia com a protonação do oxigênio glicosídico com posterior quebra da ligação C1–O. O carbocátion gerado na etapa b é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente ao C1. O ataque nucleofílico da água sobre o C1 com regeneração do ácido encerra a etapa de despolimerização (se esta ocorrer no interior da cadeia da celulose, gerando novos terminais) ou de produção de glicose (quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais).^[13]

Figura 9: Mecanismo da hidrólise da celulose em meio ácido.



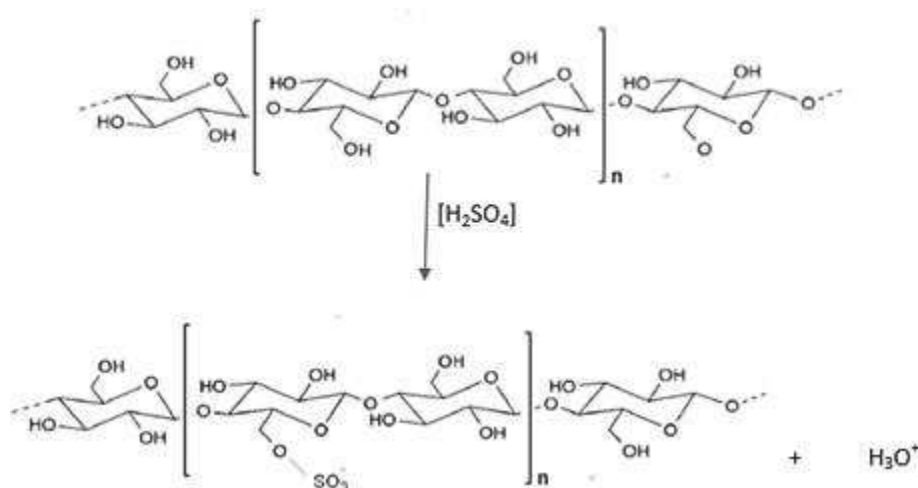
Fonte: Spagnol, 2013. [13]

O resultado de tal processo é a obtenção de partículas coloidais comumente chamadas de nanocristais de celulose, mas também podem ser chamadas de nanowhiskers de celulose, whiskers de celulose, cristalitos de celulose, nanocelulose, as quais são importantes estruturas de dimensões nanométricas presentes nas fibras de celulose.

As dimensões dos NCC dependem fundamentalmente das condições de hidrólise como concentração e tipo do ácido, tempo, temperatura e a fonte de celulose. Eles podem ser preparados a partir de diferentes fontes de celulose. Os principais ácidos utilizados na hidrólise são o ácido sulfúrico e clorídrico, quando o ácido clorídrico é utilizado na obtenção dos NCC, tem-se um material com carga superficial mínima, baixa estabilidade coloidal que apresenta uma limitada dispersão em solução aquosa, uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando ácido sulfúrico é utilizado na hidrólise ocorre além da hidrólise à reação direta entre o ácido e os grupos hidroxila, formando na superfície grupos sulfatos negativamente carregados, como pode ser visto na Figura 10. A presença das cargas na superfície gera repulsão eletrostática entre as nanopartículas

que facilitam a dispersão em água. No entanto, a presença destes grupos na superfície dos NCC diminui a estabilidade térmica dos mesmos. ^[13]

Figura 10: Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H_2SO_4 na cadeia de celulose.



Fonte: Taipina, 2012. ^[25]

Após a hidrólise ácida, é possível estimar o comprimento médio e diâmetro dos nanocristais por técnicas de microscopia, por exemplo, como é mostrado na Tabela 2.

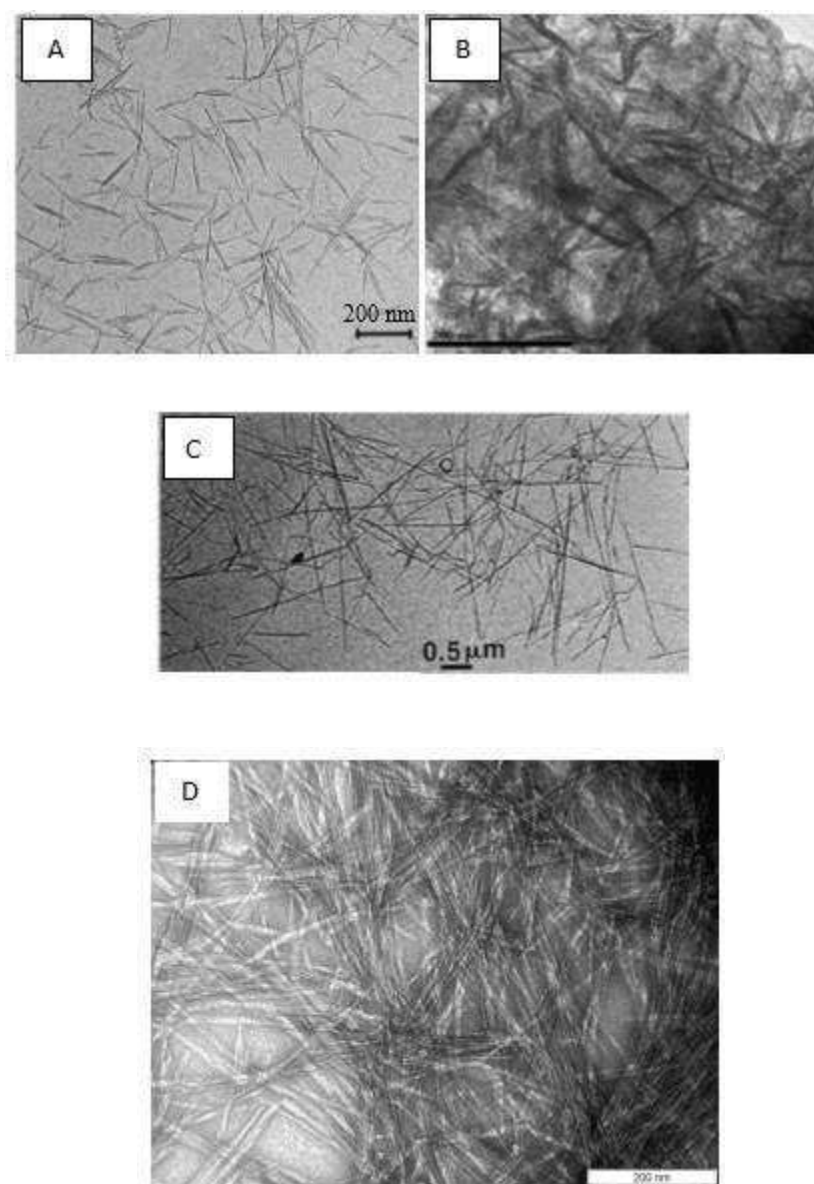
Tabela 2: Dimensões dos nanocristais de celulose de diferentes fontes.

Fonte	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)
Algodão	100-150	5-10
Madeira Macia	100-150	4-5
Madeira Dura	140-150	4-5
Bacteriana	100-1000	10-50
Tunicado	100-1000	10-20

Fonte: Souza, 2015. ^[26]

Conforme mostra a tabela 2, os nanocristais obtidos de tunicado e celulose bacteriana apresentam maiores dimensões em comparação com os nanocristais obtidos de madeira e algodão. Isto é devido a maior cristalinidade da celulose de tunicado e bacteriana (75-80% contra 68-69% de algodão e 60-62% de madeira), as quais possuem uma quantidade menor de domínios amorfos a serem clivados, o que resulta na obtenção de nanocristais maiores. [26]

Figura 11: Micrografias obtidas para NCC isolados de diferentes fontes celulósicas: a) algodão, b) bacteriana, c) tunicado e d) madeira de eucalipto.



Fonte: Souza, 2015. [26]

O interesse em isolar nanocristais de celulose se deve à enorme possibilidade de utilização devido as suas características, como baixa densidade, é um recurso renovável, biodegradável, possui superfície reativa, elevada área superficial para contato com matrizes na formulação de nanocompósitos. Porém, algumas desvantagens tais como absorção de umidade, incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas e limitada temperatura de processamento, necessitam ser contornadas. [27]

1.5. Modificação da celulose

As fibras de celulose em geral, tanto em escala macroscópica (exemplo: polpa branqueada) quanto em escalas microscópicas (exemplo: nanocristais de celulose), apresentam algumas limitações devido à sua natureza polar e hidrofílica, o que as tornam pouco compatíveis com matrizes pouco polares, ou não polares, estando sujeitos à perda de propriedades mecânicas e de barreira dos compósitos ou nanocompósitos produzidos. Entretanto, a sua superfície pode ser funcionalizada através de modificações químicas, visando o desenvolvimento de materiais compósitos ou nanocompósitos de alta performance.

Na estrutura dos NCC, que são formados basicamente por moléculas de celulose, existem grupamentos hidroxilas (-OH) que podem ser funcionalizados através de reações químicas, levando a obtenção de nanocristais com outros grupamentos mais reativos em sua superfície, mantendo suas propriedades intrínsecas, o que justifica o emprego de modificações superficiais, menos agressivas à estrutura dos NCC, levando a obtenção de NCC modificados, porém mantendo suas características inerentes desejáveis como elemento de reforço. Assim, na tentativa de minimizar estes inconvenientes, eles podem ser submetidos a modificações de superfície específicas tais como (1) para proporcionar uma barreira hidrofóbica eficiente e (2) para minimizar a sua energia interfacial com a matriz polimérica frequentemente não polar ou de baixa polaridade e, assim, gerar uma boa aderência. Além disso, a melhora na resistência interfacial, é um requisito fundamental para o desempenho mecânico. Assim, as modificações químicas superficiais dos NCC são realizadas para inibir a auto agregação, além de melhorar sua dispersão e adesão interfacial com vários polímeros. A transferência das propriedades únicas dos NCC para os nanocompósitos depende da qualidade da dispersão e da possível interação entre os NCC e a matriz. [28]

As modificações da celulose podem ser realizadas através de reações heterogêneas (sem a solubilização da celulose) ou reações homogêneas (celulose dissolvida em algum solvente). Ambos os tipos de reações apresentam vantagens e limitações. A insolubilidade da celulose em água e na maioria dos solventes orgânicos é causada pela sua estrutura supramolecular, devido à unidade glicosídica ter três grupos hidroxilas disponíveis para a reação e a estabilidade dos grupos acetais formadores das cadeias serem limitadas frente a vários reagentes, sendo esta a razão pela qual todos os produtos comercialmente disponíveis serem geralmente produzidos, através de reações com celulose no estado sólido em meio heterogêneo, método considerado simples ao se comparar com o processo homogêneo. No meio heterogêneo a celulose encontra-se suspensa na solução de reagentes e a reação ocorre lentamente, iniciando pela região amorfa mais acessível seguida das regiões cristalinas mais ordenadas e menos reativas devido à alta cristalinidade. Isto a modificação é dependente da acessibilidade dos grupos hidroxilas. Em condições homogêneas de reação a celulose é inicialmente solubilizada para posterior modificação, sob condições adequadas os grupos hidroxilas encontram-se igualmente acessíveis, pois a solubilização inicial causa a quebra das ligações intermoleculares. As limitações para reações em meio homogêneo são o alto custo dos reagentes e o consumo de energia para a reciclagem dos componentes dos solventes, o que faz com que esse tipo de reação não seja usado em escala industrial. Os principais sistemas de solventes utilizados para a celulose são LiCl/N,N-dimetilacetamida e mais recentemente líquidos iônicos. As modificações em meio heterogêneo vão ao encontro da química verde, pois tem como objetivo diminuir o gasto de reagentes e de energia. ^[13]

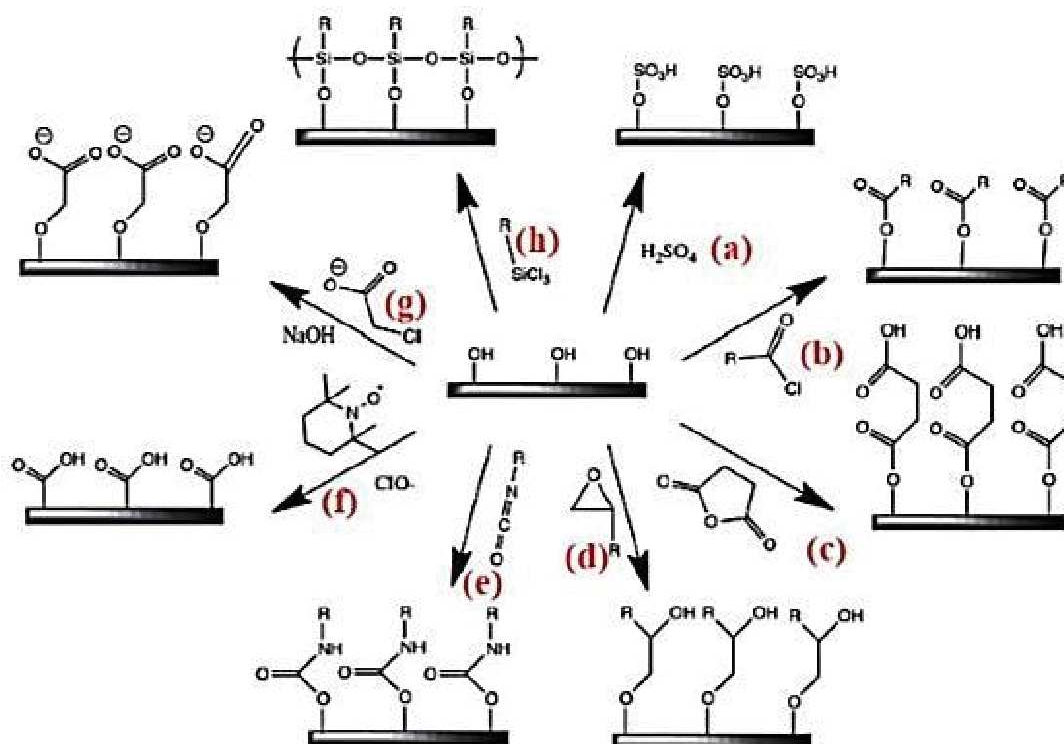
A literatura descreve diferentes caminhos para a modificação da superfície dos NCC, visando aumentar a dispersão em matrizes poliméricas, alguns exemplos são por introdução de cargas, modificação bacteriana, modificações dos NCC por processos físicos e modificações dos NCC por reações químicas. ^[29]

Nas modificações químicas, a abundância de grupos hidroxila na superfície dos NCC torna possível a modificação química utilizando agente de compatibilização, agente de acoplamento, agente de acetilação, agente de enxerto de polímero, etc. Entre todos os tratamentos disponíveis, um método comum e eficaz é a utilização de um agente de compatibilização que atua como terceiro material para induzir a ligação de interface entre duas fases incompatíveis. Uma vez que a sua funcionalidade possui propriedades intermediárias entre as dos NCC e da matriz, são capazes de ligar os

grupos hidroxila dos nanocristais com a matriz. Estes agentes são altamente compatíveis com a matriz polimérica e os grupos hidroxila do material celulósico, com formação de ligações covalentes. [30]

Assim, portanto, com o intuito de melhorar o estado de dispersão das nanopartículas e o estabelecimento de uma forte adesão interfacial entre os NCC e a matriz polimérica as modificações químicas de superfície têm ganhado notório destaque na literatura para ampliação da gama de matrizes poliméricas para serem estudadas. Ao introduzir qualquer funcionalidade química na superfície dos NCC, o novo tipo de interação que o material exibe pode ser modificado devido à introdução de novos grupamentos funcionais como exibe a Figura 12. Vários trabalhos visam promover a modificação da superfície dos NCC com a finalidade de se obter uma melhor adesão superficial com diversas matrizes, dos quais pode-se destacar o uso de acetilação, de carboximetilação, oxidação, esterificação, eterificação e reações com silanos. [28]

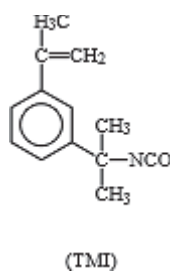
Figura 12: Representação das modificações químicas superficiais dos NC (a) com ácido sulfúrico, (b) com cloretos de acila, (c) com anidridos de ácido, (d) com epóxidos, (e) com isocianatos, (f) oxidação do hipoclorito mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, g) com cloretos de ácidos carboxílicos e h) com cloro silanos.



Fonte: Silvério, 2017. [28]

A reação química de moléculas contendo isocianato com fibras de celulose tem sido o assunto de vários estudos, pois é possível obter nanopartículas com boa dispersão em solventes orgânicos e permitindo o processamento de filmes nanocompósitos para uma ampla gama de matrizes poliméricas [31], além do mais, a formação de uretano oferece muitas vantagens, como: (I) taxas de reação relativamente altas, (II) a ausência de produtos de eliminação e (III) a estabilidade química do grupo uretânico. [32] Neste trabalho foi utilizado o 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI), apresentado na figura 13.

Figura 13: Molécula do 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI)



Fonte: Botaro, 1998. [33]

2. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo apresentar a parte teórica dos conceitos que envolvem a celulose, tais como a sua origem e principais propriedades, e na parte prática realizar a modificação superficial dos nanocristais de celulose utilizando o reagente 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI).

2.1. Objetivos Específicos

- Descrever a origem da celulose, os materiais lignocelulósicos e particularmente sobre a celulose (sua importância e estruturas).
- Descrever a obtenção dos nanocristais de celulose e caracterizar os materiais originais e modificados.

- Realizar a modificação química dos NCC com 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI).

- Verificar a efetividade da modificação química e avaliar a preservação da estrutura original dos NCC.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Extração dos nanocristais

Foi pesado cerca de 5g de Polpa de celulose Kraft branqueada em um béquer. Após isso adicionou-se 100 ml de ácido sulfúrico 9,17 M e eles foram deixados em agitação constante em banho a 45°C durante 55 minutos. Após retirar do banho, diluiu-se 10 vezes com água destilada fria para interromper a reação de hidrólise. Em seguida centrifugou-se a suspensão por 10 minutos à 7500 rpm. O precipitado foi então dialisado contra água da torneira até pH neutro (5-7 dias) para remoção de ácido residual, sais e açúcares solúveis. Logo após este processo, foram retirados os nanocristais formados da diálise e colocados no Ultrassom por 15 minutos, com uma amplitude de 60%, pulso de 7 segundos ON e 2 segundos OFF e depois a suspensão resultante foi armazenada na geladeira.

3.2. Determinação do rendimento

Para os cálculos de rendimento pesou-se a massa total da solução contendo os nanocristais produzidos, separadamente, e após isso, pesou-se uma alíquota desta solução de cerca de 5g em um vidro de relógio que também havia sido previamente tarado. Em seguida esta fração foi colocado na estufa a 105°C para secarem e serem pesados secos. Em função da massa seca obtida na alíquota de 5g de solução, fez-se uma regra de três simples para estimar a massa total dos NCC na solução total pesada previamente. Com a massa total de NCC estimada, fez-se o cálculo de rendimento considerando a massa de polpa Kraft seca utilizada no processo de hidrólise.

3.3. Modificação dos nanocristais

Após determinado o rendimento e massa dos NCC, foram adicionadas frações de etanol na suspensão e a mistura resultante foi centrifugada por 10 minutos à 7500 rpm a

fim de remover a mistura solvente água/etanol. Após isso, a fração sólida foi então centrifugada com acetona para retirar agora etanol residual e a acetona. Na sequência os NCC foram centrifugados com tetrahidrofurano (THF) para remover resíduos de acetona e THF. Essa remoção e troca solventes acontece em decorrência da polaridade deles. Logo após adicionou-se aos NCC cerca de 50 ml de piridina, 50 ml de solvente THF e 20 ml de 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI), no qual a piridina é o catalisador da reação do TMI com as hidroxilas presentes na celulose para formar um grupo uretânico. Essa reação aconteceu em um agitador magnético a 70°C por 72 horas. Após retirá-los, foram centrifugados a fim de retirar a piridina, depois foram centrifugados com o THF, e novamente com acetona a fim de remover o THF, e na sequência foram centrifugados com etanol. Por fim a solução modificada foi centrifugada com água e mantida neste solvente.

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

Os espectros de infravermelho do TMI e dos NCC antes e após a modificação foram obtidos utilizando o método do disco de KBr e um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. As amostras de NCC e NCCmod foram secas, maceradas e misturadas com KBr em uma proporção mássica de 1:100 para preparar as pastilhas. Já a amostra de TMI por ser líquida foi adicionada diretamente sobre a pastilha de KBr pura. Os espectros foram obtidos com 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.5. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para a polpa de celulose, e dos NCC antes e após a modificação foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2 θ de 5 a 40°, velocidade de varredura de 4°/min e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K α (1,5406 Å). Para esta análise, todas as amostras foram secas a 50 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O índice de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais foram determinados pelo método de Segal^[34], como mostrado na Equação (1):

$$\text{ICr} = [(I_{200} - I_{\text{am}}) / I_{200}] \times 100 \quad (1)$$

Nesta equação, I_{Cr} expressa o grau relativo de cristalinidade, onde I_{200} é a intensidade de difração do plano 200 ($2\theta = 22,5^\circ$), e I_{am} é a intensidade de difração em $2\theta = 18^\circ$. I_{200} representa as regiões cristalinas e amorfas, enquanto I_{am} representa apenas a parte amorfa.

3.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)

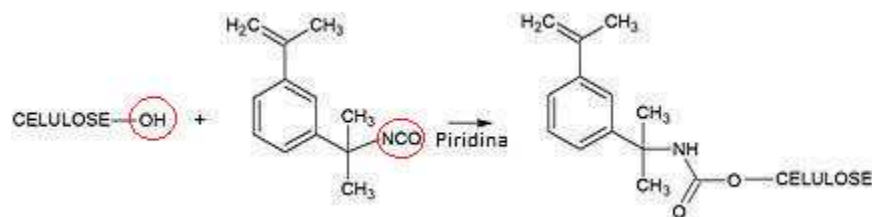
As medidas de AFM foram realizadas com um equipamento Shimadzu SPM-9600. Uma gota da suspensão diluída dos NCC antes e após a modificação foi depositada sobre uma superfície de mica recém-clivada e seca com nitrogênio. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico (ou não-contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiros 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 assumiu-se que os NCC possuíam formato cilíndrico. Cerca de 20 nanocristais foram escolhidos aleatoriamente e duas medições, de comprimento (L) e espessura ou diâmetro (D), foram feitas para cada nanocristal para determinar as dimensões médias deles. Também foi determinado o valor da razão de aspecto pela divisão do comprimento pelo diâmetro (L/D)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Rendimento e Modificação dos nanocristais

O rendimento e massa obtidos dos nanocristais foi de 35,55% e 2g. A modificação que aconteceu foi a reação das hidroxilas presentes na celulose com o grupo isocianato presente no TMI para formar um grupo uretânico, como mostra o esquema da reação apresentada na Figura 14.

Figura 14: Ilustração esquemática da reação da celulose com o TMI.

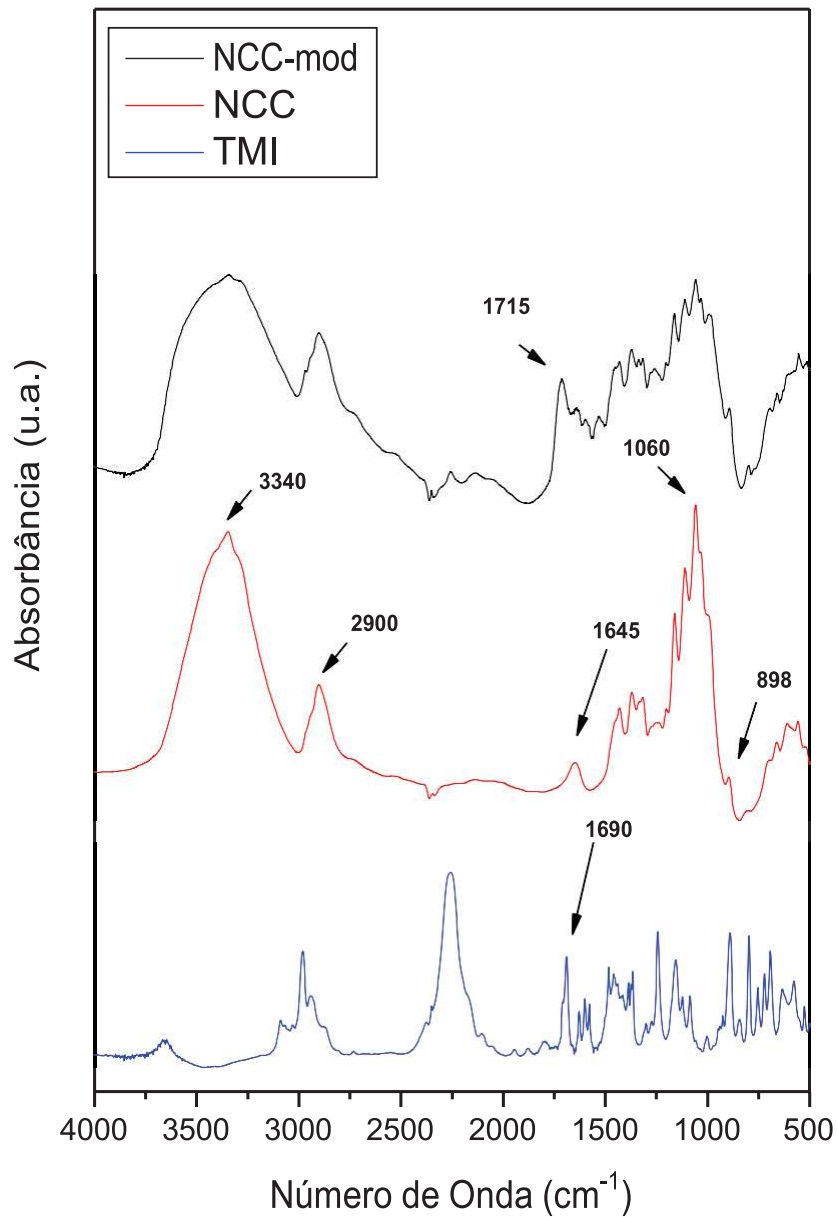


Fonte: Autor

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

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR para os NCCmod, o NCC e para o TMI. Para a amostra de NCCmod, observa-se que os picos e bandas presentes na amostra de NCC original foram preservados, indicando que a estrutura celulósica foi mantida. O perfil do espectro da amostra NCC é típico de materiais celulósicos sendo que podemos destacar os principais picos e bandas observados, sendo eles em 3340 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O–H, 2900 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo C–H, 1645 cm^{-1} atribuída à deformação angular das moléculas de água que estão absorvidas na estrutura da celulose, e 1060 e 898 cm^{-1} que estão associados com os estiramentos C–O e C–H da celulose. ^{[35][36]} Também, podemos destacar alguns picos referentes a inserção do TMI e que comprovam a ocorrência da formação da ligação uretânica entre a celulose e o TMI. Especificamente podemos destacar o deslocamento do pico de carbonila (C=O) presente no grupo de isocianato do TMI por volta de 1690 cm^{-1} para 1715 cm^{-1} referente a carbonila presente no grupo uterânico formado na amostra NCCmod. Este pico comprova a efetivação da reação química entre a celulose e o TMI.

Figura 15: Espectro de FTIR para os NCCmod, NCC e TMI.

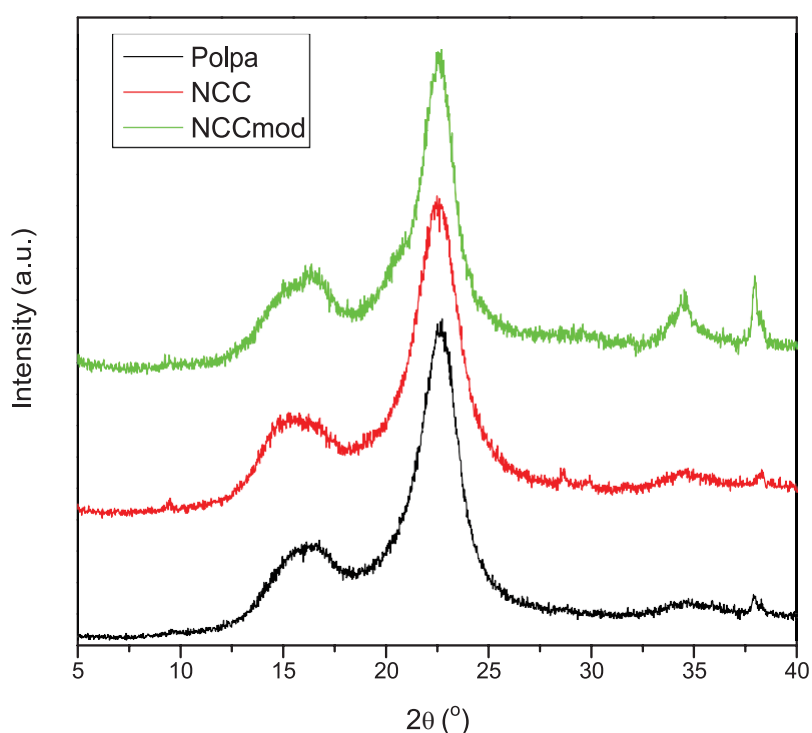


4.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração para a polpa de celulose, NCC e NCCmod são mostrados na figura 16. Como pode ser observado, esses padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfo amplo e picos cristalinos. A partir dos difratogramas de raios-X os IC_r foram calculados e os valores encontrados foram de 78, 81 e 82% para a polpa, NCC e NCCmod, respectivamente. Os NCC e NCCmod possuem maior cristalinidade que a polpa pois foi isolado a fração cristalina

da celulose e removido a parte amorfa. Porém a variação foi pequena. Comparando o NCC com NCCmod, houve uma leve variação da cristalinidade que pode ser consequência de degradação de partes amorfas durante o processo de modificação. Porém esta variação é insignificante. Para todas as amostras o perfil de celulose Tipo I foi mantido, mostrando que a estrutura cristalina interna da celulose foi preservada em todas as etapas.

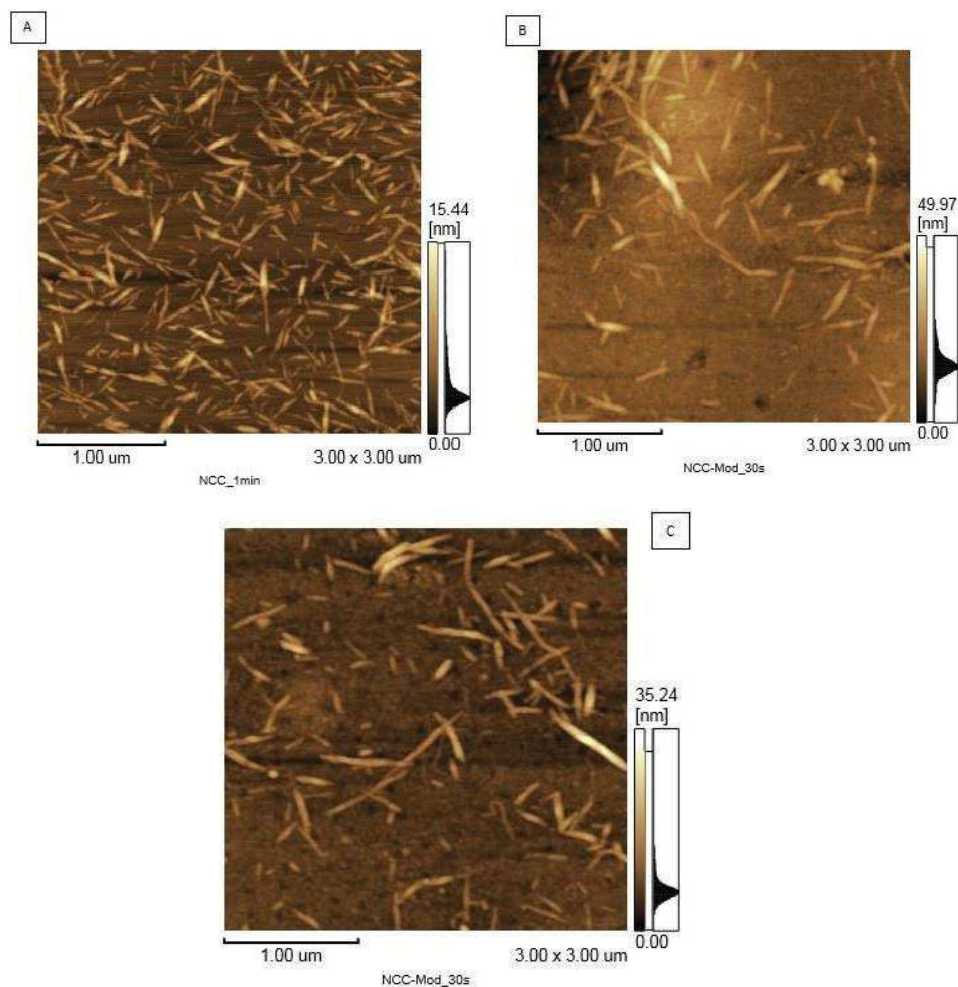
Figura 16: Padrões de DRX obtidos para a polpa, NCC e NCCmod.



4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 17 mostra as micrografias de AFM dos NCC extraídos. As imagens de AFM apresentam nanopartículas com formato acicular, confirmando que a extração de NCC foi bem sucedida.

Figura 17: Imagens de AFM: (A) os NCC não modificados e (B) e (C) os NCCmod.



As análises de AFM foram realizadas para os NCC e NCCmod a fim de obter também uma caracterização mais exata da espessura dos cristallitos individuais. A Tabela 3 mostra os valores obtidos de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D). A partir dos dados da tabela, podemos observar que não houve uma mudança significativa para os comprimentos dos nanocristais antes e após as modificações, porém podemos verificar que houve um aumento nas espessuras dos NCCmod, e isto pode ser atribuído a inserção das moléculas de TMI na superfície dos nanocristais. Com esta variação observado no diâmetro dos nanocristais, podemos ver que isto impacta nos valores de razão de aspecto, onde o NCCmod obteve um valor médio de 29,1, que é quase a metade do valor obtido para o NCC. Apesar da redução no valor de L/D este valor se situa na gama de NCC que têm um grande potencial para ser usado como agentes de reforço em nanocompósitos. [37]

Tabela 3: Comprimento, diâmetro e razão de aspecto médio calculados a partir das imagens de AFM.

	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (nm)
NCC	200,1 ± 64,5	3,84 ± 1,4	57,7 ± 24,6
NCCmod	214,7 ± 68,7	8,16 ± 2,0	29,1 ± 14,5

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que é possível obter os nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida, sendo esses nanocristais um componente importante para ser usado como reforço nos nanocompósitos, principalmente se eles forem modificados. No trabalho ele foi modificado com o TMI, e as caracterizações por FTIR mostraram que a estrutura celulósica foi mantida durante a modificação química e a comprovação da efetivação da reação química entre a celulose e o TMI por meio da formação de ligação uretânica. O DRX comprovou que a estrutura cristalina original dos NCC foi preservada durante a reação de modificação, e manteve o perfil de celulose Tipo I. E por fim a AFM apresentou nanopartículas com formato acicular, confirmando que a extração de NCC foi bem sucedida e que eles podem ser utilizados como agentes de reforços em nanocompósitos.

REFERÊNCIAS

1. KLOCK, U; ANDRADE, A.S. Química da Madeira. Curitiba, 2013.
2. ARAÚJO, H.J.B. Caracterização do material Madeira.
3. PANSIN, A. J.; ZEEUW, C. Textbook of wood technology. 3.ed., New York: Mcgraw-Hill, 1970. v.1. 705p.
4. JOLY, A. B. Botânica: Introdução à taxonomia vegetal. 5. ed. São Paulo: **Companhia Editora Nacional**, 1979. 777p.
5. BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. n.2. 1981. 25p. (Série Técnica. IPEF).

6. MACHADO, G.O.; CHISTOFORO, A.L.; ARAUJO, V.A.; LAHR, F.A.R. Química da madeira no contexto energético. September 2016.
7. SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas naquímica de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. 32, 3, 661-671, 2009
8. LEPAGE, E. S.; OLIVEIRA, A. M. F.; LELIS, A. T.; LOPEZ, G. A. C.; CHIMELO, J. P.; OLIVEIRA, L. C. S.; CAÑEDO, M. D.; CAVALCANTE, M. S.; IELO, P. K. Y.; ZANOTTO, P. A.; MILANO, S. **Manual de preservação de madeiras** . São Paulo: IPT. 2. ed. 1986. 708p.
9. SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. Revised Manuscript Received. December 6, 2004.
10. SONESSO, M.F.C. Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft. Florianópolis – SC, 2011.
11. NETO, W.P.F. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. Uberlândia, 2012.
12. NAVARRO, F. Cellulose nanocrystals: Size Characterization and Controlled Deposition by Inked Printing. Dissertation (Doctor of Philosophy In Macromolecular Science And Engineering) – faculty of the Virginia Polytechnic Institute And State University, Blacksburg, USA, 2010.
13. SPAGNOL, C. Obtenção, modificação e utilização de nanocristais de celuloses. Maringá, 2013.
14. FAVARO, J.S.C. Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Julho 2015.
15. SALIBA, E.O.S.; RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S.A.L.; VELOSO, D.P. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Cienc.Rural** vol.31 no.5 Santa Maria Sept./Oct. 2001.
16. CELULOSE IRANI S.A. Disponível em: www.irani.com.br. Acessado em: 21/03/2021.
17. ALVES, E.D.; PINHEIRO, O.S.; COSTA, A.O.S.; JUNIOR, E.F.C. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. Julho 2015.
18. FOELKEL, C. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose kraft. 2009. Disponível em: <

- https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf >.
Acesso em: 21 mar. 2021.
19. COSTA, A. O. S. Alternativas para o controle de um sistema de evaporadores de múltiplo efeito. 2000. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
 20. KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material., *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358-3393, 2005.
 21. KONTTURI, E. J. Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces . Technische Universiteit Eindhoven. 2005.
 22. KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; ÖSTERBERG, M. Cellulose models films and the fundamental approach. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1287–1304, 2006.
 23. SILVA, D.J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O PAPEL** vol. 70, num. 07, pp. 34 – 52. JUL 2009.
 24. MATOS, R.R.S.S.; SERRANO, L.J.P. Sustentabilidade de Recursos florestais. **Editora Atena**, 2019.
 25. TAIPINA, M.O. Nanocristais de celulose: Obtenção, caracterização e modificação de superfície. Campinas, 2012.
 26. SOUZA, V.C. Nanocristais de celulose como fase de reforço para filmes de quitosana: Obtenção, caracterização e aplicação. Florianópolis, 2015.
 27. SIQUEIRA, M.C. Modificação superficial de nanocristais de celulose obtidos do bagaço de cana-de-açúcar para formulação de nanocompósitos de matriz polimérica. Campos dos Goytacazes – RJ. Março de 2017
 28. SILVÉRIO, H.A. Produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos á base de resina acrílica odontológica reforçada com nanocristais de celulose modificados, e não modificados, superficialmente com anidrido maleico. Uberlândia, 2017.
 29. Ng, H-M., Sin, L.T., Tee, T-T., Bee, S-T., Hui, D., Low, C-Y., Rahmat, A.R., Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers *Compos. Part B* 2015, 75, 176.
 30. TAFLICK, T. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(ÁCIDO LÁCTICO) com nanocristais obtidos da casca de acácia. Porto Alegre, janeiro de 2017.

31. Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A.; New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate *Langmuir* 2010, 26(1), 402.
32. BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. 2008.
33. BOTARO, V.R.; GANDINI, A. Modificação do Acetato de Celulose em Meio Homogêneo Via Reações de Condensação com Diferentes Isocianatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Jul/Set – 98.
34. 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.
35. Alemdar, A., Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology** 99, 1664-1671.
36. Adebajo, M. O., & Frost, R. L. (2004). Infrared and ¹³C MAS nuclear Magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**, 60(1), 449-453.
37. 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.