



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MÁRCIA DE OLIVEIRA TAIPINA

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO
E MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE.**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA**

ORIENTADOR: PROF^a. Dra. MARIA DO CARMO GONÇALVES

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR MÁRCIA DE OLIVEIRA TAIPINA E ORIENTADA PELA PROF^a DR^a MARIA DO CARMO GONÇALVES.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

T137n Taipina, Márcia de Oliveira (1985-).
Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e
modificação de superfície / Márcia de Oliveira Taipina. –
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Maria do Carmo Gonçalves.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Nanocristais-Morfologia. 2. Fibras-Morfologia.
3. Nanocristais de celulose. 2. Modificação de superfície.
I. Gonçalves, Maria do Carmo. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Cellulose nanocrystals: obtaining, characterization and surface modification

Palavras-chave em inglês:

Nanocrystals-Morphology

Fibers-Morphology

Cellulose nanocrystals

Surface modification

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Maria do Carmo Gonçalves [Orientador]

Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Marcia Cristina Branciforti

Data de defesa: 29/03/2012

Programa de pós-graduação: Química

“O essencial é invisível aos olhos.”

Antoine de Saint-Exupéry

Agradecimentos

À minha família pelo apoio incondicional, principalmente às minhas queridas irmãs Iara e Cláudia.

Às minhas saudosas amigas do pensionato pela confiança e torcida.

À Profa Dra Maria do Carmo pelo empenho, contribuição e orientação.

À Márcia Maria Favaro Ferrarezi pelo companheirismo, contribuição e paciência.

Ao técnicos do Instituto pela ajuda, em especial à Márcia Antonelli.

Aos amigos Fábio Henrique e Raphael Bellis, pela paciência e empréstimo de equipamentos.

À técnica do laboratório Cintia Massae pelo sorriso de todos os dias.

A todos os colegas de trabalho, pela descontração e aprendizado.

SÚMULA CURRICULAR

Márcia de Oliveira Taipina

Rua do sol, 148, Primavera 22.
Jardim do Sol, Campinas/SP
CEP: 13087-260

(11) 8212 0237
(19) 2121 1730
email: mataipina@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Mestrado em Química, na área de Físico Química, título da dissertação: “Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície”, período de março de 2010 com término previsto para março de 2012. Orientadora Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves.
- Superior em química, na modalidade bacharelado com atribuições tecnológicas, pela Universidade Estadual de Campinas/ UNICAMP, período de março de 2005 a dezembro de 2009.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Iniciação Científica

Realizada no período de 2006 a 2008 na área de Química Analítica, com o trabalho intitulado de: Determinação de Mn por espectrometria de absorção atômica na chama, utilizando uma estratégia de derivatização on-line, desenvolvido sob a orientação do Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda.

Principais trabalhos científicos apresentados em congressos

- Evento: 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites- ISNaPol 2010 (Gramado/RS)
Título do trabalho: Cellulose whiskers: Preparation and characterization.
- Evento: 17 International Microscopy Congress- IMC
Título do trabalho: Morphological characterization of cellulose whiskers from different sources.
- Evento: Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPOL (Campos do Jordão/SP)

Título do trabalho: Whiskers de celulose: Preparação, caracterização e modificação de superfície.

- Evento: Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPOL (Campos do Jordão/SP)

Título do trabalho: Processamento e caracterização de nanocompósitos de poli(ácido láctico)/ whiskers de celulose.

- Evento: 3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (Strasbourg/ France)

Título do trabalho: Morphology and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch/Poly(ethylene glycol) Blends.

- Evento: 3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (Strasbourg/ France)

Título do trabalho: Morphology Characterization of Cellulose Fibers and Cellulose Whiskers.

- Evento: XXIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microanálise (Búzios/RJ)

Título do trabalho: Morphological Changes of Cotton Fibers During Acid Hydrolysis.

Artigos submetidos para revistas internacionais

- Título: *Morphological Evaluation of Cellulose Fiber Submitted to Acid Hydrolysis*

Revista: *Cellulose*

Submissão: janeiro/2012

Aceito em abril/2012

- Título: *Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer for poly(lactic acid) thermoplastic starch blends*

Revista: *Journal of Polymers and the Environment*

Aceito em maio/2012

OUTROS

Programa estágio docente

Participação no programa estágio docente (PED) na disciplina de físico química experimental (QF632) pela Universidade Estadual de Campinas, no período de agosto a dezembro de 2011.

Estágio

Estágio desenvolvido na Multi Vegetal Indústria e Comércio de Cosméticos e Produtos Naturais Ltda, no período de outubro a dezembro de 2009.

Atividades: Estudos com componentes e formulações de bases cosméticas emulsionadas.

 Análises físico-químicas e microbiológicas de cosméticos. Ensaio de estabilidade de produtos.

Resumo

Neste trabalho, a evolução da degradação da fibra de curauá submetida à hidrólise ácida foi acompanhada em diferentes tempos. Foi possível observar que a hidrólise se inicia por um processo de fibrilação, permitindo um maior acesso do ácido ao longo da estrutura da fibra. As micrografias obtidas das fibras embutidas sugeriram que o ataque ácido na célula vegetal se dá no sentido da lamela média a regiões mais internas da parede celular. Após apenas 10 minutos de hidrólise foi possível observar a exposição de nanocristais presos à parede celular, bem como aglomerados de nanocristais já isolados. Esses resultados também revelaram que há formação de nanocristais após um terço do tempo de hidrólise estabelecido pela literatura. Após 30 minutos de hidrólise os nanocristais de celulose se apresentavam isolados em sua maioria.

Nanocristais de celulose foram obtidos a partir da hidrólise ácida da celulose proveniente de diferentes fontes, sendo elas algodão, curauá e celulose microcristalina. Os nanocristais apresentaram formato de agulha, com dimensões dependentes da fonte de celulose utilizada.

A modificação da superfície dos nanocristais foi realizada com 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS). Resultados de análises de espectroscopia no infravermelho sugeriram a modificação de superfície dos nanocristais. O mapeamento de silício feito por ESI-TEM mostrou a presença do silício na superfície dos nanocristais.

Como propósito secundário, foi feito o processamento de nanocompósitos com os nanocristais em matriz de PLA. Os nanocompósitos preparados com nanocristais obtidos por hidrólise ácida com HCl apresentaram um ganho mais significativo em propriedades mecânicas e os resultados evidenciaram a necessidade de modificação a necessidade de modificação de superfície, bem como a escolha do ácido mais adequado para a hidrólise do material celulósico.

Abstract

In this work, the degradation evolution of curauá fiber, subjected to acid hydrolysis, was monitored at different times. It was observed that the hydrolysis is initiated by a fibrillation process, allowing the access of acid throughout the fiber structure. The cross-section micrographs of the embedded fibers suggested that the acid attack in plant cells takes place towards the middle lamella to the inner regions of the cell wall. Exposure of nanocrystals that attached to the cell wall, as well as, clusters of isolated nanocrystals were observed after only 10 minutes of hydrolysis. These results also showed the formation of nanocrystals after one third of the time established in literature for hydrolysis. The cellulose nanocrystals were completely isolated after 30 minutes of hydrolysis.

Cellulose nanocrystals were obtained by acid hydrolysis of cellulose from different sources, such as cotton, curauá and cellulose microcrystalline. The nanocrystals showed a needle-like shape, with dimensions dependent on the cellulose source.

The surface modification of nanocrystals was performed with 3-isocyanatepropyltriethoxysilane (IPTS). Results from infrared spectroscopy analysis suggested the surface modification of the nanocrystals. The silicon mapping made by ESI-TEM showed the presence of silicon on the surface of the nanocrystals.

As a secondary purpose, the processing of nanocomposites with nanocrystals in a PLA matrix was carried out. The nanocomposites with nanocrystals obtained by acid hydrolysis with HCl showed a more significant improvement in mechanical properties and the results showed the need for surface modification as well as the most suitable choice of acid for the hydrolysis of cellulosic material.

Sumário

Lista de abreviaturas.....	<i>XIX</i>
Lista de tabelas.....	<i>XXI</i>
Lista de figuras.....	<i>XXIII</i>
I Introdução.....	<i>1</i>
I.1 Fibras naturais.....	<i>2</i>
I.2 Isolamento dos materiais celulósicos.....	<i>11</i>
I.3 Modificação de superfície dos nanocristais.....	<i>17</i>
I.4 Aplicações de materiais celulósicos.....	<i>24</i>
I.5 Materiais poliméricos de fontes renováveis.....	<i>29</i>
II Objetivos.....	<i>31</i>
III Metodologia Experimental.....	<i>32</i>
III.1 Materiais de partida.....	<i>32</i>
III.2 Tratamento Alcalino.....	<i>33</i>
III.3 Obtenção dos nanocristais de celulosepor hidrólise com ácido sulfúrico	<i>33</i>
III.4 Modificação de superfície dos nanocristais.....	<i>36</i>
III.5 Preparo de compósitos de nanocristais com poli(ácido láctico)....	<i>36</i>
III.6 Caracterização dos materiais.....	<i>37</i>
III.6.1 Microscopia ótica.....	<i>37</i>
III.6.2 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de	<i>37</i>

campo (FESEM).....	
III.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	38
III.6.4 Análise dimensional das fibras de nanocristais.....	38
III.6.5 Espectroscopia no infravermelho (ATR-IR).....	38
III.6.6 Difração de Raios X (XRD).....	39
III.6.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	39
III.6.8 Ensaio sob tração.....	39
IV Resultados e discussão.....	40
IV.1 Tratamento alcalino.....	40
IV.2 Acompanhamento do processo de hidrólise com ácido sulfúrico na degradação da fibra de curauá.....	44
IV.3 Isolamento dos nanocristais por hidrólise com ácido sulfúrico.....	51
IV.4 Tratamento superficial dos nanocristais.....	63
IV.5 Preparo de nanocompósitos de nanocristais com poli(ácido lático).....	76
V Conclusões.....	81
VI Referências Bibliográficas.....	83

Lista de abreviaturas

ASA	Anidrido Succínico
ATR-IR	Espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada
CTAB	Brometo de cetiltetrametilamônio
DMAC	Dimetilacetoamida
DMF	Dimetilformamida
ESI-TEM	Imagem espectroscópica eletrônica no microscópio eletrônico de transmissão
FESEM	Microscopia eletrônica de emissão em campo
IPTS	3-isocianatopropiltrietoxissilano
MCC	Celulose microcristalina
v	Estiramento
ODDMAC	octadecildimetil(3-trimetoxilsililpropil) cloreto de amônio
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PDDA	Poli (cloreto de dialil dimetil amônio)
PLA	Poli(ácido láctico)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TEMPO	n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
TGA	Análise termogravimétrica
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
XRD	Difração de raios X

Lista de tabelas

Tabela	<i>pág.</i>
Tabela 1: Principais componentes de algumas fibras naturais.....	10
Tabela 2: Valores de resistência à tração e módulo de Young de algumas cargas utilizadas como reforço em matrizes poliméricas.....	26
Tabela 3: Atribuição de bandas de infravermelho das fibras de curauá após tratamento alcalino.....	44
Tabela 4: Dimensões de nanocristais de celulose de diferentes fontes...	55
Tabela 5: Rendimento obtido no isolamento dos nanocristais.....	58
Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção de infravermelho características da celulose.....	59
Tabela 7: Valores de índices de cristalinidade calculados para MCC e fibras de algodão e curauá antes da hidrólise e após obtenção dos nanocristais.....	62
Tabela 8: Atribuição das bandas características do IPTS e nanocristal modificados.....	66
Tabela 9: Propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos.....	79

Lista de figuras

Figura	pág.
Figura 1: Unidade de repetição da celulose.....	2
Figura 2: Representação do componente celulósico da fibra.....	3
Figura 3: Micrografias obtidas por TEM das microfibrilas de celulose das espécies(a) <i>Valonia Macrophysa</i> e (b) <i>Pinus densiflora</i>	4
Figura 4: Micrografia obtida por TEM de uma seção transversal de microfibrilas da espécie <i>Valonia macrophysa</i>	5
Figura 5: Estruturas mais comumente encontradas na hemicelulose.....	6
Figura 6: Estruturas precursoras da lignina.....	7
Figura 7: Esquema representativo da parede celular das plantas.....	8
Figura 8: Micrografia obtida por SEM da seção transversal de microfibrilas da espécie <i>Robina pseudoacacia</i>	8
Figura 9: Representação esquemática dos componentes ao longo da parede celular das plantas.....	9
Figura 10: Tipos de material celulósico obtidos após diferentes tratamentos do material purificado. Imagens de TEM de (a) nanofibras e (b) nanocristais de celulose, imagens obtidas neste trabalho provenientes de folhas de eucalipto.....	14
Figura 11: Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H_2SO_4 na cadeia de celulose.....	16
Figura 12: Possíveis modificações de superfície dos materiais celulósicos (a) por adsorção de brometo de cetiltetrametilamônio (CTAB) na superfície do material celulósico e (b) meio de ligação	

covalente, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, eterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos.....	19
Figura 13: Esquema de hidrólise seguida de condensação de um silano.....	22
Figura 14: Estrutura dos reagentes IPTS e DBTDL utilizados na modificação de superfície dos nanocristais de algodão.....	32
Figura 15: Ilustração do material em suspensão e do precipitado obtidos após a etapa de centrifugação.....	34
Figura 16: Esquema resumido de obtenção dos nanocristais.....	35
Figura 17: Micrografias de FESEM das fibras de curauá (a, c) e algodão (b, d) antes e após tratamento alcalino, respectivamente.....	41
Figura 18: Micrografias de FESEM das seções transversais da fibra de curauá embutida (a) antes e (b) depois do tratamento alcalino.....	42
Figura 19: (a) Difrátogramas de raios X obtidos das fibras de curauá antes e depois do tratamento alcalino. (b) Espectros de infravermelho obtidos para as fibras de curauá antes e depois do tratamento alcalino.....	43
Figura 20: Micrografias de FESEM da fibra de curauá (a) antes da hidrólise, (b) depois de 1 min e (c) 3 min de hidrólise.....	45
Figura 21: Imagens de microscopia ótica da fibra de curauá (a) antes da hidrólise, (b) após 1 minuto e (c) após 3 min de hidrólise.....	46

Figura 22: Micrografias de FESEM da fibra de curauá (a) após 3 min e (b) 4 min de hidrólise.....	47
Figura 23: Micrografias obtidas por FESEM da fibra de curauá após 5 min de hidrólise.....	48
Figura 24: Fibra de curauá após 10 min de hidrólise (a) imagem obtida por microscopia ótica, (b), (c), (d) e (e) imagens obtidas por FESEM.....	50
Figura 25: Mecanismo de reação de hidrólise ácida da celulose.....	52
Figura 26: Micrografias dos nanocristais de celulose obtidos a partir da hidrólise ácida da (a) MCC, (b) fibras de algodão e (c) fibras de curauá.....	54
Figura 27: Micrografias de FESEM obtidas a partir dos precipitados formados durante a hidrólise ácida de (a) MCC, (b) fibras de algodão e (c) fibras de curauá.....	56
Figura 28: Representação esquemática do processo de degradação da fibra durante a hidrólise ácida, em diferentes tempos: t_1 , t_2 e t_3	57
Figura 29: Espectros na região do infravermelho obtidos para nanocristais de (a) algodão, (b) MCC e (c) curauá.....	58
Figura 30: (a) Difrátogramas de raios X dos materiais de partida: (A) MCC, (B) fibra de curauá e (C) fibra de algodão e (b) difratogramas de raios X dos nanocristais de (A) MCC, (B) curauá e (C) algodão.....	60
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura de nanocristais de algodão liofilizado.....	63
Figura 32: Esquema proposto da reação esperada a modificação de	64

superfície do nanocristal de celulose com IPTS.....	
Figura 33: Esquema simplificado da proposta de ação do catalisador de estanho na etapa da condensação da modificação de superfície.....	65
Figura 34: Espectros de infravermelho obtidos para (A) nanocristais de algodão (B) nanocristais de algodão modificados e (C) IPTS: (a) espectro completo e (b) ampliação da região entre 1750 e 600 cm ⁻¹	67
Figura 35: Difrátogramas de raios X de (a) nanocristais de algodão e (b) nanocristais de algodão após modificação com IPTS.....	68
Figura 36: Micrografia obtida por TEM dos nanocristais de algodão obtidos por hidrólise com H ₂ SO ₄ modificados com IPTS, imagem obtida sem coramento.....	69
Figura 37: Análise termogravimétrica dos nanocristais de algodão antes e após modificação com IPTS.....	70
Figura 38: Micrografia obtida por TEM dos nanocristais de algodão obtidos por hidrólise com HCl (a) antes e (b) após modificação com IPTS.....	71
Figura 39: Espectros de infravermelho obtidos para (A) nanocristais, (B) nanocristais obtidos por hidrólise com HCl e modificados com IPTS e (C) IPTS: (a) espectro completo e (b) ampliação da região entre 1750 e 600 cm ⁻¹	73
Figura 40: Espectro de infravermelho dos nanocristais obtidos por hidrólise com HCl e modificados com IPTS após extração <i>soxhlet</i>	74
Figura 41: ESI-TEM dos nanocristais obtidos a partir da hidrólise com HCl modificados com IPTS: (a, c) imagem de campo claro e (b, d)	

mapa elementar de Si obtidas (A) antes e (B) depois da extração <i>soxhlet</i>	76
Figura 42: Corpos de prova obtidos para (A) PLA, (B) PLA 1%, (C) PLA 1% s e (D) PLA 1% c.....	77
Figura 43: Micrografias obtidas por TEM dos nanocompósitos de PLA com nanocristais de algodão modificados obtidos (a) por hidrólise com H ₂ SO ₄ e (b) por hidrólise com HCl.....	78

I Introdução

Nas últimas décadas, devido a problemas ambientais como o aquecimento global, aumento do preço do petróleo e também pressões de ambientalistas para controle da poluição e geração de resíduos, tem surgido um grande aumento na pesquisa científica e tecnológica para o desenvolvimento de novos materiais que sejam menos nocivos ao meio ambiente, provenientes de fontes renováveis e potencialmente biodegradáveis.

Materiais baseados em celulose têm sido amplamente explorados devido à sua abundância, ao seu caráter renovável, dureza e baixa densidade. Um aumento expressivo no número de trabalhos envolvendo o desenvolvimento de materiais contendo partículas nanocelulósicas indica o crescente interesse em se explorar a potencialidade de cargas celulósicas para o desenvolvimento de nanocompósitos menos agressivos ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, que apresentem boas propriedades mecânicas, térmicas e óticas.

Apesar do grande interesse acerca do desenvolvimento de novos materiais envolvendo cargas celulósicas, o acompanhamento do processo de degradação da fibra durante o processo de obtenção desses materiais nanocelulósicos é ainda um tópico pouco explorado na literatura. A elucidação desse processo pode ser uma ferramenta para melhor compreender a forma com que se dá a degradação dos componentes das fibras lignocelulósicas, assim como a formação e isolamento do material nanocelulósico.

A celulose apresenta natureza altamente hidrofílica, enquanto que a maioria dos polímeros termoplásticos apresenta baixa polaridade. Tratamentos químicos da superfície dos materiais celulósicos têm sido considerados imprescindíveis para a compatibilização de materiais celulósicos com matrizes apolares, a fim de se alcançar uma adesão forte e estável na interface, melhorando o desempenho destes materiais como elementos de reforço.

A fim de se explorar e discutir acerca do isolamento de materiais provenientes de celulose, do acompanhamento do processo de hidrólise e, por fim, da modificação de superfície do produto final, alguns tópicos importantes na área serão abordados nesta dissertação.

I.1 Fibras naturais

Em 1838, o químico francês Anselme Payen descreveu um sólido fibroso que resistia após o tratamento de plantas com ácido e amônia e subseqüentes extrações com água, álcool e éter. Ele determinou sua fórmula molecular como sendo $C_6H_{10}O_5$ e observou seu isomerismo com o amido. Em 1839, o termo celulose foi usado em um trabalho de Payen pela primeira vez para esse sólido [1].

A celulose é o polímero mais abundante na Terra, sendo sua estrutura predominante em plantas e em alguns animais marinhos, podendo ainda ser sintetizada por alguns fungos e bactérias [2, 3]. A produção anual de celulose no mundo está estimada em um valor superior a 10^{12} toneladas sendo esta uma fonte praticamente inesgotável de matéria prima para o desenvolvimento de materiais ecológicos [4]. Na Figura 1, é apresentada a unidade de repetição da celulose.

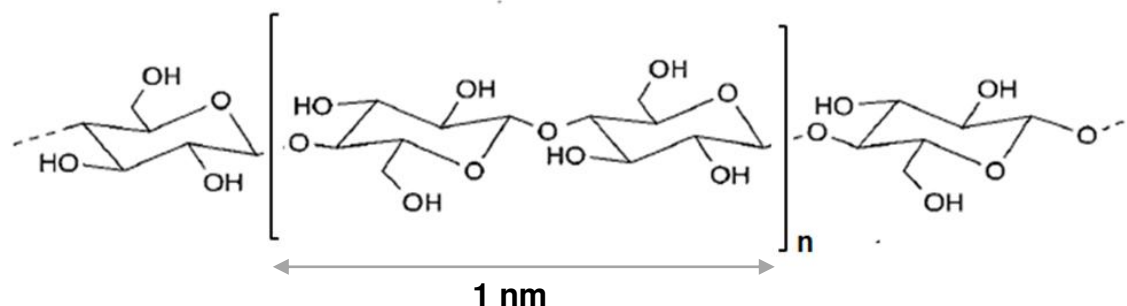


Figura 1: Unidade de repetição da celulose

A unidade de repetição da celulose é chamada de celobiose e a unidade elementar da macromolécula de celulose é a anidro-D-glicose, como pode ser visto na Figura 1. Os monômeros da glicose na celulose são esterificados por ligações do tipo β-(1,4)-glicosídicas, de forma que essa configuração do carbono anomérico é responsável pela formação de cadeias de celulose essencialmente lineares [5]. O arranjo linear das unidades de glicose resulta em uma distribuição uniforme de grupos hidroxila, o que permite a ocorrência de fortes interações de hidrogênio, que estabilizam seus arranjos cristalinos resultando em um polímero rígido.

A estrutura da unidade elementar da celulose apresenta três hidroxilas livres, conferindo um caráter predominantemente hidrofílico à celulose. Essas hidroxilas são também responsáveis por interações de hidrogênio intra e inter moleculares, influenciando diretamente as propriedades da fibra.

Em plantas, as cadeias de celulose encontram-se arranjadas na forma de microfibrilas, que apesar do nome, apresenta dimensões nanométricas. Essas microfibrilas, também chamadas de componente celulósico, são fios finos de celulose e desempenham um importante papel nas propriedades químicas, físicas e mecânicas da fibra [6]. A espessura da microfibrila pode variar de um empacotamento que vai de 30 cadeias de celulose (as chamadas fibrilas elementares) até mais de 1000 cadeias de celulose altamente orientadas. Essas microfibrilas são o menor agregado de cadeias de celulose, uma vez que são formados por arranjos de cristais de celulose separados por domínios de celulose paracristalina (domínios amorfos), construindo o componente celulósico das plantas [7]. Um esquema representativo do componente celulósico da fibra encontra-se na Figura 2.

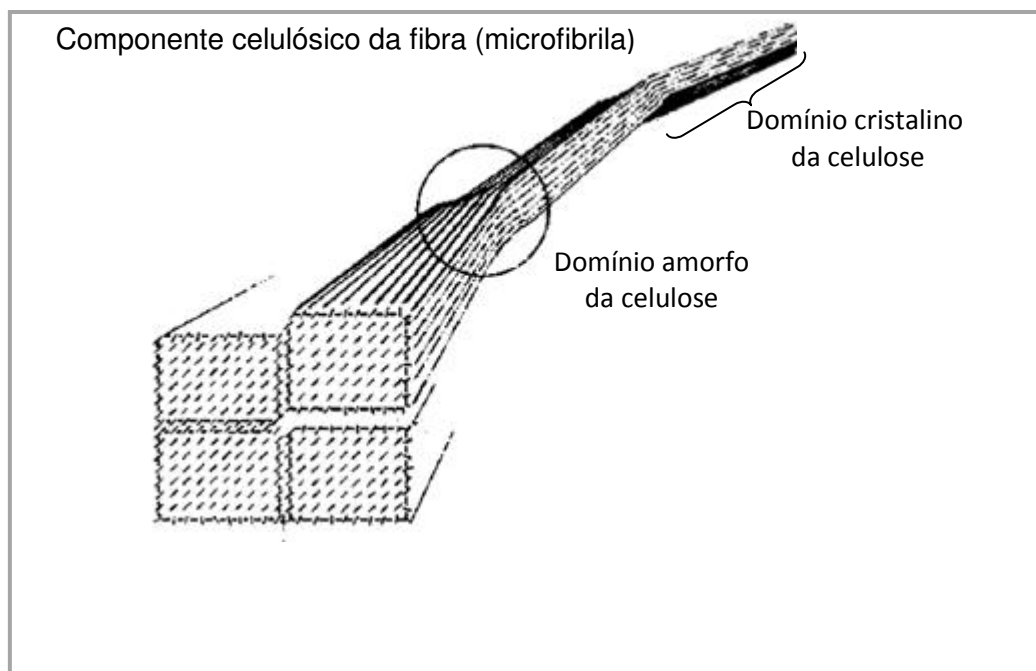


Figura 2: Representação do componente celulósico da fibra, adaptada de [8].

As dimensões da microfibrila são dependentes da fonte de celulose. A Figura 3 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão das microfibrilas presentes na alga *Valonia*, cuja espessura é cerca de 5 vezes maior do que a espessura das microfibrilas presentes na madeira *Pinus*.

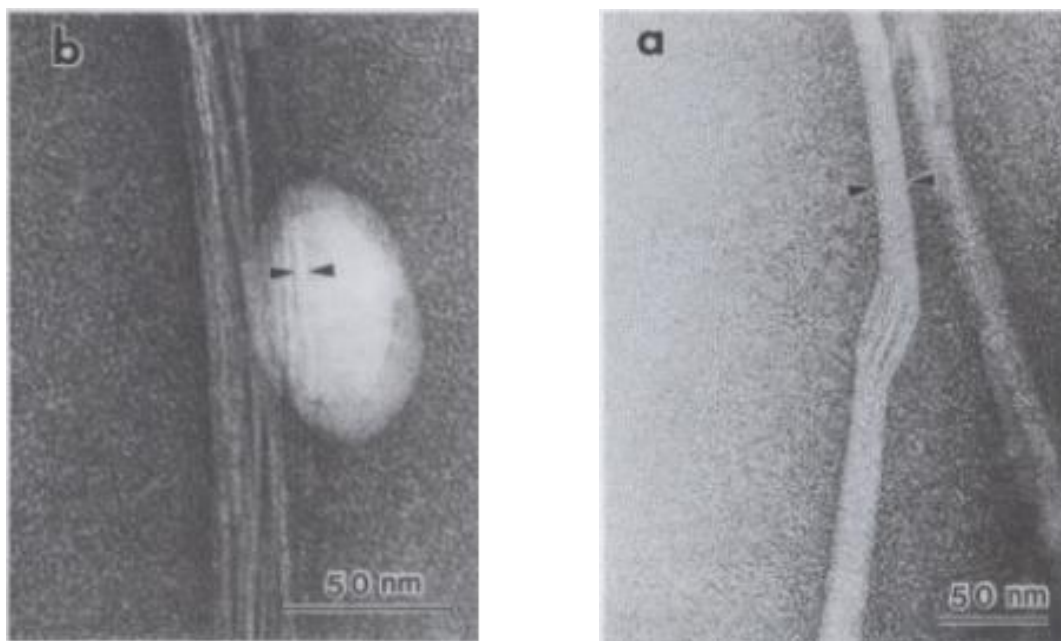


Figura 3: Micrografias obtidas por TEM das microfibrilas de celulose das espécies (a) *Valonia Macrophysa* e (b) *Pinus densiflora* [6].

A Figura 4 mostra uma micrografia de um corte transversal de microfibrilas isoladas da espécie *Valonia*, revelando que essas microfibrilas apresentam geometria praticamente quadrada.

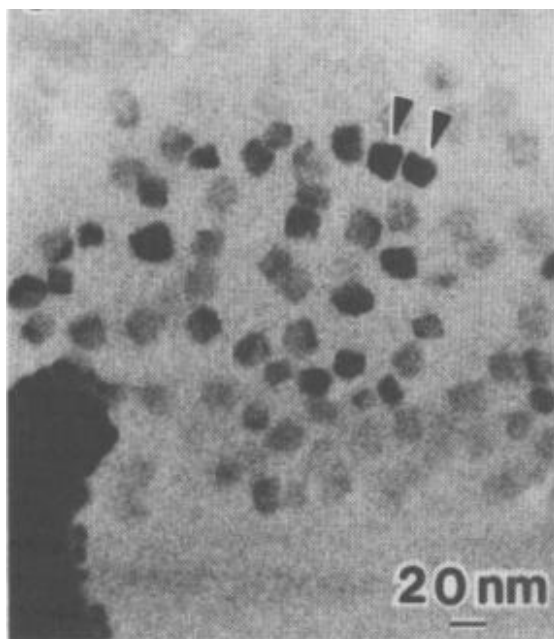


Figura 4: Micrografia obtida por TEM de uma seção transversal de microfibrilas da espécie *Valonia macrophysa* [6].

O tamanho da microfibrila é dado em função do grau de polimerização das cadeias de celulose. Tanto o grau de polimerização quanto o tamanho dos domínios cristalinos da microfibrila apresentam forte dependência com a origem da celulose [6]. Os tunicados são animais de origem marinha que produzem microfibrilas de celulose. Os domínios cristalinos das microfibrilas produzidas por esses animais apresentam comprimentos bastante elevados em comparação com os domínios cristalinos de outras fibras naturais, chegando a várias micra de comprimento [9].

As plantas são consideradas compósitos naturais e seus principais constituintes são celulose, lignina e hemicelulose, sendo os dois últimos amorfos. O componente celulósico é o mais abundante e é o responsável pela estruturação, enquanto que a hemicelulose funciona como uma matriz em que o componente celulósico se organiza. Já a lignina pode ser considerada como um componente responsável pela solidificação da parede celular. Esses três componentes químicos desempenham importantes propriedades no tecido vegetal e, se comparados a um concreto de construção reforçado, celulose, lignina e

hemicelulose corresponderiam, respectivamente, ao núcleo de ferro, ao cimento e a um amortecedor que aprimoraria a interação entre eles.

A hemicelulose é formada por heteropolissacarídeos de baixo grau de polimerização que apresentam ao menos dois tipos de carboidratos como monômero, tais como D-xilose, L-arabinose, D-galactose, entre outros. A hemicelulose é amorfa e atua como plastificante, permeando as microfibrilas de celulose e conferindo elasticidade à fibra. Na Figura 5 encontram-se as unidades sacarídicas mais comumente encontradas na hemicelulose.

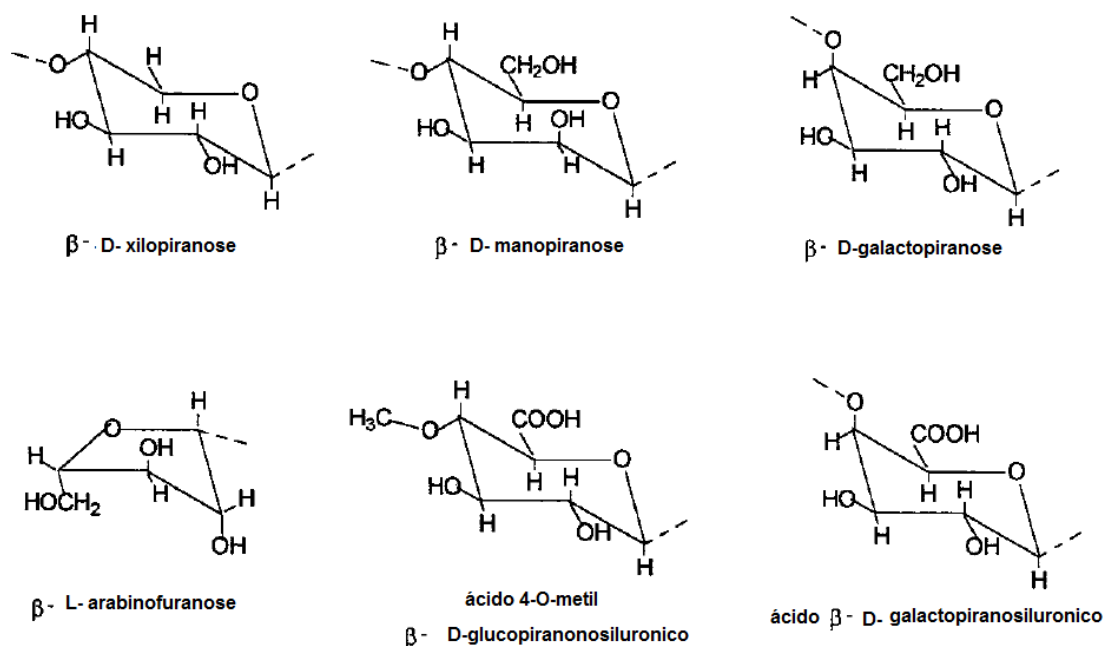


Figura 5: Estruturas mais comumente encontradas na hemicelulose [6].

Por sua vez, a lignina encontra-se associada tanto à hemicelulose quanto à celulose na estrutura vegetal. Os alcoóis precursores mais comuns da lignina encontram-se apresentados na Figura 6. A lignina existe como um dos componentes essenciais do tecido vegetal, e acredita-se que ela seja formada pela desidrogenação enzimática do fenil propano seguida de acoplamento radicalar. Ligações do tipo éter entre essas unidades são responsáveis por conferir características hidrofóbicas à fibra, evitando perdas e ganhos excessivos

de água pela fibra. Além disso, seu arranjo irregular age como um cimento para as microfibrilas, enrijecendo a estrutura vegetal [6].

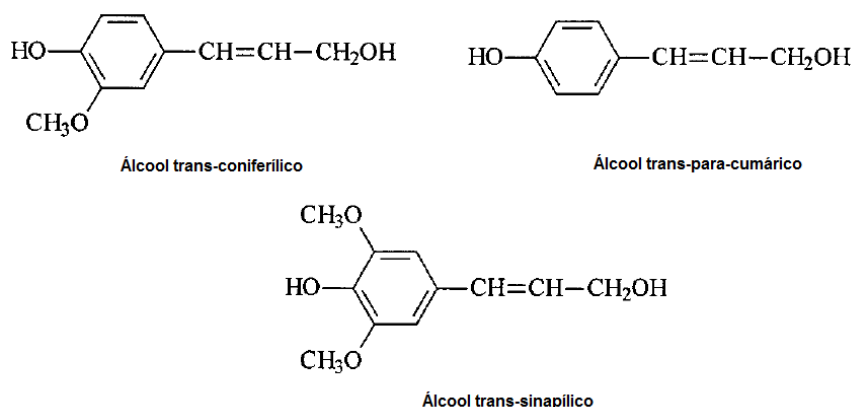


Figura 6: Estruturas precursoras da lignina [6].

A parede celular das plantas é composta por uma parede primária (P) formada nas primeiras etapas de diferenciação celular. Mais internamente, ocorre a formação de uma parede secundária (S) formada durante a etapa de espessamento da fibra. A parede secundária é subdividida em paredes S₁, S₂ e S₃, formadas de acordo com a orientação da microfibrilas nessas subcamadas, ou seja, do ângulo que as microfibrilas formam com o eixo da fibra [6, 10].

A região que separa duas camadas adjacentes de parede primária é chamada lamela média. A lignina encontra-se em maior concentração na lamela média, sendo encontrada também na parede secundária, onde está mais agregada à celulose [6]. A espessura da parede celular pode variar de 3 a 15 µm a depender da fonte [11]. A Figura 7 mostra uma representação esquemática da parede celular das plantas.

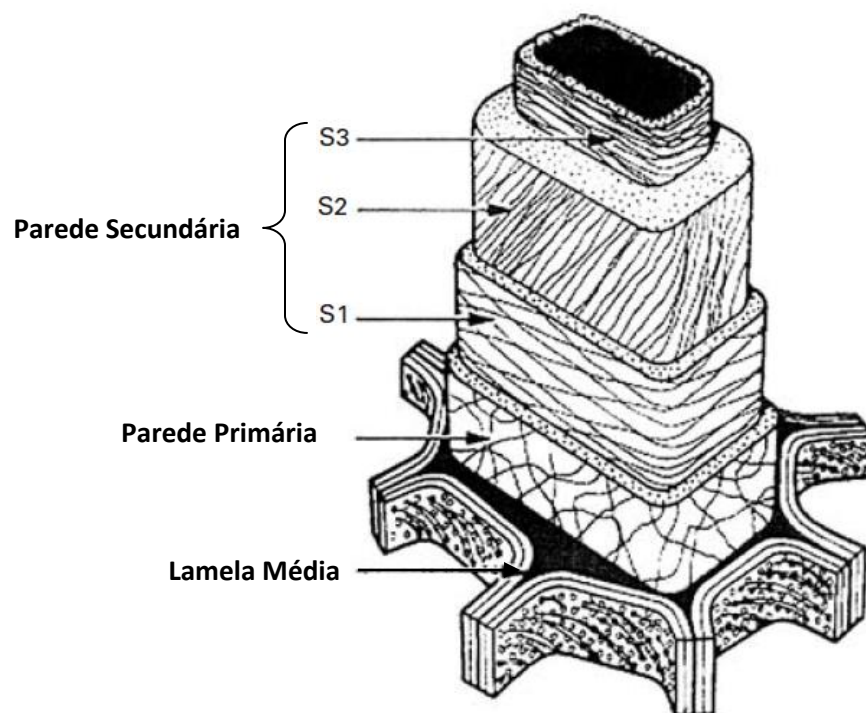


Figura 7: Esquema representativo da parede celular das plantas [10].

Ao contrário das microfibrilas, que apresentam geometria praticamente quadrada, a parede celular das plantas apresenta formato tubular, como pode ser visto na micrografia de um corte transversal da espécie *Robina pseudoacacia* na Figura 8.

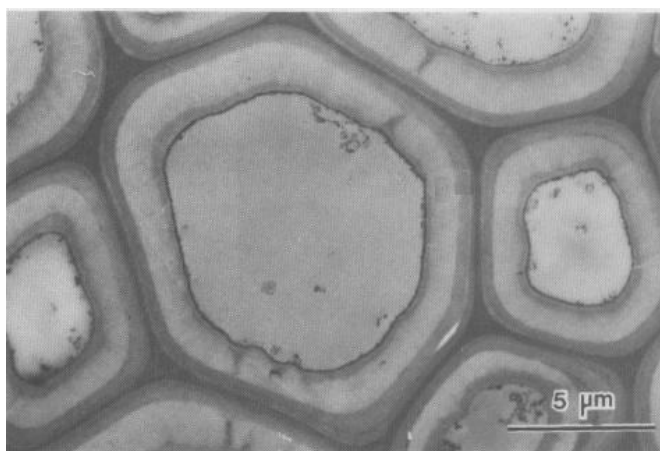


Figura 8: Micrografia obtida por SEM da seção transversal de microfibrilas da espécie *Robina pseudoacacia* [6].

A Figura 9 ilustra de forma esquemática a distribuição dos componentes da fibra ao longo de sua estrutura.

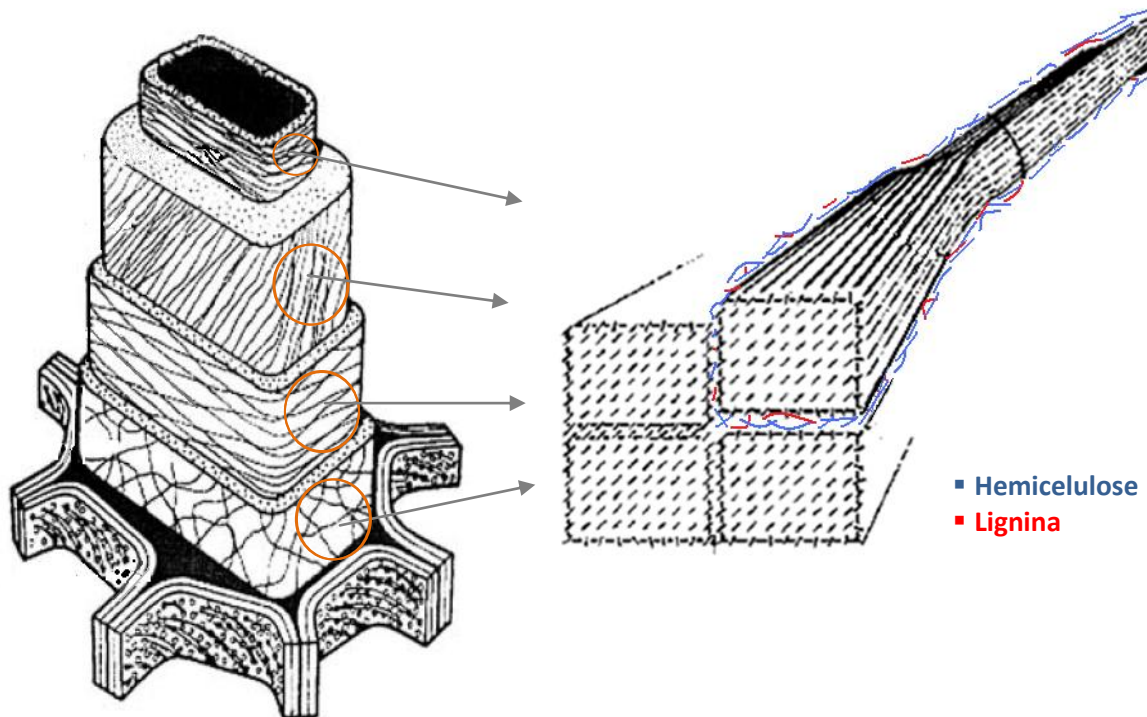


Figura 9: Representação esquemática dos componentes ao longo da parede celular das plantas, adaptado de [8,10].

As quantidades dos componentes não são variáveis apenas ao longo da parede celular, mas também são dependentes da espécie vegetal [12]. A tabela 1 contém a composição de algumas fibras naturais, ilustrando a diferença entre suas composições.

Tabela 1: Principais componentes de algumas fibras naturais [13]

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose(%)	Lignina (%)
Algodão	~90	3-6	-
Juta	45-63	12-15	12-25
Rami	69	13	0.7
Sisal	50-64	10-14	10-12
Bambú	30-45	15-25	20-30
Cânhamo	60-77	10-17	3-10

A biossíntese da celulose pode ser dividida em duas etapas. Em uma primeira etapa ocorre a polimerização, em que as cadeias de glicose se unem por ligações glicosídicas formando as cadeias glucânicas. Em seguida, as cadeias glucânicas se associam para formar os domínios cristalinos [14]. Nas regiões cristalinas de celulose, isto é, em que há orientação preferencial das cadeias, estas se encontram empacotadas e estabilizadas por interações de hidrogênio. A intensidade das interações de hidrogênio entre os planos, bem como a orientação das cadeias de celulose podem variar. O termo paralelo é usado quando as cadeias de celulose estão dispostas de tal modo que as ligações 1-4 glicosídicas estão todas na mesma direção, enquanto que o termo antiparalelo é aplicado quando o sentido das ligações 1-4 glicosídicas das cadeias de celulose empilhadas é alternado. Essa variação na efetividade da interação de hidrogênio e na orientação das cadeias na estrutura da celulose é responsável pela formação de quatro diferentes polimorfos [8]. Os polimorfos mais comuns e, portanto, mais estudados da celulose são os polimorfos do tipo I e II. A celulose nativa, que é a forma encontrada na natureza, é o polimorfo do tipo I, que pode ser descrita por uma célula unitária triclinica [celulose I_α] ou monoclinica [celulose I_β] [15]. Em ambos casos as cadeias de celulose estão orientadas paralelamente, variando-se

apenas a intensidade e os planos em que as interações de hidrogênio ocorrem. Tem sido sugerido que a existência de interações de hidrogênio mais fracas na celulose I_α seja responsável pela menor estabilidade dessa estrutura em relação à celulose I_β [16]. A relação entre as quantidades de polimorfos I_β e I_α depende da fonte de celulose. Estudos feitos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mostram que bactérias sintetizam mais celulose do tipo I_β , enquanto que a alga *Valonia* sintetiza celulose I_α em maior quantidade [17].

Já o polimorfo do tipo II pode ser obtido por meio de merceirização (tratamento com hidróxido de sódio em concentrações elevadas ou associado com alta temperatura) ou regeneração (solubilização seguida de precipitação) da celulose nativa. No polimorfo do tipo II as cadeias de celulose estão orientadas de forma anti-paralela. Provavelmente devido a interações de hidrogênio mais fortes em comparação à orientação paralela, esse tipo de orientação antiparalela das cadeias de celulose é responsável pela maior estabilidade do polimorfo do tipo II em comparação ao polimorfo do tipo I. Apesar do polimorfo do tipo I ser menos estável que o tipo II, o primeiro apresenta maior módulo elástico. A transição da estrutura do tipo I para o tipo II é irreversível, dado que o tipo I é um produto da biossíntese.

A estrutura cristalina de cadeias de celulose pode ser transformada em de outros polimorfos. O polimorfo do tipo III pode ser obtido por meio do tratamento da celulose com amônia líquida a $-80\text{ }^\circ\text{C}$, seguido da evaporação da amônia. Já o polimorfo do tipo IV pode ser obtido aquecendo-se a celulose III em glicerol a 260°C [6].

1.2 Isolamento dos materiais celulósicos

As fibras naturais são compostas essencialmente de lignina, hemicelulose e celulose [18]. Devido às distintas propriedades químicas e físicas específicas, esses componentes têm distintas aplicações. Assim, é muito comum o isolamento de um componente para ser aplicado em sua forma pura.

Os materiais celulósicos podem ser extraídos de diversas espécies de plantas como também de alguns animais. Existem alguns tipos de materiais

celulósicos que podem ser isolados, como celulose microcristalina, celulose nanofibrilada e nanocristais de celulose. Esta diversidade de tipos de materiais celulósicos resulta de dois principais fatores: (i) a biossíntese da celulose, que é dependente da fonte utilizada e (ii) o processo de extração do material celulósico aplicado, o que inclui também quaisquer tratamentos prévios de purificação e/ou desintegração da fibra.

A extração do material celulósico é feita geralmente em duas etapas. A primeira etapa envolve os pré-tratamentos (quaisquer tratamentos prévios ao método de isolamento), como processos de extração de ceras, branqueamento e tratamento alcalino, que no caso das fibras estão associados à remoção dos componentes não celulósicos, obtendo-se a fibra purificada. O propósito da remoção do conteúdo não celulósico é isolar um material com maior resistência à tração, o que está associado à alta cristalinidade apresentada pelo componente celulósico [19].

A segunda etapa da extração do material celulósico está relacionada com o isolamento do material celulósico na sua forma microfibrilada e/ou cristalina [20]. Os métodos de isolamento mais aplicados são o tratamento mecânico, hidrólise ácida e hidrólise enzimática.

Tratamentos mecânicos como cisalhamento e pressão são comumente usados para obtenção de celulose microfibrilada ou também chamada de nanofibra de celulose [21, 22]. As nanofibras consistem em fibras longas e finas de celulose, cujas dimensões podem variar de 20 a 40 nm de diâmetro a várias micra de comprimento [23]. Essas nanoestruturas são isoladas também por meio de processos químico-mecânicos, em que etapas de hidrólise são associadas a processos mecânicos. A obtenção da celulose microfibrilada requer tratamentos mecânicos intensivos, como o uso de moedores, refinadores e homogeneizadores à alta pressão. Entretanto, o maior obstáculo a ser contornado para o isolamento desse tipo de nanoestrutura é o gasto de energia envolvido na sua obtenção. Tratamentos prévios ao tratamento mecânico, como hidrólise química ou enzimática, são aplicados com a finalidade de separar as fibras, facilitando o

processo mecânico de fibrilação e tornando o processo significativamente mais favorável em termos de consumo de energia [24].

Geralmente, emprego da hidrólise ácida tem como finalidade isolar os domínios cristalinos de celulose. As regiões amorfas da celulose não apresentam orientação preferencial de maneira que nessas regiões a cinética da reação de hidrólise é favorecida devido à maior acessibilidade do ácido [25, 26]. Na hidrólise ácida, íons hidrônio podem penetrar entre as cadeias de celulose nas regiões amorfas, promover a clivagem hidrolítica de ligações glicosídicas e isolar as estruturas cristalinas no formato de agulhas, designadas whiskers ou nanocristais de celulose [27]. A Figura 10 ilustra a diferença entre os dois tipos de materiais celulósicos mais comumente isolados: nanofibras e nanocristais de celulose. A diferença mais notável entre esses dois tipos de materiais está no fato de que os nanocristais são pequenas estruturas formadas majoritariamente por domínios cristalinos de celulose, enquanto que as nanofibras apresentam os domínios amorfos de celulose ligando esses domínios cristalinos, formando longos fios de celulose.

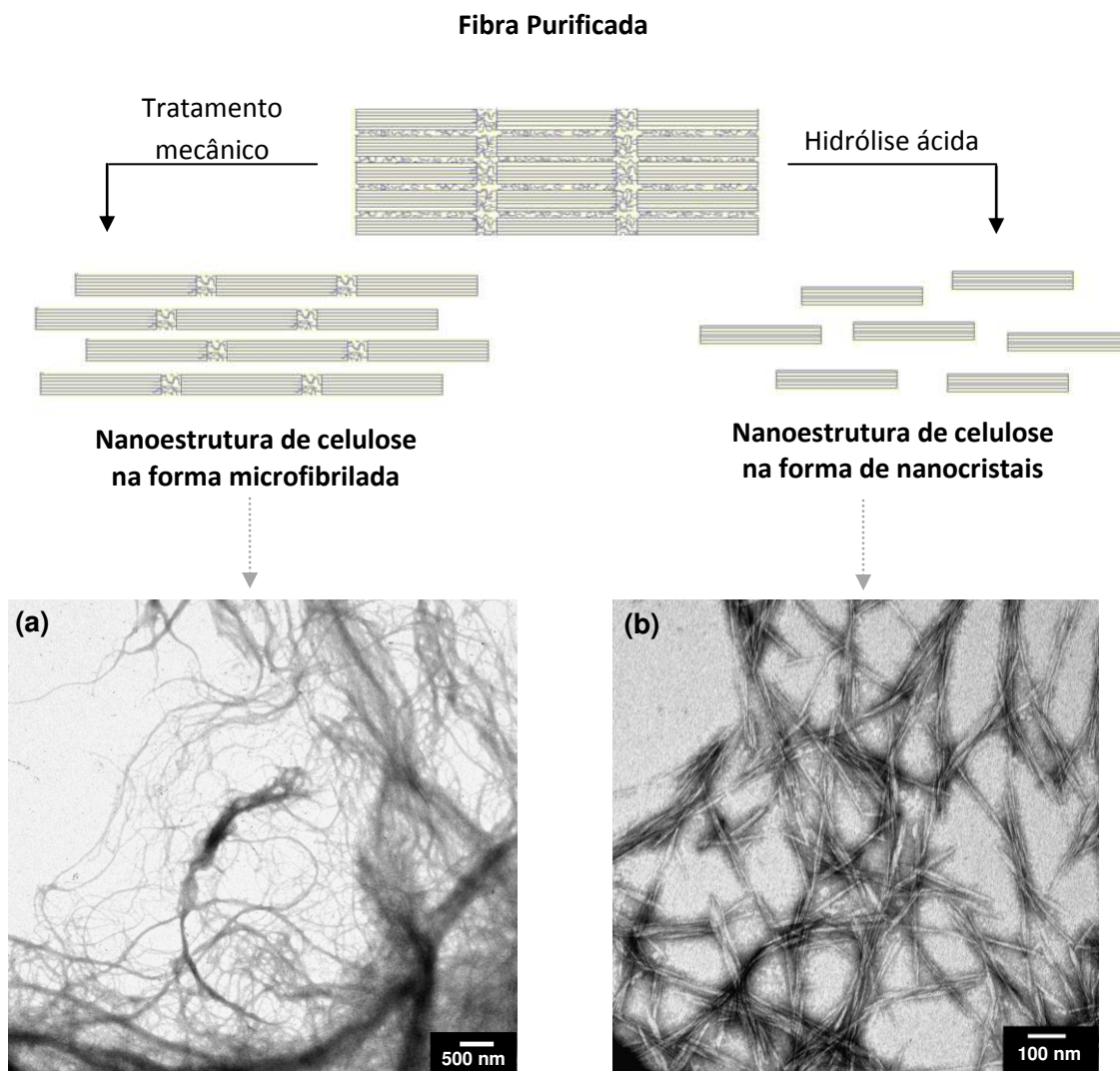


Figura 10: Tipos de material celulósico obtidos após diferentes tratamentos do material purificado. Imagens de TEM de (a) nanofibras e (b) nanocristais de celulose, imagens obtidas neste trabalho provenientes de folhas de eucalipto.

O isolamento de cristais de celulose com ácido sulfúrico foi reportado pela primeira vez por Ranby em 1951 [28]. Em seguida foi descoberto que a obtenção dos cristais também podia ser alcançada com ácido clorídrico combinado com desintegração mecânica, o que permitiu a comercialização da celulose hidrolisada microcristalina que hoje é usada nas indústrias alimentícia e farmacêutica.

Em meados da década de 90, a investigação do isolamento de cristais de

celulose ressurgiu devido ao interesse na aplicação desses cristais como carga de reforço em matrizes poliméricas, apresentando potencial para gerar compósitos com melhores propriedades mecânicas e, ao mesmo tempo, atender à demanda de materiais menos agressivos ao meio ambiente [29].

Os nanocristais de celulose apresentam alta rigidez, resistência mecânica e baixa densidade se comparados com outras cargas mais comumente usadas em matrizes poliméricas como fibras de vidro, sendo atualmente consideradas nanopartículas promissoras no preparo de nanocompósitos [30- 34].

As características morfológicas dos nanocristais de celulose são dependentes não apenas das condições de obtenção como espécie de ácido, concentração, tempo de reação, temperatura, mas também da fonte de celulose [35]. Ainda, a literatura aponta que diferentes condições de tratamento alcalino prévio à hidrólise ácida não afetam o tamanho dos nanocristais de celulose isolados [36].

O principal método de obtenção dos nanocristais de celulose é o químico, empregando-se ácidos fortes, uma vez que as regiões cristalinas da celulose são insolúveis nas condições em que esses ácidos são empregados. Nessas condições, geralmente são obtidos nanocristais cujas dimensões estão entre 100 a 400 nm de comprimento e diâmetros inferiores a 10 nm [19].

Entre as espécies de ácido reportadas, o ácido sulfúrico é o mais frequentemente usado para o isolamento dos nanocristais. As variáveis encontradas na literatura para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura e relação ácido/matéria prima. A concentração de ácido sulfúrico em reações de hidrólise não varia muito de um valor típico de 65% em massa [37, 38]. As temperaturas empregadas podem variar de temperatura ambiente até 70°C, enquanto que o tempo de hidrólise pode variar de 30 minutos a 12 horas, dependendo da temperatura. Entretanto, variações entre 30 e 60 minutos são mais frequentes [39,40]. Quanto à relação ácido/matéria prima, variações entre 10 a 20 mL/g são encontrados na literatura [38, 40]. Hafraoui e colaboradores estudaram a distribuição de tamanho de nanocristais de celulose provenientes de fibras de algodão resultantes do processo de hidrólise com ácido

sulfúrico 65% por 30 minutos em diferentes temperaturas, variando-se entre 45 e 72 °C [39]. Foi observado que cristais mais curtos eram obtidos com o aumento da temperatura, no entanto, nenhuma influência direta desses parâmetros foi revelada sobre a largura dos nanocristais.

A obtenção de nanocristais por hidrólise com ácido sulfúrico produz uma suspensão estável dos nanocristais, o que deve-se à repulsão eletrostática causada pela presença de grupos sulfato na superfície dos mesmos, como mostrado na Figura 11.

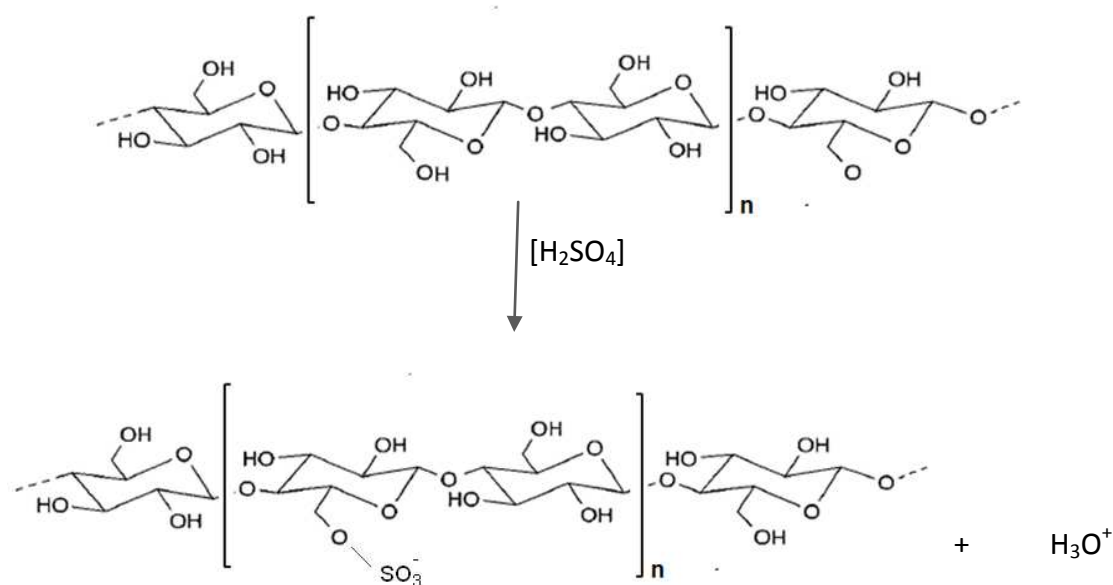


Figura 11: Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H_2SO_4 na cadeia de celulose.

Por outro lado, nanocristais isolados por hidrólise com ácido clorídrico não formam suspensão estável, entretanto, são termicamente mais estáveis, devido à ausência de grupos sulfato na superfície da celulose, cuja presença pode interferir no processo de degradação da celulose [41]. A combinação de ácidos sulfúrico e clorídrico pode ser usada para a obtenção de nanocristais estáveis e mais resistentes também termicamente. No entanto, é relatado na literatura que a combinação entre ácido sulfúrico, clorídrico e ultrassonificação pode gerar

nanocristais com morfologia esférica, o que pode estar associado a uma maior interação do ácido com a celulose, facilitada pela ultrassonificação, o que permite que a hidrólise também ocorra no interior da estrutura celulósica [42].

O isolamento dos nanocristais de celulose pode também ser obtido por hidrólise enzimática [26], representando uma maneira ambientalmente menos agressiva, posto que não são gerados resíduos ácidos. Na natureza, a celulose não pode ser degradada por uma única enzima, mas sim por uma combinação de celobiohidrolases (capazes de hidrolisar a celulose cristalina) e endoglucanases (responsáveis pela hidrólise da celulose amorfa). Além disso, o uso de enzimas combinado com processos de centrifugação na hidrólise de celulose bacteriana produz nanocristais com melhores propriedades mecânicas e térmicas, se comparados com nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico [43]. O uso de enzimas pode ser feito também em etapas anteriores à etapa de hidrólise ácida, visando facilitar a fibrilação do material [44]. Entretanto, convém ressaltar que, na maioria dos trabalhos publicados sobre o isolamento dos nanocristais por hidrólise enzimática, o material é submetido também a outros tratamentos, como, por exemplo, etapa de sonificação. Ainda, um outro aspecto negativo do processo de hidrólise enzimática é o maior tempo necessário para o isolamento dos nanocristais.

Como comentado anteriormente, existe um número significativamente grande de trabalhos que investigam as condições de preparação. Porém, um número bastante restrito de trabalhos que abordam o estudo da hidrólise ácida de materiais celulósicos sob o ponto de vista morfológico é encontrado na literatura. Esse tipo de estudo possibilita não apenas dimensionar o material residual (celulose não degradada), como também prover informações a respeito de como se dá a degradação da fibra para formação do nanocristal [7].

1.3 Modificação de superfície dos nanocristais

Existem alguns obstáculos relacionados à aplicação de nanocristais de celulose como nanoreforço, como tempo longo necessário para sua obtenção associado ao baixo rendimento. Além disso, em razão da presença de grupos

hidroxila em sua estrutura, a celulose apresenta caráter predominantemente hidrofílico, o que limita sua aplicação a polímeros solúveis em água.

A obtenção de nanocompósitos com propriedades úteis está intrinsecamente associada com uma boa adesão interfacial entre a matriz e a carga, permitindo a transferência de tensão entre esses componentes. A maioria dos polímeros apresenta caráter hidrofóbico e, nestas matrizes, a agregação dos nanocristais pode ocorrer levando a uma redução na área interfacial.

Para aplicações em matrizes hidrofóbicas, ainda que o tratamento superficial de materiais celulósicos possa representar um efeito econômico negativo, esse é imprescindível para obtenção de nanocompósitos com boas propriedades mecânicas. O uso dos grupos hidroxila reativos presentes na superfície dos materiais celulósicos é certamente o caminho mais adequado para condução de modificações de sua superfície.

A modificação de superfície, ou funcionalização, dos materiais celulósicos pode ser separada em duas principais categorias: (1) adsorção do agente modificador na superfície do material celulósico e (2) reação com moléculas para inserí-las covalentemente à superfície da celulose. O método de isolamento do material celulósico também pode ser considerado uma forma de modificação de superfície, como no caso da hidrólise com ácido sulfúrico, uma vez que os grupos sulfato se ligam na superfície da celulose, causando sua esterificação. A Figura 12 ilustra algumas alternativas para a modificação de superfície dos materiais celulósicos.

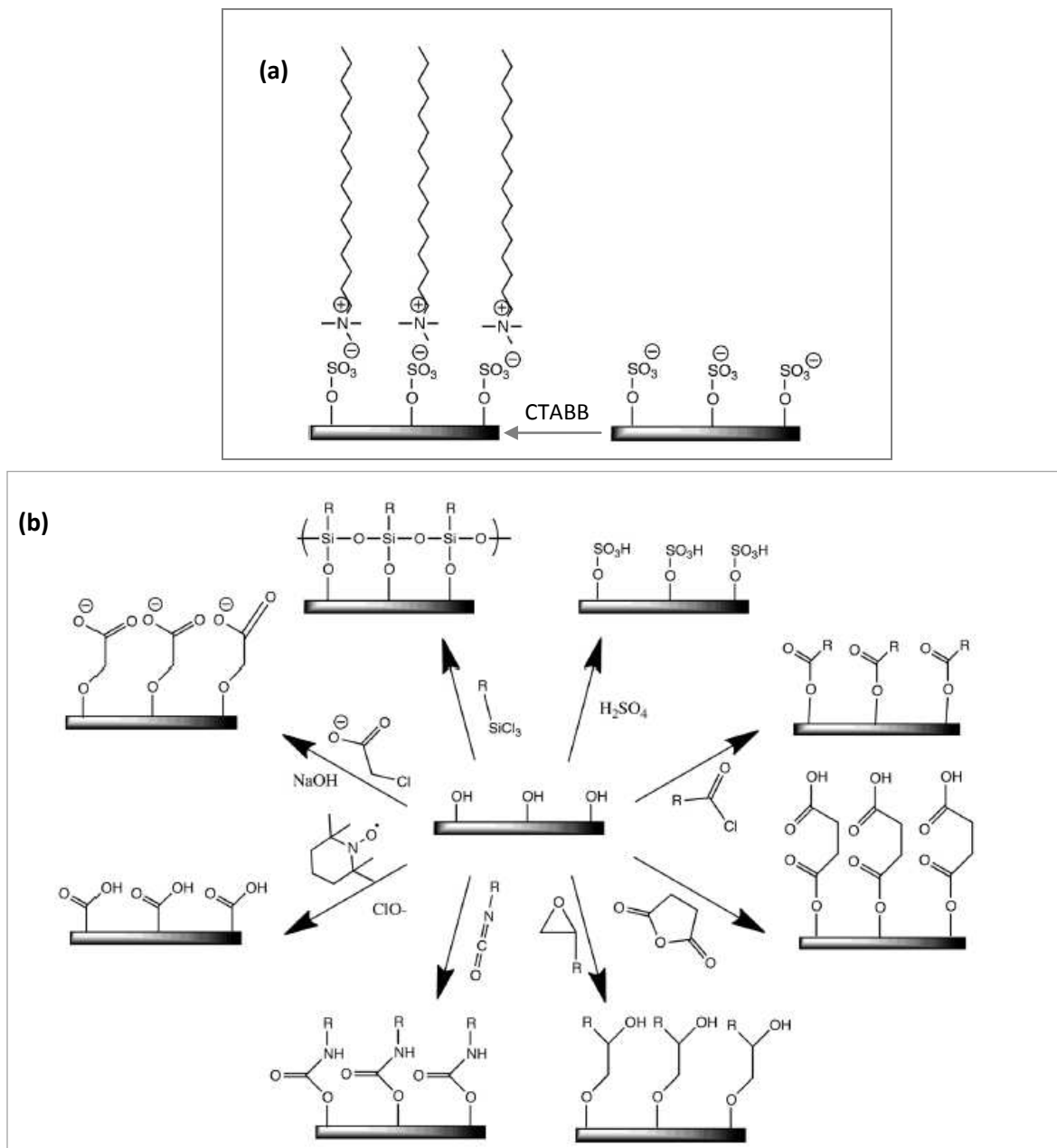


Figura 12: Possíveis modificações de superfície dos materiais celulósicos: (a) por adsorção de brometo de cetiltetrametilamônio (CTAB) na superfície do material celulósico e (b) meio de ligação covalente, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, eterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos [20].

Vários trabalhos visam promover a modificação da superfície dos nanocristais de celulose com a finalidade de se obter uma melhor adesão superficial com diversas matrizes, dos quais pode-se destacar o uso de surfactantes [45], aplicações de descargas elétricas [46] acetilação da superfície dos nanocristais de celulose [47], carboxilação [48], esterificação [49], grafitação com macromoléculas [49, 38] e também por reações com silanos [50, 34].

O grupo de Oskman relatou a obtenção dos nanocristais de celulose a partir da celulose microcristalina (MCC) [51], bem como o preparo de nanocompósitos de nanocristais de celulose em matriz de poli(ácido láctico) (PLA) tanto por meio de solução (*solvent-casting*) [25,45] quanto por extrusão [52, 53]. A obtenção de uma dispersão uniforme de nanocristais nos nanocompósitos foi descrita como desafiadora, uma vez que ligações de hidrogênio induzem a aglomeração dos nanocristais. As propriedades mecânicas dos materiais obtidos por extrusão não mostraram melhorias com a adição da nanocarga. Os autores atribuíram estes resultados aos aditivos (DMAc/LiCl), que mostraram não serem bons agentes de intumescimento da MCC, especialmente em altas temperaturas de processamento. Boas dispersões de nanocristais de celulose na matriz polimérica foram obtidas por meio de *solvent-casting* apenas quando feitas modificações de superfície dos nanocristais utilizando-se surfactantes ou quando esses foram redispersos em solventes orgânicos, como tert-butanol e clorofórmio.

Yuan e colaboradores [54] trabalharam no desenvolvimento de uma rota de acetilação da superfície de nanocristais de celulose, que consistiu em adicionar uma suspensão aquosa dos nanocristais a uma emulsão aquosa de anidrido succínico (ASA). A mistura final foi filtrada, liofilizada e então aquecida a 105°C por diferentes tempos para etapa de cura. O excesso de ASA foi removido por dispersão em acetona e, depois de eliminado o solvente, os nanocristais acetilados apresentaram boa dispersão em solventes de distintas polaridades, tais como o dimetilssulfóxido e dioxano. Essa rota foi classificada como pouco nociva ao meio ambiente, por envolver baixo consumo de reagentes, como também viável devido à sua simplicidade.

Em outro trabalho foi avaliado o efeito da adição de nanocristais de celulose e de amido nas propriedades mecânicas do PLA [55]. As superfícies das partículas foram modificadas por meio da grafitação de moléculas de PCL, que foi responsável pela melhor dispersão da carga. Os resultados mostraram também uma melhor eficiência no reforço do PLA com o uso de nanocristais de celulose grafitados com PCL, se comparados aos resultados dos materiais reforçados com nanopartículas de amido grafitizadas com PCL. Os nanocompósitos com nanocristais de celulose apresentaram maior resistência à tração e a elongação em comparação ao PLA puro, respectivamente. Os autores concluíram que as partículas de celulose contribuíram para a dureza do material obtido, enquanto que as cadeias de PCL melhoraram a interface entre as fases, facilitando a transferência de tensões entre as mesmas.

Siqueira e colaboradores [56] conduziram a modificação de superfície de nanocristais e de nanofibras de celulose com octadecil isocianato por meio de troca de solvente. Os autores concluíram que o sistema de troca de solvente pode ser uma opção para evitar dificuldades de dispersão das cargas na matriz apolar. Comparando-se com os nanocristais, resultados obtidos por análise elementar apontaram que a grafitação das nanofibras de celulose ocorreu de forma mais eficiente, resultado que os autores atribuíram à menor reatividade das hidroxilas da superfície dos nanocristais, uma vez que se encontram em domínios cristalinos e, portanto, são menos acessíveis.

Uma forma de tratamento superficial bastante utilizada é o acoplamento químico, em que a superfície da celulose é tratada com uma espécie que pode ligar quimicamente a celulose com a matriz. Os silanos são reconhecidos pela sua extensa atuação como agentes de acoplamento.

Os silanos podem ser representados pela fórmula geral $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$ com n variando entre 0 e 3, em que OR' é o grupo facilmente hidrolisável e R o grupo orgânico funcional que reage com a matriz. Ao sofrer hidrólise, o grupo OR' gera silanóis que podem sofrer condensação para formar polissilsesquioxanos, como ilustrado no esquema da Figura 13.

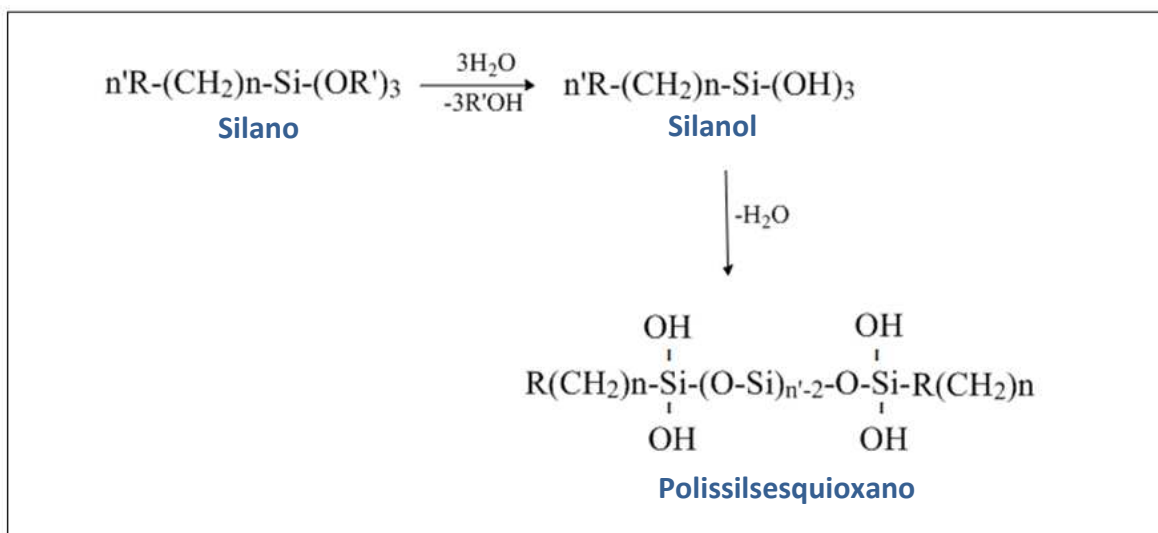


Figura 13: Esquema de hidrólise seguida de condensação de um silano [57].

O processo de hidrólise é consideravelmente mais rápido que o processo de condensação, de forma que geralmente são utilizados catalisadores para acelerar esse último [57]. Por apresentar dupla funcionalidade, os silanos podem ser aplicados para unir um material hidrofílico a um hidrofóbico sendo, portanto, ótimos candidatos para compatibilização de materiais celulósicos com matrizes hidrofóbicas.

Devida sua alta reatividade com o grupo Si-OH da sílica, os silanos são muito usados em recobrimento de fibras de vidro, por exemplo, para proteção da fibra à degradação induzida pela umidade [58], bem como para melhorar a compatibilidade de fibras de vidro usadas como agentes de reforço em matrizes apolares [59]. Os silanos também são muito usados como promotores de adesão em formulações adesivas, visto que sua bifuncionalidade permite a sua adesão em diferentes superfícies [60].

Dada à presença de grupos hidroxila na molécula de celulose, os silanos tornam-se uma alternativa para a modificação de superfície dos materiais celulósicos. Os silanos podem se ligar à hidroxila da superfície da celulose, tanto por meio de reação com seu grupo orgânico quanto por meio da reação com a hidroxila do silanol, formado em uma etapa prévia de hidrólise do silano. No primeiro caso, as cadeias alquílicas dos silanos podem promover uma maior

compatibilidade desses materiais celulósicos com matrizes apolares devido à semelhança de polaridade. Já no segundo caso, o grupo orgânico pode ser reativo com a matriz apolar e liga-se covalentemente ou ser apenas compatível.

O grupo de Andresen [61] estudou a modificação de superfície de nanofibras de celulose com octadecildimetil(3-trimetoxilsililpropil) cloreto de amônio (ODDMAC) para o desenvolvimento de filmes com ação antimicrobiana, função essa exercida pelo ODDMAC. O tratamento das nanofibras foi feito por meio da troca de solvente, em que a água da suspensão de nanofibras de celulose foi substituída por metanol, considerado um bom solvente para o ODDMAC. A análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) da superfície dos filmes indicou a modificação de superfície das nanofibras. Ensaio microbiológicos apontaram que os filmes apresentavam ação antibacteriana de 99% eficiência contra *Escherichia coli*. Entretanto, nenhuma etapa de extração (por exemplo, *soxhlet*) foi feita aos filmes, de forma a não ficar claro se o ODDMA realmente se ligou à superfície da nanofibra de celulose ou manteve-se apenas adsorvido.

Nanocristais de celulose de tunicado tiveram sua superfície modificada por alquil dimetilclorossilanos, cujas cadeias carbônicas variaram entre n-propil, n-butil, n-octil e n-dodecilssilano [50]. Resultados obtidos por análise elementar mostraram que em algumas condições, os nanocristais apresentavam boa dispersão em solventes de baixa polaridade e sua morfologia manteve-se intacta. Entretanto, para graus de substituição superiores a 1, os nanocristais apresentavam alteração morfológica, perdendo sua forma de agulhas, o que foi associado uma possível silanização ocorrida no interior dos nanocristais, acarretando a mudança morfológica.

Apesar da enorme quantidade de trabalhos publicados abordando a obtenção e aplicação dos nanocristais, desenvolver um método econômico e ambientalmente viável para seu uso como agentes de reforço em matrizes poliméricas em larga escala ainda é um desafio. Para isso, alguns aspectos devem ser considerados, como a escolha do método de obtenção dos nanocristais e as técnicas de processamento dos nanocompósitos, bem como a necessidade

de modificações de superfície da carga visando boa interação e dispersão em distintas matrizes.

I.4 Aplicações de Materiais celulósicos

Compósitos são materiais obtidos pela dispersão física de um dos componentes (fase dispersa) em outro componente denominado matriz. As dimensões da fase dispersa podem variar de escala micrométrica à macrométrica e a interface entre as fases deve ser bem definida. As propriedades finais dos compósitos podem ser apenas a soma das contribuições de cada componente, como podem vir a apresentar uma sinergia entre elas, propiciando a obtenção de um material com propriedades distintas dos componentes isolados.

Na década de 40, materiais reforçados com fibra de vidro alcançaram o status de *commodity* devido ao seu baixo custo e larga aplicabilidade. Entretanto, a alta densidade apresentada por esse tipo de material trouxe a necessidade de outras opções de carga que gerassem materiais mais leves. Outros aspectos a serem contornados são a alta abrasão dos equipamentos causada pelas cargas, assim como a considerável quantidade de resíduos gerada por esses materiais, uma vez que a fibra de vidro não é eliminada por incineração.

O interesse no uso de fibras naturais para desenvolvimento de compósitos baseia-se em sua natureza renovável e sua vasta fonte de matéria prima. As fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, incorporam o CO₂ atmosférico durante seu crescimento e não apresentam toxicidade. Além do baixo custo, as fibras podem também ser obtidas a partir de resíduos industriais, como os da produção de etanol [62], tecidos [63], papel [64] e cascas de frutas [65, 66].

A aplicação de fibras naturais em materiais não é recente, há relatos de uso de algodão ou papel no reforço de resinas fenólicas desde o início do século XX [67]. Contudo, devido à grande disponibilidade de materiais industrializados provenientes de combustíveis fósseis, até o fim da década de 80 poucas pesquisas haviam sido desenvolvidas acerca da aplicação de fibras naturais em compósitos. Nos dias de hoje, o uso de fibras naturais no reforço de matrizes

poliméricas já é uma prática bem estabelecida e que vem crescendo, principalmente nos setores automotivos e de construção civil [68, 69].

Nanocompósitos são definidos como compósitos constituídos por reforços ou cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. A vantagem dos nanocompósitos deve-se ao ganho em propriedades, tais como mecânica, térmica, ópticas, de barreira e de biodegradação [70, 71, 53], mesmo quando adicionadas pequenas quantidades de cargas. Também, é possível obter materiais mais leves e mais facilmente recicláveis se comparados aos compósitos convencionais. Deste modo, nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas orgânicas [72, 73] ou inorgânicas [74, 75] são de grande interesse para aplicações em matrizes poliméricas, conferindo diversas propriedades ao compósito, como mecânicas, elétricas, óticas, entre outras.

Concomitantemente ao desenvolvimento de materiais com fibras naturais, estudos têm sido concentrados na obtenção de materiais poliméricos reforçados com nanocargas de celulose [76, 77].

O estudo de materiais celulósicos como carga de reforço em matrizes poliméricas começou há cerca de 20 anos e a abundância de publicações na literatura desde então evidencia o crescente interesse no assunto [78]. A Tabela 2 apresenta valores de módulo de Young e resistência à tração de algumas cargas, mostrando que os materiais celulósicos podem competir em iguais condições com outras cargas.

Tabela 2: Valores de resistência à tração e módulo de Young de algumas cargas utilizadas como reforço de matrizes poliméricas [26]

Material	Resistência à Tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Nanocristais de celulose	7,5	150
Nanofibra de celulose	~10	~100
Fibra de vidro	4,8	86
Kevlar	3,8	130
Nanotubo de carbono	11-73	270-970

Boas propriedades mecânicas e área superficial de vários $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ fazem dos nanocristais excelentes candidatos ao uso como carga de reforço [30]. Quando ocorre dispersão das cargas e existe uma interface estável (boa adesão) entre a matriz polimérica e a nanocarga, os compósitos com nanocristais de celulose podem exibir um reforço mecânico significativo [79].

Na literatura, foram desenvolvidos alguns trabalhos com o objetivo de comparar o desempenho de nanocristais e de nanofibras de celulose como carga de reforço em uma mesma matriz polimérica. Siqueira e colaboradores [34] relataram que para uma mesma porcentagem de carga, a adição de nanofibras de celulose em matriz de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) resultou em um material com maior módulo e menor elongação na ruptura, comparativamente à adição de nanocristais. Nesse caso, a possível presença de hemicelulose na nanofibra (ausente nos nanocristais) foi apontada como sendo responsável por um melhor mecanismo de transferência de tensão entre carga e matriz. Entretanto, a adição de nanocristais na matriz de PCL induziu tanto um aumento no grau de cristalinidade da matriz quanto um aumento na temperatura de fusão do nanocompósito, contrariamente ao que foi observado para o material com nanofibras. Os autores atribuíram esses resultados à maior tendência das

nanofibras de formar um emaranhado, que restringe a mobilidade da matriz, impedindo a cristalização. Um outro trabalho [44] relata o desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural com nanocristais e nanofibras de celulose provenientes da fibra de sisal. Essas nanocargas de celulose foram obtidas por meio da associação de tratamentos mecânico, enzimático e químico. Em função da sequência de tratamento a que a fibra de sisal foi submetida, os autores observaram que diferentes tipos e proporções de nanocargas foram isolados. Os autores concluíram que quando a fibra é submetida primeiramente ao processo de hidrólise enzimática e então ao tratamento mecânico, nanocompósitos com maior rigidez são obtidos, comparativamente àqueles obtidos na condição em que a fibra processada por tratamento mecânico inicial. Os resultados também apontaram que os nanocompósitos produzidos com cargas de nanocristais apresentaram maior rigidez.

A literatura apresenta um vasto número de estudos envolvendo materiais celulósicos, de maneira que diversas fibras foram utilizadas como fontes de nanocristais de celulose, tais como algodão, sisal [80], rami [81], juta [82], soja [83], cânhamo [84] e curauá [85]. Estudos apontam o curauá como uma carga de reforço promissora para materiais poliméricos [88]. O curauá é uma planta cultivada na região do Amazonas em condições semiáridas. O Brasil produz cerca de 150 toneladas da planta de curauá por ano [86]. Este material tem atraído muita atenção desde 1993 quando teve seu uso comercializado pela indústria automotiva brasileira, em que suas fibras foram empregadas nos assentos e nos painéis de carros, caminhões e ônibus [87]. O grupo de Trindade [89] trabalhou com fibras de curauá e bagasso de cana com o objetivo de tratar as fibras por meio de oxidação da superfície para permitir a inserção das mesmas em resinas fenólicas. Os resultados mostraram que os compósitos obtidos com fibras de curauá apresentaram maior resistência ao impacto do que aqueles produzidos com bagasso de cana.

Considerando-se apenas os últimos 5 anos, o número de publicações envolvendo nanocompósitos de materiais celulósicos ultrapassa 700 (*Web of Science*). A aplicação de materiais celulósicos com dimensões nanométricas em

compósitos pode apresentar inúmeras vantagens, como a obtenção de filmes transparentes, podendo ser aplicados em implantes biomédicos, em carreadores de fármacos, em aplicações têxteis, entre outras [90, 91].

Devido à alta cristalinidade associada à tendência de aglomeração apresentada pela celulose, a difusão de moléculas por entre os materiais celulósicos é limitada. Por essa razão, esses materiais compósitos vêm sendo também considerados candidatos promissores para atuar como materiais de barreira. Fukuzumi e colaboradores [71] reportaram que a aplicação de nanofibras de celulose em PLA foi responsável por uma redução na permeabilidade de oxigênio no material de cerca de 700 vezes em relação ao PLA puro. Ainda, materiais celulósicos também podem agir como barreira à umidade para alguns materiais, tais como o amido. O grupo de Dufresne [92] relatou que a aplicação de nanofibras de celulose causou decréscimo de absorção de umidade em filmes de amido e pectina.

Devido à sua baixa toxicidade, os polissacarídeos são muito usados em revestimento de carreadores de fármacos [93]. Nanocristais de celulose obtidos por hidrólise em ácido sulfúrico foram submetidos a testes toxicológicos e mostraram ser atóxicos para uma diversidade de células. O uso de nanocristais de celulose como carreadores de agentes terapêuticos tem sido explorado e os resultados indicam que esses materiais podem contribuir para um avanço na nanomedicina [94]. Também, foi relatado que nanocristais de celulose foram capazes de se ligar ionicamente a antibióticos solúveis em água, de maneira que a velocidade de liberação das drogas pôde ser controlada por meio de uso de surfactantes. Esses materiais mostraram eficiência ao se ligar em agentes anticâncer, apresentando liberação controlada, bem como penetração eficiente nas células cancerígenas [95].

A patente US 20080108772 A1 [96] apresenta a obtenção de nanocompósitos com nanocristais de celulose por meio da mistura de uma solução concentrada de nanocristais com um plastificante líquido. A mistura extrudada resulta em um material com boa aplicação para produção de filmes para embalagem de alimentos, dispositivos biomédicos, entre outros. Já a patente

US 20100098902 A1 [97] mostra a obtenção de nanocompósitos de celulose por meio da técnica camada por camada (*layer by layer*), em que placas de vidro são submersas em uma solução aquosa de poli(cloreto de dialil dimetil amônio) (PDDA) e, em seguida, submersas em suspensão de nanocristais em ciclos alternados. A produção de nanocompósitos funcionalizados com outras nanopartículas também é reportada. A patente WO 2008100163 [98] descreve a obtenção de nanocompósitos com nanofibras de celulose funcionalizadas com nanopartículas de prata. Esses materiais são interessantes, principalmente para aplicações médicas, incluindo a confecção de roupas e produção de materiais cirúrgicos .

A aplicação dos materiais celulósicos na indústria cosmética também tem sido explorada em patentes. Um exemplo é a patente EP 1057477 A1 [99] que descreve o preparo de uma emulsão óleo em água para limpeza de pele sem a adição de surfactantes, utilizando-se nanofibras de celulose.

Os exemplos acima mencionados destacam a importância dos materiais celulósicos nas diversas áreas da nanotecnologia, e indicam que são possíveis candidatos promissores para o desenvolvimento de compósitos ambientalmente menos nocivos.

1.5 Materiais poliméricos de fontes renováveis

Materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis vêm atraindo grande interesse científico e tecnológico. Entretanto, esta nova classe de materiais poliméricos deve apresentar propriedades, como resistência química e estabilidade térmica, para competir com polímeros sintéticos provindos do petróleo [100].

Dentre inúmeros biopolímeros, pode-se citar o poli(ácido láctico) (PLA). O PLA é um poliéster biodegradável e biocompatível. O PLA pode ser 100% derivado de fontes renováveis, como milho ou beterraba, e é rapidamente biodegradável em dióxido de carbono, metano e água quando exposto ao meio ambiente no período de meses a dois anos. As desvantagens do PLA são seu amolecimento em torno de 60°C, baixas propriedades de barreira a gases,

fragilidade sob flexão e custo mais elevado se comparado aos polímeros de engenharia convencionais. A adição de cargas específicas ao PLA é uma alternativa para contornar estas desvantagens [101-103].

II. Objetivos

O principal objetivo do trabalho foi estudar a hidrólise ácida da celulose de diferentes fontes e realizar a modificação da superfície dos nanocristais obtidos.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- i) investigação das mudanças microestruturais que ocorrem durante a hidrólise ácida de fibras de curauá;
- ii) obtenção de nanocristais de celulose a partir de diferentes fontes (celulose microcristalina, algodão e curauá) por meio de hidrólise ácida;
- iii) modificação da superfície dos nanocristais de algodão utilizando-se 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS);
- iv) preparação de nanocompósitos dos nanocristais modificados em matriz de PLA e avaliação das propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

III. Metodologia experimental

III.1 Materiais de partida

As fontes de celulose utilizadas para a obtenção dos nanocristais foram fibras de curauá fornecidas pela EMBRAPA-PA, previamente lavadas em máquina de lavar convencional e cortadas com tamanho de fibra médio de 0,5 cm, fibras de algodão comercial (York) e celulose microcristalina (MCC) com tamanho de partículas 20 µm (Aldrich).

Os reagentes empregados durante o isolamento dos nanocristais foram: hidróxido de sódio perolado (Lafan), ácido sulfúrico 98% de pureza (Aldrich) e ácido clorídrico 36,5% de pureza (Synth).

Os reagentes empregados para a reação de modificação de superfície dos nanocristais de algodão foram o solvente dimetilformamida (DMF) (Vetec), o agente de acoplamento 3-isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS) (Aldrich) e o catalisador dibutildilaureato de estanho (DBTDL) (Dupon).

A Figura 14 mostra a estrutura do agente de acoplamento IPTS e do catalisador DBTDL.

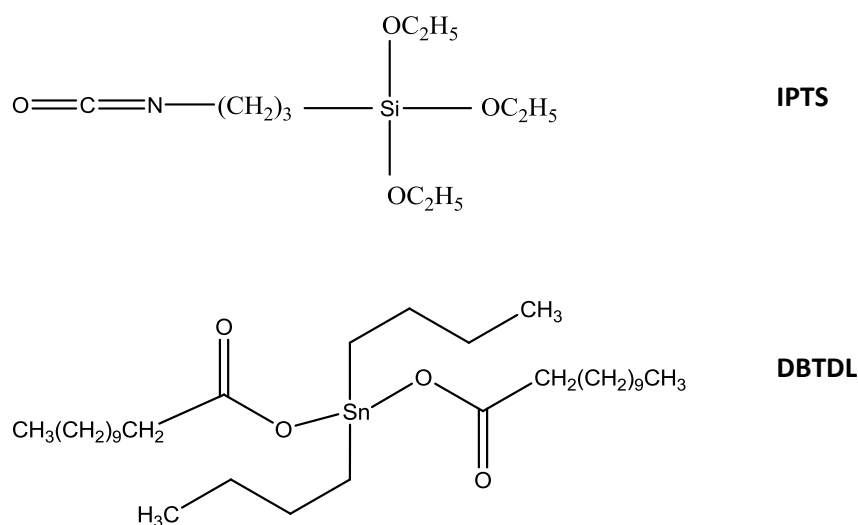


Figura 14: Estrutura dos reagentes IPTS e DBTDL utilizados na modificação de superfície dos nanocristais de algodão.

Para o processamento do nanocompósito com os nanocristais de algodão, foi utilizado o poli(ácido láctico) (PLA) fornecido pela Nature Works (Blair, EUA), com massa molar 300.000 g/mol, índice de fluidez 5-7 g/10 min, densidade 1,24 g/cm³, temperatura de fusão de 155°C e temperatura de transição vítrea de 60°C. Vale ressaltar que o PLA utilizado é um produto comercial, composto pela mistura dos isômeros PLLA e PDLA.

III.2 Tratamento alcalino

Anteriormente à hidrólise ácida, as fibras de algodão e curauá foram submetidas a um tratamento alcalino por 2 h em solução aquosa de NaOH 10% em massa (10 g de NaOH para cada 90 g de água destilada), lavadas com água deionizada até a neutralidade e então secas até massa constante.

As fibras de celulose, após serem submetidas ao tratamento alcalino, foram denominadas como fibras tratadas.

III.3 Obtenção dos nanocristais de celulose

A hidrólise foi realizada com 1,0 g de celulose para cada 10 g de solução aquosa de ácido sulfúrico 65% em massa. A solução de ácido sulfúrico 65% em massa foi obtida adicionando-se, com auxílio de banho de gelo, 18,6 g de ácido concentrado para cada 10 g de água destilada. A temperatura utilizada foi de 55°C, controlada com auxílio de um termômetro. Estas condições são descritas na literatura como condições otimizadas para preparo de nanocristais a partir de hidrólise ácida com ácido sulfúrico [37-39].

Após completado o tempo de reação, a hidrólise foi interrompida com a adição de igual volume de água deionizada gelada. O excesso de ácido sulfúrico foi removido por quatro ciclos de centrifugação de 15 min a 12000 rpm em uma centrífuga. A cada ciclo o sobrenadante foi descartado e substituído pelo mesmo volume de água deionizada até obtenção de uma dispersão turva (condição em que os nanocristais ficavam suspensos). A Figura 15 apresenta o produto obtido após a etapa de centrifugação, em que já é possível observar a suspensão dos nanocristais.

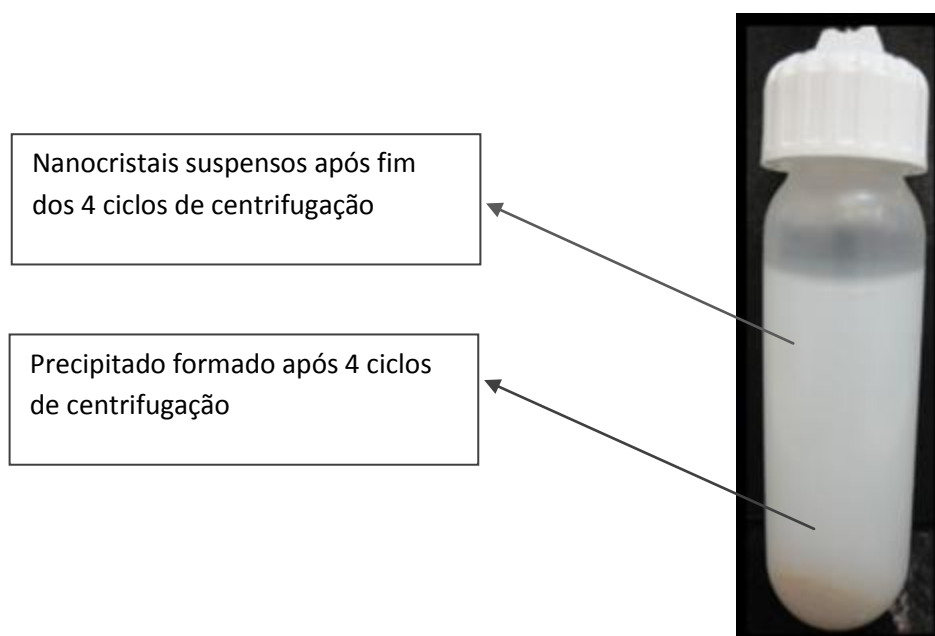


Figura 15: Ilustração do material em suspensão obtido após etapa de centrifugação

Após o processo de centrifugação, as suspensões de nanocristais foram dialisadas em água corrente até atingir pH igual a 7, processo que levou cerca de 12 horas. Após a etapa de diálise, as suspensões foram submetidas à ultrassonificação e então foram liofilizadas, obtendo-se nanocristais na forma de pó.

Para a obtenção de nanocristais de celulose por hidrólise com HCl, 1 g de fonte de celulose foi adicionado a 35 mL da solução aquosa de HCl 4 M a 80°C por 3h e 45 min, como estabelecido na literatura [104]. As etapas experimentais, desde a neutralização da suspensão até a liofilização dos nanocristais seguiram as mesmas condições descritas para os nanocristais obtidos pela hidrólise com H₂SO₄. A Figura 16 esquematiza todo o processo de obtenção dos nanocristais.

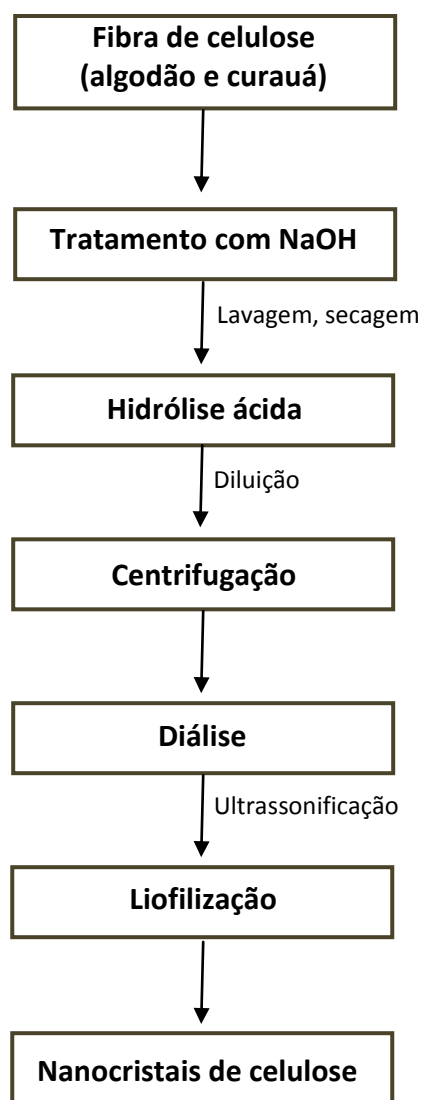


Figura 16: Esquema resumido de obtenção dos nanocristais.

O processo de hidrólise foi interrompido em diferentes tempos para o acompanhamento da degradação das fibras de curauá, sendo eles 1, 3, 4, 5, 10 e 30 minutos. As fibras isoladas foram lavadas com água deionizada gelada até a neutralização.

III.4 Modificação de superfície dos nanocristais

Em virtude da maior disponibilidade de matéria prima, a modificação de superfície foi feita apenas para os nanocristais de algodão.

Para a modificação de superfície, os nanocristais liofilizados foram inicialmente secos em estufa a vácuo a 50°C por 48 h, a fim de se eliminar resíduos de água. A dispersão dos nanocristais foi feita em DMF com auxílio de banho de ultrassom, na proporção 1 g de nanocristal: 250 mL de DMF.

A dispersão foi mantida sob fluxo de nitrogênio por 15 min a fim de se obter uma atmosfera inerte e então foi adicionado IPTS , na concentração de 5% em massa em relação a de nanocristal. A reação foi mantida sob agitação mecânica por 8h. Decorrido esse tempo, foram adicionados o catalisador (50% em massa em relação ao IPTS) e a água (2 mols de água para cada 1mol de IPTS). Essas proporções de reagentes foram avaliadas anteriormente pelo grupo de pesquisa e consideradas adequadas para ocorrência da reação desejada.

Depois de 30 minutos decorridos da adição de água e catalisador, foi feita a secagem do produto em rotaevaporador a vácuo até obtenção do material na forma de pó. O produto assim obtido é denominado ao longo desse trabalho como nanocristal modificado.

Para remoção de produtos secundários e do IPTS que não se ligou à superfície de celulose, foi feita a extração *soxhlet* dos nanocristais em DMF a 160°C por cerca de 80 horas. Após a extração *soxhlet*, excesso de DMF foi removido por meio de secagem em estufa com corrente de ar a 50 °C por 48 horas.

III.5 Preparo de nanocompósitos de nanocristais com poli(ácido láctico)

Inicialmente, os grânulos de PLA foram submetidos à secagem a vácuo a 70°C por 6 h.

Os nanocristais de algodão foram adicionados na matriz de PLA na proporção de 1 % em massa (0,12 g de nanocristais para cada 11,88 g de PLA, diretamente inseridos na extrusora). Os nanocompósitos foram processados em uma mini-extrusora dupla rosca DSM Xplore co-rotacional a 180°C a 100 rpm,

utilizando reciclo de 1 min (tempo de residência). Os nanocristais foram alimentados diretamente com o PLA.

Os nanocompósitos foram posteriormente injetados em uma mini-injetora DSM Xplore operando com temperatura de molde de 40°C e temperatura de injeção de 180°C para obtenção de corpos de prova. O perfil de pressão durante o processo de injeção foi de 6 bar por 5 s e 8 bar por 10,7 s.

A nomenclatura utilizada para os nanocompósitos processados foi a seguinte:

PLA 1%: PLA com 1% em massa de nanocristais nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico.

PLA 1% s: PLA com 1% em massa de nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico modificados com IPTS.

PLA 1% c: *PLA com 1% em massa de nanocristais obtidos por hidrólise com HCl modificados com IPTS.*

III.6 Caracterização dos materiais

III.6.1 Microscopia ótica

As amostras para microscopia ótica foram obtidas depositando-se uma gota de suspensão aquosa do produto da hidrólise da fibra sobre uma lamínula de vidro. As imagens foram obtidas utilizando-se o microscópio Nikon Eclipse 80i em conjunto com a câmera Nikon Digital Sight DS-Fi1.

III.6.2 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

Os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, JSM-6340 (FESEM) da Jeol Ltd., operando com voltagem de aceleração de 3,0 kV.

Para a análise da superfície das fibras, essas foram fixadas sobre uma fita dupla face de carbono presa ao porta amostra. Para a análise de suspensão de fibras, amostras foram preparadas depositando-se uma gota da dispersão do

material em isopropanol em uma superfície de mica, previamente fixada sobre o porta amostra com fita dupla face de carbono. Para o estudo da seção transversal das fibras, foi feito o embutimento das fibras em resina epóxi (TED PELLA). Essas amostras foram cortadas em ultramicrotomo (LEICA) a -100°C com uma faca de diamante (DIATOME). Todas as amostras foram metalizadas com carbono e ouro em um instrumento BAL-TEC MD020.

III.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As caracterizações morfológicas das suspensões dos nanocristais foram também realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, operando com voltagem de aceleração de 80 kV e no microscópio eletrônico de transmissão Libra, operando a 120 kV.

Para estas análises, foram preparadas suspensões de nanocristais em isopropanol, que foram gotejadas sobre telas com filmes de parlódio secas a temperatura ambiente, tingidas com solução de acetato de uranila (2%) por 3 minutos. Após o coramento, as telas com as amostras foram secas com auxílio de um papel de filtro.

As amostras foram também analisadas por espectroscopia de perda de energia de elétrons (ESI-TEM) acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão CEM 902 e equipado com um filtro de energia Casting-Henry. As imagens foram adquiridas com uma camera Proscan Slow controlada pelo software Analysis 3.0.

III.6.4 Análise dimensional das fibras e nanocristais

As dimensões das fibras e dos nanocristais foram medidas por meio do software NIS Elements AR, a partir das imagens obtidas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

III.6.5 Espectroscopia no Infravermelho (ATR-IR)

Para a análise estrutural das fibras, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho por meio do equipamento ATR-IR Bomem MB B100, operando a uma resolução de 4 cm^{-1} na região entre 400 e 4000 cm^{-1} .

Para a análise dos nanocristais, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (1mg de nanocristais em 100mg de KBr).

III.6.6 Difração de raios X (XRD)

Os materiais foram analisados pela técnica de difração de raios X (Shimadzu, modelo XRD6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, no intervalo de 2θ entre 5 e 50 graus .

III.6.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As mudanças no comportamento térmico causadas pela modificação de superfície dos nanocristais foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TA 2950, no intervalo entre 25 e 700°C, sob taxa de aquecimento de 20°C/min e fluxo de argônio.

III.6.8 Ensaios mecânicos sob tração

Para avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos sob tração, foram testados corpos de prova preparados segundo a norma ASTM-D1708 no equipamento EMIC DL 200.

IV. Resultados e discussão

IV.1 Tratamento Alcalino

Lignina, celulose e hemicelulose são os principais componentes da biomassa. A quantidade dos componentes amorfos é variável com a espécie vegetal. Fibras naturais de algodão apresentam de 3 a 6% de hemicelulose e quantidade não significativa de lignina [20], enquanto fibras de curauá apresentam cerca de 10% de hemicelulose e 8% de lignina [105]. O pré tratamento alcalino com NaOH visa a retirada dos componentes amorfos da fibra [106], dada a baixa reatividade das ligações glicosídicas da celulose em condições de alcalinidade branda, enquanto que as hemiceluloses e ligninas podem sofrer hidrólise nessas condições. Dados apontam que em condições de alcalinidade branda a cinética da hidrólise da celulose é bastante lenta [6], de forma que a estrutura da celulose permanece intacta nessas condições. Entretanto, a concentração da base é um fator crítico, de maneira que concentrações altas de base, associadas ou não a altas temperaturas, podem causar transformação do polimorfo da celulose do tipo I para o polimorfo do tipo II ou mesmo o processo denominado de *peeling off*, referente à degradação alcalina dos polissacarídeos.

A Figura 17 mostra as micrografias obtidas das fibras de curauá e algodão antes e após o tratamento alcalino.

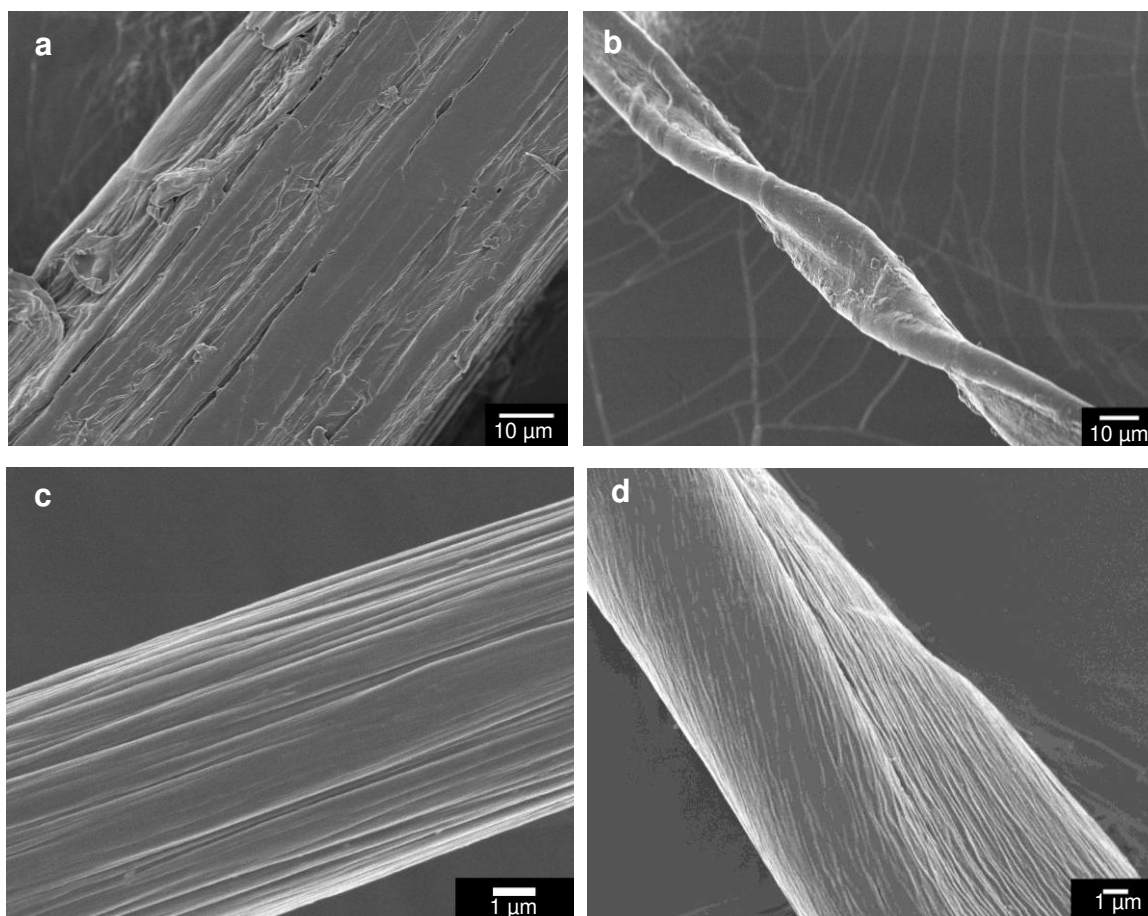


Figura 17: Micrografias de FESEM das fibras de curauá (a, c) e algodão (b, d) antes e após tratamento alcalino, respectivamente.

É possível observar que antes do tratamento alcalino as fibras apresentam uma superfície mais rugosa e menos uniforme. Essa rugosidade provavelmente deve-se à presença de resíduos amorfos de lignina e hemicelulose na fibra. É descrito na literatura [106] que íons sódio interagem com a lignina e a hemicelulose de forma a reduzir a intensidade de suas interações de hidrogênio, o que causa um aumento na solubilidade desses componentes e favorece sua eliminação no meio aquoso. A uniformidade superficial da fibra vista nas Figuras 17c e 17d, após o tratamento alcalino, sugere a remoção parcial ou completa desses resíduos. A Figura 18 apresenta micrografias de seções transversais da fibra de curauá, embutida em resina, antes e após o tratamento alcalino. Essas imagens sugerem que o tratamento com NaOH teve uma ação que se restringiu à

superfície da fibra, de forma que não são observadas mudanças significativas na estrutura interna das fibras, ou seja, na estrutura da célula vegetal, antes e após o tratamento alcalino.

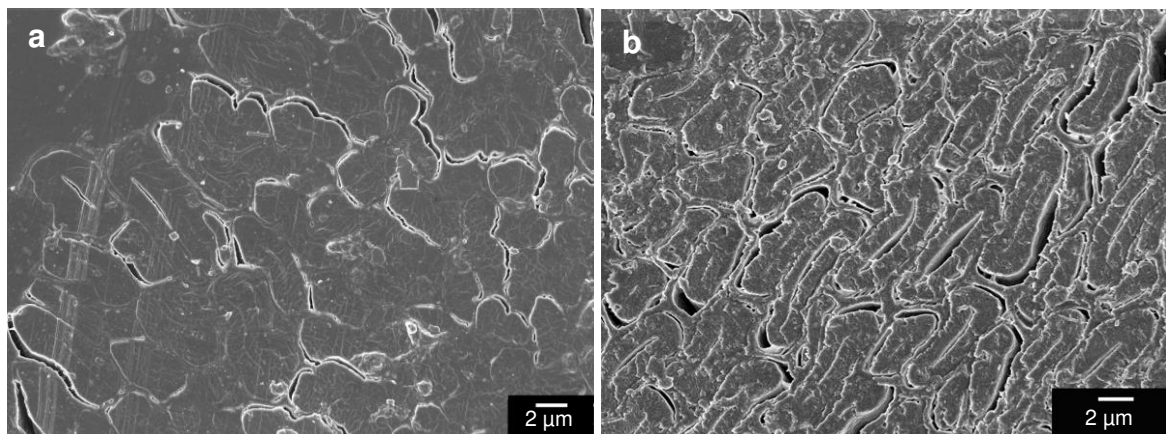


Figura 18: Micrografias de FESEM das seções transversais da fibra de curauá embutida (a) antes e (b) depois do tratamento alcalino.

A Figura 19 (a) mostra os difratogramas de raios X das fibras de curauá antes e após o tratamento alcalino. Apesar dos resultados de difração de raios X não apontarem nenhuma mudança representativa na cristalinidade do material após o tratamento alcalino, os resultados de espectroscopia no infravermelho sugerem a redução do conteúdo amorfo por meio da diminuição na intensidade relativa das bandas na região de 1730 cm^{-1} (estiramento C=O) referentes à estrutura da hemicelulose, em 1245 cm^{-1} (estiramento C-O) e 1510 cm^{-1} (estiramento C=C de aromáticos) referentes à estrutura da lignina. Os espectros de infravermelho obtidos para as fibras de curauá antes e após o tratamento alcalino estão na Figura 19 (b). A atribuição das bandas mais importantes para indicação de remoção do conteúdo amorfo estão na Tabela 3.

No caso da fibra de algodão, o difratograma de raios X não mostrou mudança significativa na cristalinidade após o tratamento alcalino, assim como o espectro de infravermelho deste material não indicou desaparecimentos ou atenuações na intensidade relativa de bandas referentes às hemiceluloses.

Possivelmente, isso ocorreu em virtude do algodão ser um material industrializado e, portanto, já submetido a processos de purificação em que a hemicelulose pode ter sido removida. Esses resultados não são apresentados.

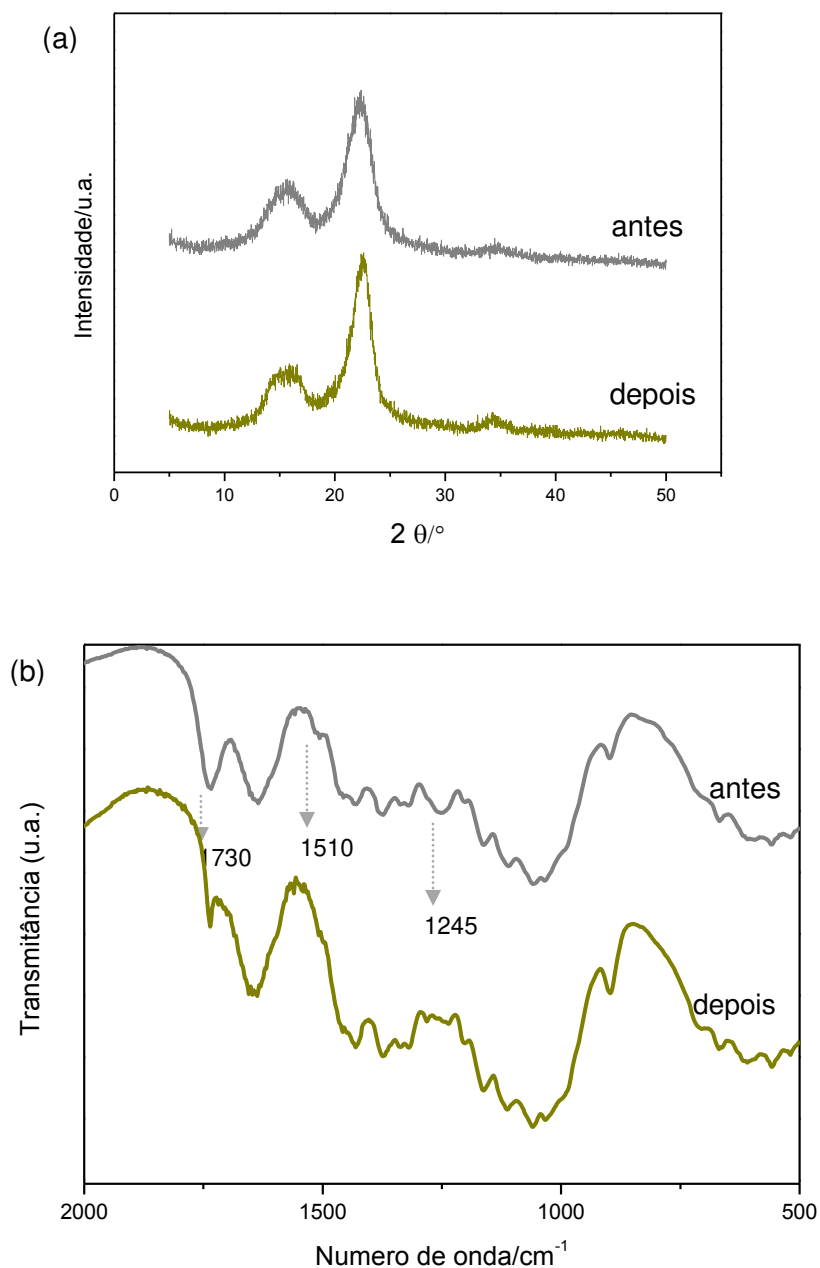


Figura 19: (a) Difrátogramas de raios X obtidos das fibras de curauá antes e depois do tratamento alcalino. (b) Espectros de infravermelho obtidos para as fibras de curauá antes e depois do tratamento alcalino.

Tabela 3: Atribuição de bandas de infravermelho das fibras de curauá após tratamento alcalino [23]

Componente	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição de banda
Hemicelulose	1730	ν C=O
Lignina	1510	ν C=C aromáticos
	1245	ν C-O fenóis

IV.2 Acompanhamento do processo de hidrólise com ácido sulfúrico na degradação da fibra de curauá

A escolha da fibra de curauá para o acompanhamento do processo de degradação foi feita considerando-se que não foram encontrados na literatura trabalhos que estudam a morfologia desta fibra no seu processo de degradação. Entre as fontes de celulose utilizadas neste trabalho, a fibra de curauá é a que apresenta mais robustez em sua forma, e assim foi considerada a mais interessante para o acompanhamento da degradação.

Após diferentes tempos de reação, o efeito da hidrólise ácida na morfologia das fibras de curauá foi acompanhado por FESEM. As imagens obtidas indicam que após um minuto de hidrólise, esta já promove um processo de fibrilação, como fica evidente na sequência das imagens apresentadas nas Figuras 20 (a) e 20 (b). Após 3 minutos de hidrólise, ocorre a separação em fibras menores de cerca de $3 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de diâmetro como observado na Figura 20 (c).

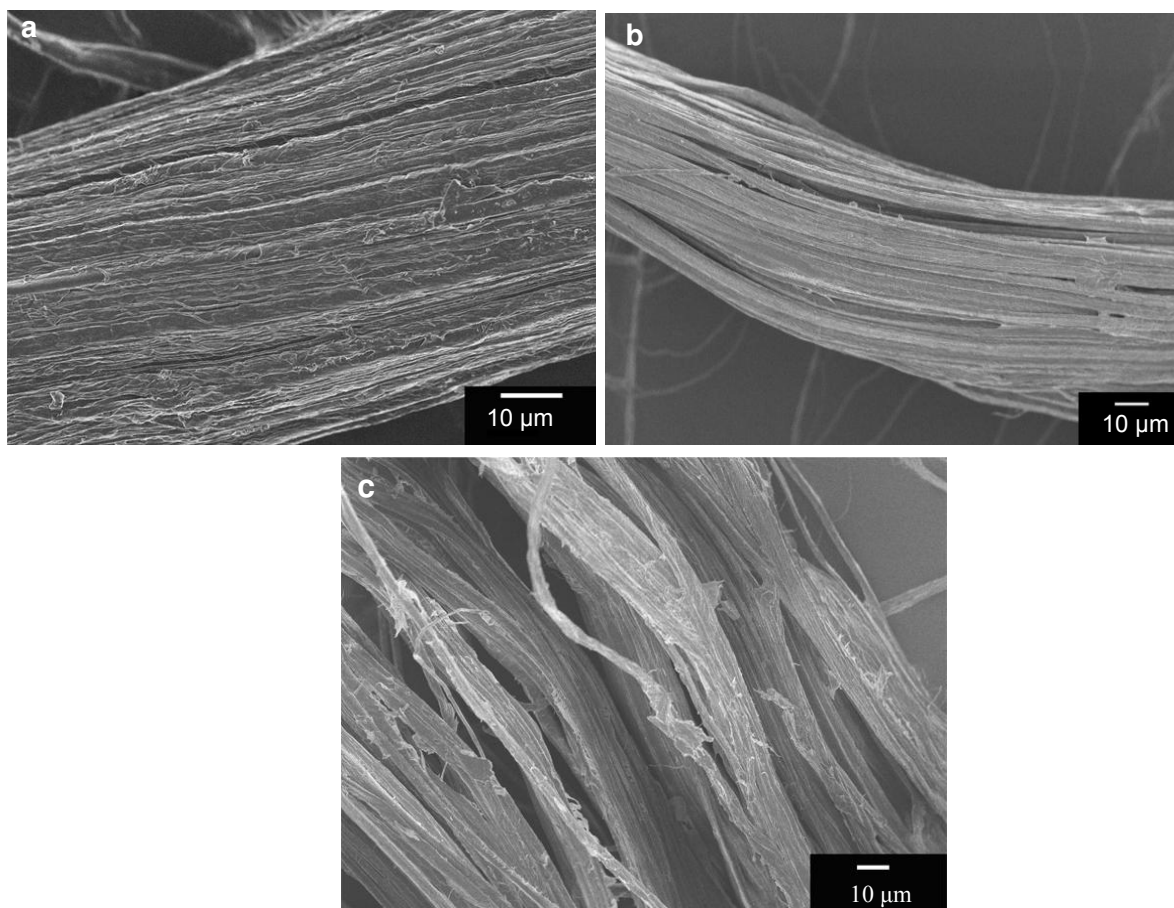


Figura 20: Micrografias de FESEM da fibra de curauá (a) antes da hidrólise, (b) após 1 min e (c) após 3 min de hidrólise.

Esse processo inicial de fibrilação do curauá foi também observado por microscopia ótica. A Figura 21 mostra as imagens obtidas para fibra após, respectivamente, 1 minuto e 3 minutos de hidrólise, em que o processo de fibrilação é bastante evidente mesmo sob baixa amplificação.

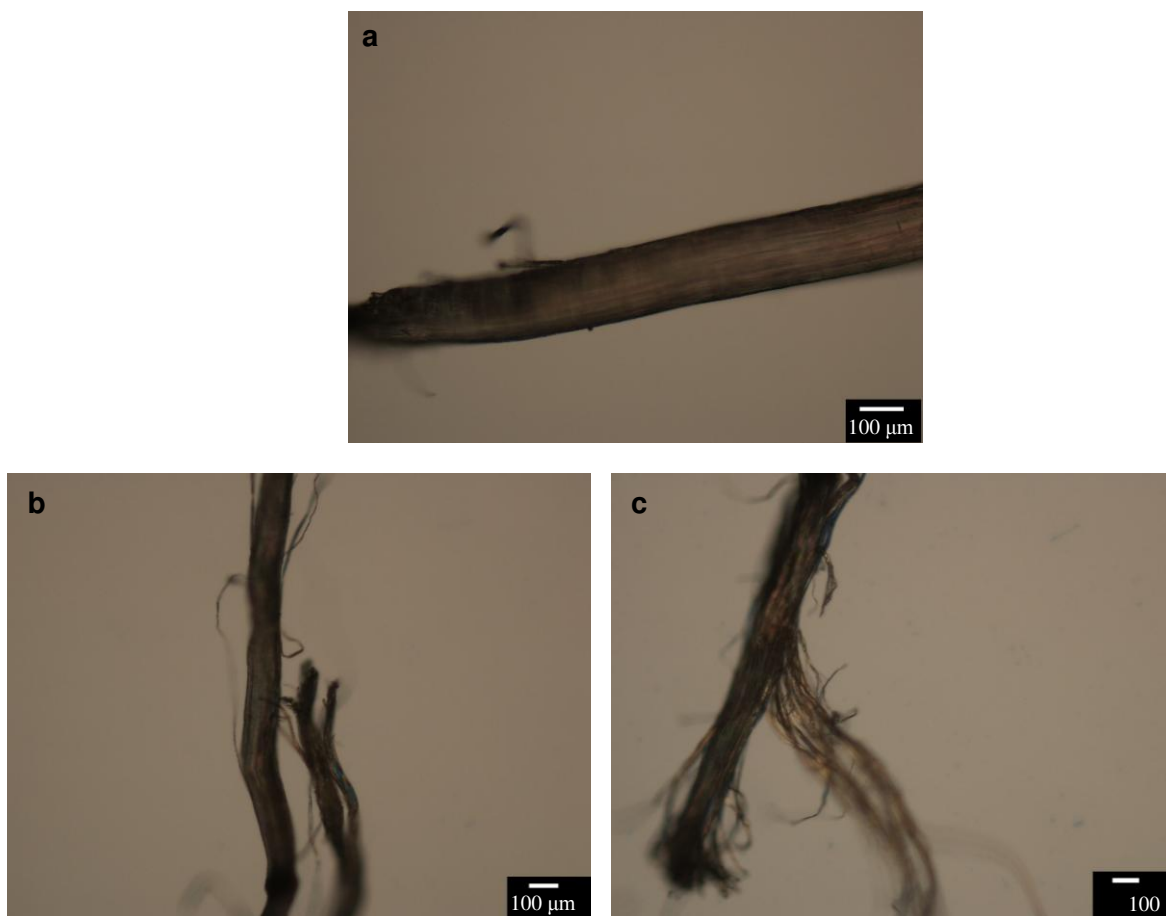


Figura 21: Imagens de microscopia ótica obtidas da fibra de curauá (a) antes da hidrólise, (b) após 1 minuto e (c) após 3 minutos de hidrólise.

A análise das seções transversais das fibras dá maiores evidências do ataque ácido na fibra. Para isso, o acompanhamento do processo de degradação foi também estudado preparando-se amostras com as fibras embutidas em resina epoxi.

Ao contrário do que foi observado para o tratamento alcalino, cuja ação na fibra pareceu se limitar à sua superfície, as imagens da Figura 22 sugerem que a hidrólise ácida promove uma degradação que avança no sentido da lamela média para a parede celular, como indicado pelas cavidades formadas na Figura 22(a) e 22(b), obtidas após de 3 e 4 minutos de hidrólise, respectivamente.

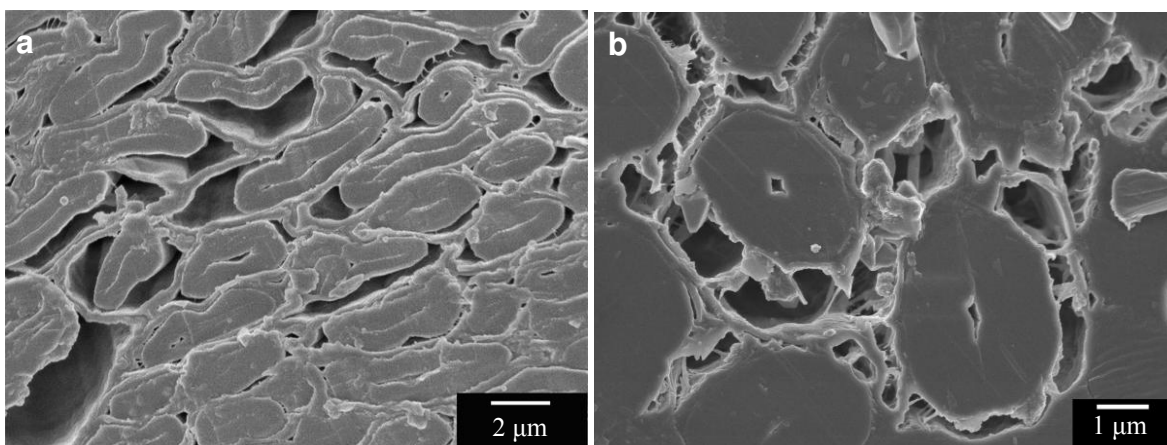


Figura 22: Micrografias de FESEM da fibra de curauá (a) após 3min e (b) 4 min de hidrólise.

A Figura 23 apresenta micrografias de diferentes regiões da fibra após 5 minutos de hidrólise. Após 5 minutos de hidrólise a degradação da fibra já se apresenta avançada, de forma que o ataque do ácido atingiu toda região interna da parede celular, causando a clivagem transversal da célula vegetal, como pode ser visto nas imagens da Figura 23 (a) e (b). Na Figura 23 (c) é possível observar os fragmentos da clivagem com extremidades puntiformes, que podem ser consideradas estruturas precursoras dos nanocristais.

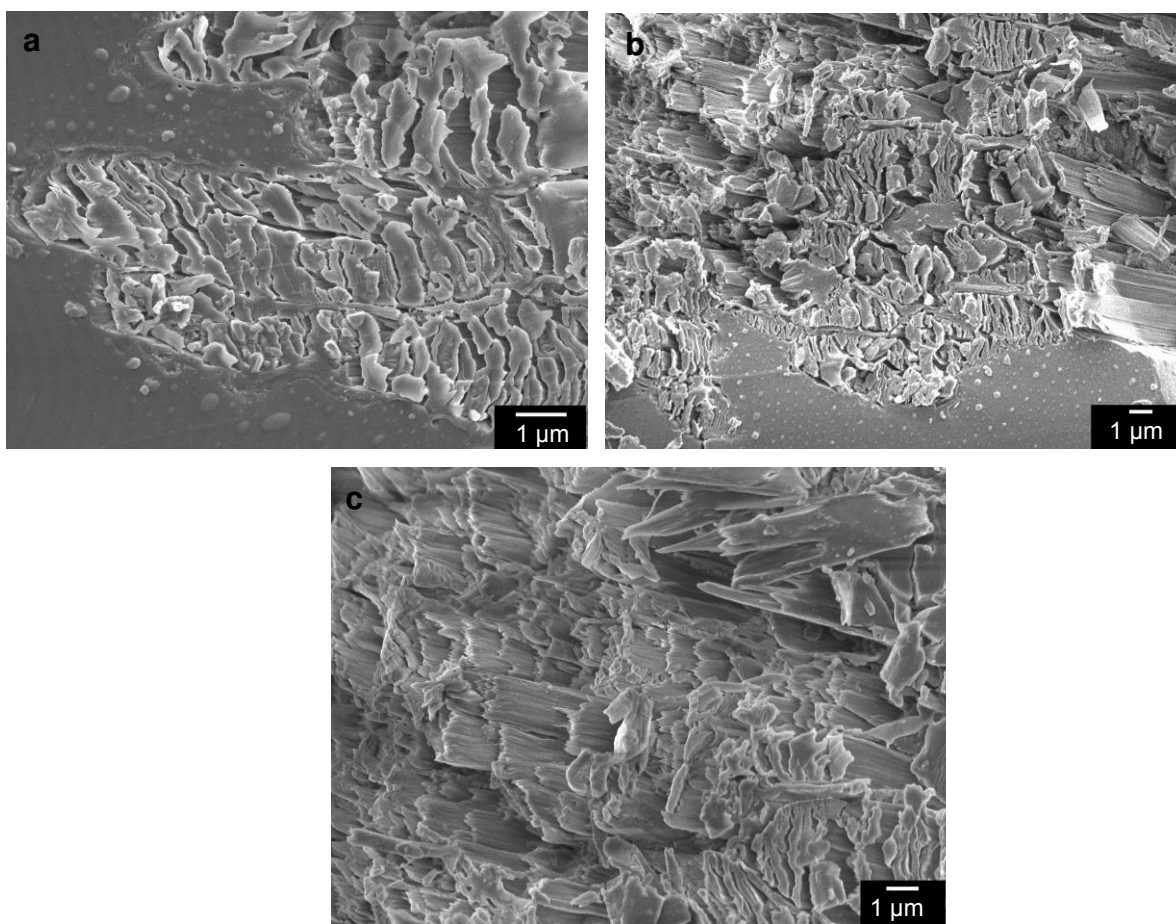


Figura 23: Micrografias obtidas por FESEM da fibra de curauá após 5 min de hidrólise.

As imagens apresentadas na Figura 24 foram obtidas de amostras provenientes da hidrólise interrompida das fibras de curauá após 10 min. A Figura 24 (a) é uma imagem obtida de microscopia ótica, em que é possível observar a existência abundante de estruturas cilíndricas com comprimento de cerca de 100 μm . Essas estruturas são, provavelmente, provenientes da clivagem transversal e produzidas no processo de separação das fibras. A imagem da Figura 24 (b) foi obtida por FESEM e permite uma melhor visualização da sua superfície, bem como da forma dessas estruturas. Na Figura 24 (c) nota-se a exposição de nanocristais de celulose bastante orientados, o que é um indício de que esses nanocristais estejam ainda presos, visto que mantêm a orientação da parede celular. Essa orientação afeta diretamente as propriedades da fibra, sendo a

mesma variável de acordo com as necessidades ambientais de cada espécie vegetal, ou seja, a orientação é variável em função da origem e da idade da fibra. Por exemplo, a presença de ângulos grandes em madeiras juvenis confere alta flexibilidade, permitindo resistência a ventos fortes [10]. Na Figura 24 (d), é possível observar os nanocristais em uma espécie de rede, desprendida da parede celular. A Figura 24 (e) mostra um aglomerado de nanocristais sem orientação preferencial. Esta imagem foi obtida de uma região distante das fibras e, portanto, corresponde a nanocristais que sedimentaram sobre o porta amostra a partir da suspensão aquosa.

Após dez minutos de hidrólise, a degradação da fibra encontra-se em uma etapa muito avançada e não mais é possível seu isolamento para o embutimento em resina.

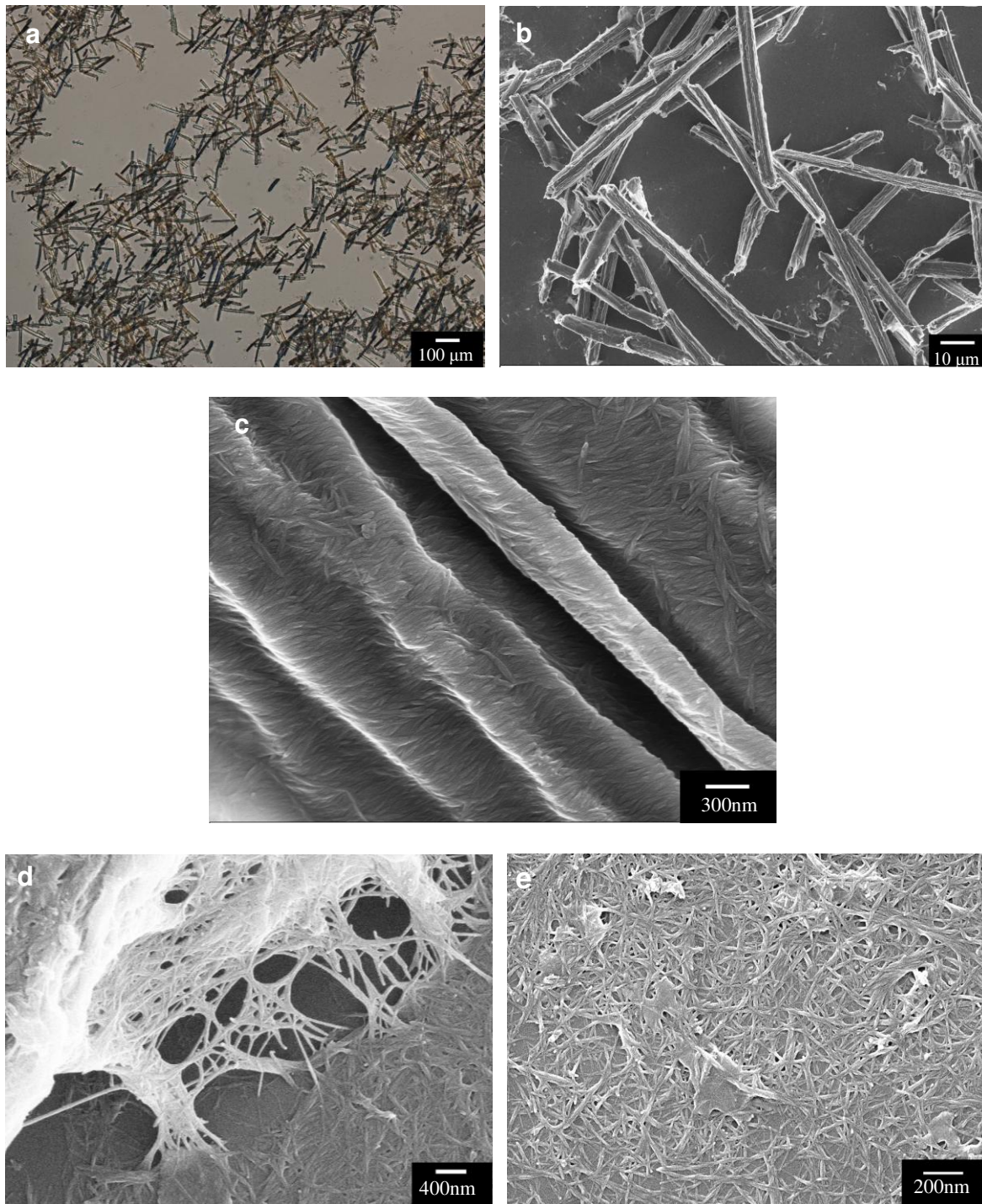


Figura 24: Fibra de curauá após 10 min de hidrólise (a) imagem obtida por microscopia ótica e (b), (c), (d) e (e) imagens obtidas por FESEM.

O acompanhamento da degradação da fibra de curauá pela hidrólise ácida permite inferir que a hidrólise dá-se inicialmente por um processo de fibrilação, induzindo a individualização das fibras. Esse processo de individualização parece permitir um maior acesso do ácido na parede da fibra, promovendo a degradação do conteúdo amorfo no sentido da lamela média às camadas mais internas da parede celular. Após cinco minutos de hidrólise a degradação é proeminente, de maneira a fragmentar toda célula vegetal, sendo já observadas algumas estruturas puntiformes provavelmente precursoras dos nanocristais. Apesar de o processo de isolamento dos nanocristais ser feito com 30 minutos de hidrólise ácida, após 10 minutos de reação foi possível observar o isolamento de aglomerados de nanocristais. Por outro lado, a imagem obtida por microscopia ótica mostra a existência de estruturas cilíndricas maiores, que apresentam cerca de 100 µm de comprimento, provavelmente com considerável quantidade de componente amorfo em sua superfície, que ainda não foi hidrolisado.

IV.3 Isolamento dos nanocristais por hidrólise com ácido sulfúrico

Neste trabalho, nanocristais de celulose foram isolados por meio de hidrólise ácida de diferentes fontes de celulose: celulose microcristalina, fibras de curauá e de algodão. A hidrólise ácida da fibra de celulose promove a quebra das ligações glicosídicas das cadeias de celulose nas regiões interfibrilares, isto é, regiões amorfas em que a reação de hidrólise é favorecida devido à maior acessibilidade das espécies. A clivagem da ligação inicia-se pela protonação do oxigênio da ligação glicosídica, segundo o mecanismo e mostrado na Figura 25. A clivagem promove a formação de hidroxilas livres, o que reflete em mudanças na superfície da celulose. Como resultado da hidrólise são obtidos os nanocristais, que são nanoestruturas cristalinas de celulose em forma de agulhas.

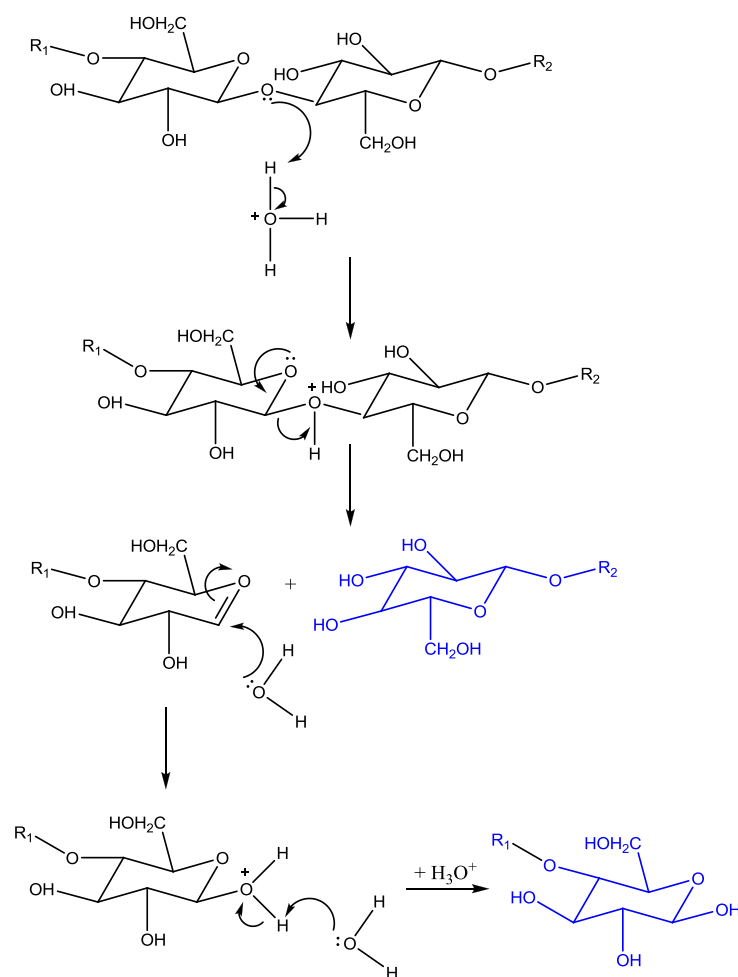


Figura 25: Mecanismo de reação de hidrólise ácida da celulose [5].

Para a obtenção dos nanocristais neste trabalho foram também testados outros ácidos tais como cítrico, malônico, metacrílico e láctico, com objetivo de tornar o processo ambientalmente menos agressivo. Entretanto, utilizando-se as mesmas condições experimentais de concentração e temperatura da hidrólise realizada com ácido sulfúrico, não foi observado o isolamento dos nanocristais. Mesmo em condições de hidrólise mais severas, utilizando-se os ácidos concentrados e temperaturas próximas de 80°C , a fibra ainda manteve-se intacta. A falta de êxito nesses resultados provavelmente está associada ao menor poder de ionização desses ácidos em relação ao ácido sulfúrico. Em razão disso, uma alternativa para se poder trabalhar com ácidos mais fracos no isolamento de nanocristais é associar a hidrólise com tratamentos mecânicos, com a finalidade

de facilitar o ataque ácido. Na tentativa de se utilizar ácidos menos agressivos ao meio ambiente, o grupo de Paul [107] isolou nanocristais por meio da ultrassonificação de alta potência da celulose microcristalina em água deionizada e em solução de ácido maleico, variando-se a concentração do ácido, temperatura e potência da ultrassonificação. Os autores obtiveram nanocristais de diâmetro médio de 21 nm em todas as condições com água deionizada, enquanto que em apenas uma das condições estudadas com ácido maleico, foi possível isolar os nanocristais. Os autores associaram a falta de êxito quando utilizou-se ácido maleico a condições inadequadas de obtenção dos nanocristais, como tempo e/ou potência de ultrassonificação insuficientes.

A Figura 26 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanocristais de algodão, MCC e curauá isolados neste trabalho.

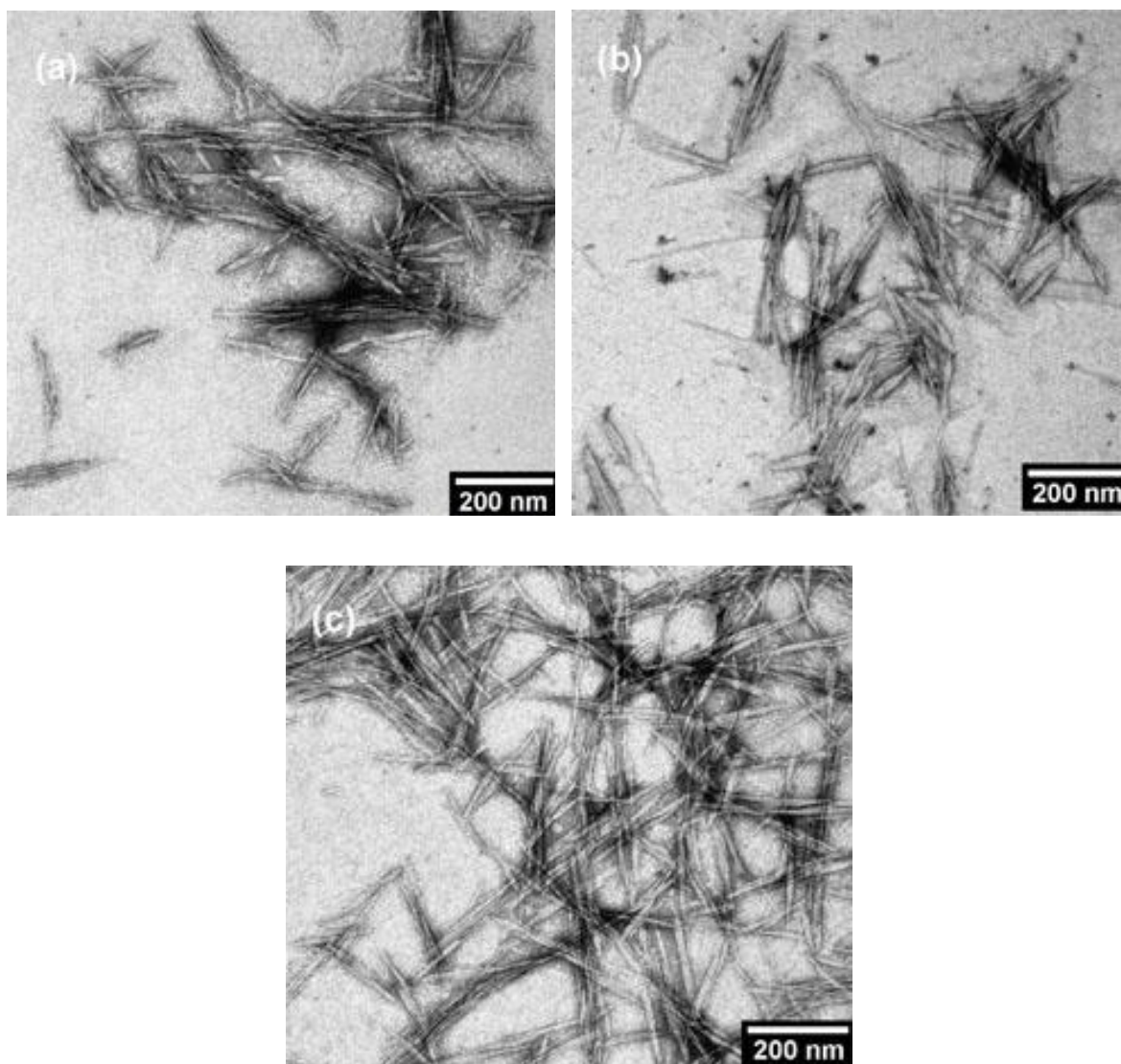


Figura 26: Micrografias dos nanocristais de celulose obtidos a partir da hidrólise ácida da (a) MCC, (b) fibras de algodão e (c) fibras de curauá.

A Tabela 4 apresenta valores de diâmetro e razão de aspecto (L/D razão entre o comprimento e o diâmetro) dos nanocristais obtidos das diferentes fontes, evidenciando a dependência das dimensões dos nanocristais com a fonte da matéria prima. Zhang e colaboradores [108] relataram que menores diâmetros das nanopartículas (celulose microfibrilada ou nanocristais) podem estar associados com maiores quantidades de hemicelulose presentes na estrutura da fibra, que limitariam a organização das cadeias de celulose. Já o comprimento do nanocristal celulósico está totalmente associado ao seu grau de polimerização,

que é dependente da origem do material de partida. A razão de aspecto é um parâmetro importante quando se considera o uso das nanopartículas na preparação dos nanocompósitos. Nesse trabalho, os nanocristais apresentaram valores médios de razão de aspecto que não são considerados diferentes estatisticamente.

Tabela 4: Dimensões de nanocristais de celulose de diferentes fontes.

Fonte de celulose	Espessura (nm)	Razão de aspecto (L/D)
MCC	10 ± 3	15 ± 7
Fibras de algodão	17 ± 4	10 ± 4
Fibras de curauá	11 ± 3	17 ± 8

Ao fim da etapa de centrifugação, além da suspensão de nanocristais, houve também a formação de um sedimento sólido. A análise morfológica desse sólido foi feita por FESEM. As imagens da Figura 27 mostram a presença de estruturas de celulose com extremidades puntiformes, representando porções de celulose que não foram totalmente rompidas com a hidrólise ácida que, podem ser consideradas estruturas precursoras dos nanocristais. É importante ressaltar que imagens feitas por TEM de diversas amostras mostraram que os nanocristais são predominantes nesse sedimento, de forma a se concluir que as estruturas precursoras apresentadas na Figura 27 estavam presentes em quantidade consideravelmente menor em comparação aos nanocristais.

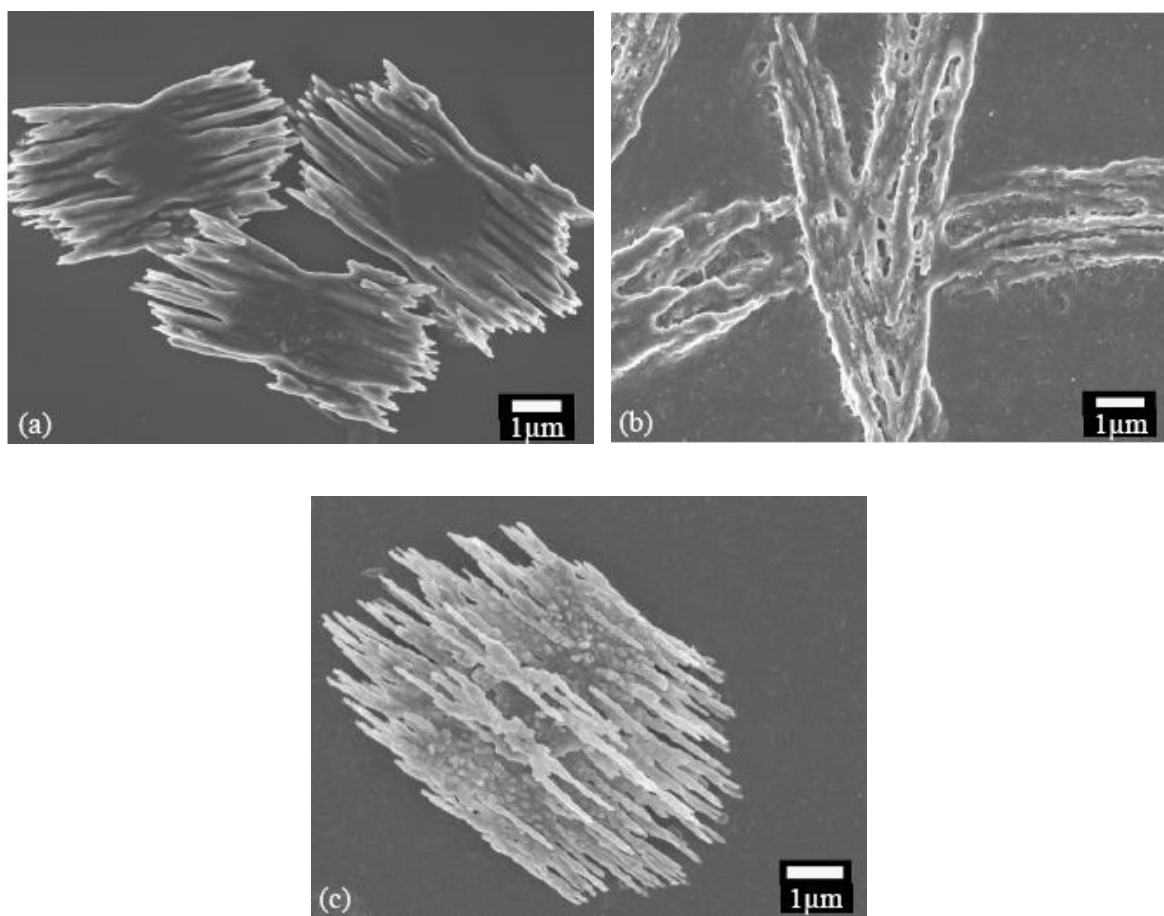


Figura 27: Micrografias de FESEM obtidas a partir dos precipitados formados durante a hidrólise ácida de (a) MCC, (b) fibras de algodão, (c) fibras de curauá.

A Figura 28 mostra uma representação esquemática das várias etapas do processo de degradação da fibra durante a hidrólise, até o isolamento dos nanocristais.

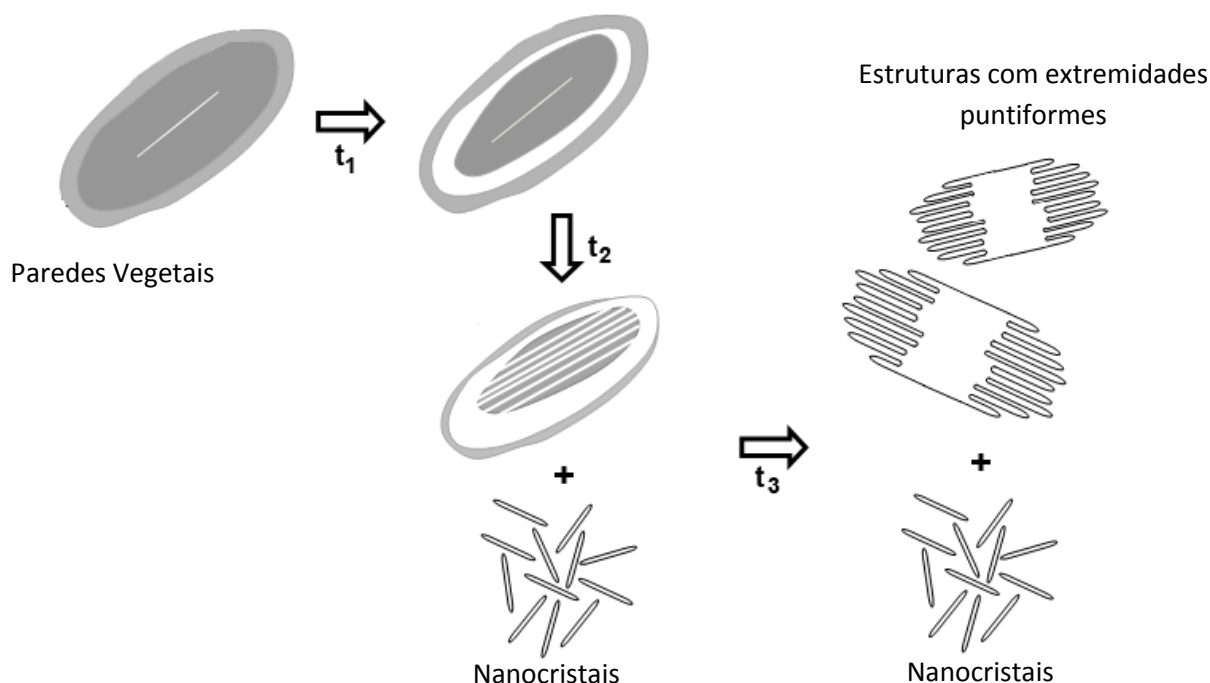


Figura 28: Representação esquemática do processo de degradação da fibra durante hidrólise ácida, em diferentes tempos: t_1 , t_2 e t_3 .

Foi calculado o rendimento do processo em relação à quantidade de nanocristais obtidos, sendo considerada a relação entre a massa da fonte de celulose antes da hidrólise e a massa do material obtido após a liofilização. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Poucos trabalhos na literatura apontam valores de rendimento. Bondeson e colaboradores [51] relataram o valor de 30% para isolamento de nanocristais de MCC por meio da hidrólise com H_2SO_4 , no entanto, não revelaram como foi feita a determinação, de forma a não ficar claro se foi considerado o sólido formado após o processo de centrifugação ou se foram considerados apenas os nanocristais em suspensão. Neste trabalho, foi observado que, coletando-se a suspensão formada e repetindo-se o processo de centrifugação, todo material precipitado era suspenso após cerca de 7 ciclos de centrifugação. Este resultado evidencia que o material precipitado era formado majoritariamente por nanocristais. Desta forma, foi considerada a massa do precipitado formado durante a centrifugação para o cálculo dos valores apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Rendimento obtido no isolamento dos nanocristais.

Fonte de celulose	Rendimento (%)
MCC	68
Fibras de algodão	71
Fibras de curauá	65

Os nanocristais foram caracterizados também por espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) e o resultado está presente na Figura 29. A celulose natural apresenta bandas características em 3340 cm^{-1} (estiramento do grupo O-H), em 2893 cm^{-1} (estiramento do grupo C-H) e em 1107 e 1160 cm^{-1} (estiramento do grupo C-O-C referente à estrutura do sacarídeo). A Tabela 6 apresenta a atribuição das principais bandas de absorção da celulose [109].

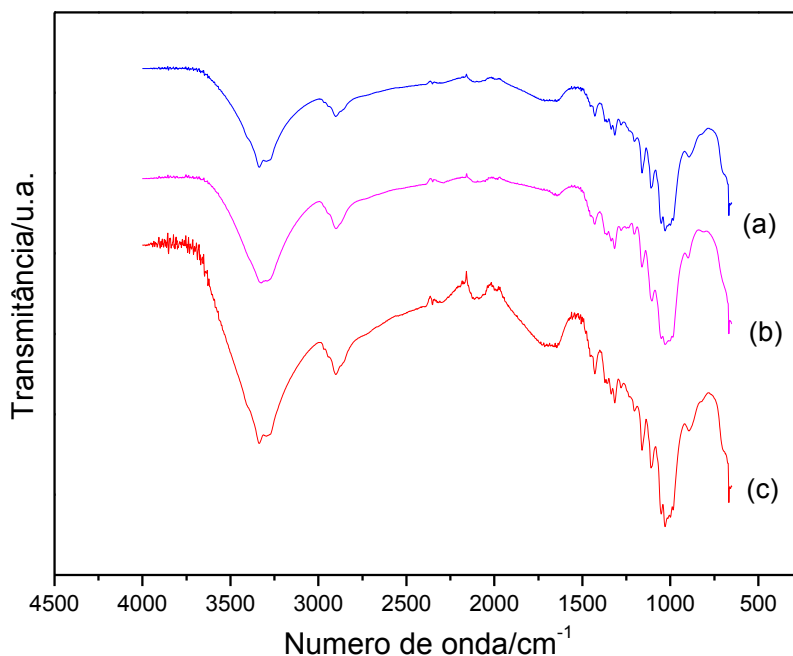


Figura 29: Espectros na região do infravermelho obtidos para nanocristais de (a) algodão, (b) MCC e (c) curauá.

Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção de infravermelho características da celulose [106]

Componente	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição de banda
Celulose	3340	ν O-H
	2895	ν C-H
	1107, 1160	ν C-O-C

Ao se observar a Figura 29, é possível notar que as fibras de curauá apresentam maior intensidade de absorção em toda faixa estudada. A diferença entre as intensidades das bandas dos espectros pode estar associada a variações de espessura das amostras. Sendo assim, é possível considerar que não existem diferenças significativas entre os espectros obtidos para os nanocristais de diferentes fontes. Sabendo-se que as fontes de celulose utilizadas apresentavam composições distintas, esse resultado sugere a remoção dos componentes não celulósicos durante o tratamento alcalino e a hidrólise ácida.

Como já discutido, a celulose pode apresentar quatro polimorfos, celulose I, II, III e IV, que podem ser caracterizados por difração de raios X. Os picos em aproximadamente 15 °, 23 ° e 35 ° são característicos de celulose I [110]. A Figura 30 (a) apresenta os difratogramas obtidos para os materiais antes do processo de hidrólise e a Figura 30 (b) mostra os difratogramas para seus respectivos nanocristais. A maior intensidade dos picos apresentados nos difratogramas dos nanocristais sugere um aumento na cristalinidade, o que pôde ser observado para os nanocristais provenientes do algodão. No difratograma dos nanocristais de algodão, nota-se a existência de um pico duplo ao redor de 15 °. É descrito na literatura [111] que a presença de lignina e hemicelulose causa a fusão destes dois picos, de forma que a existência dos dois picos é uma indicação de alto conteúdo celulósico do material. Isto já era esperado para o algodão, dado que é estimado que o algodão comercial contenha cerca de 97% de celulose [85, 112].

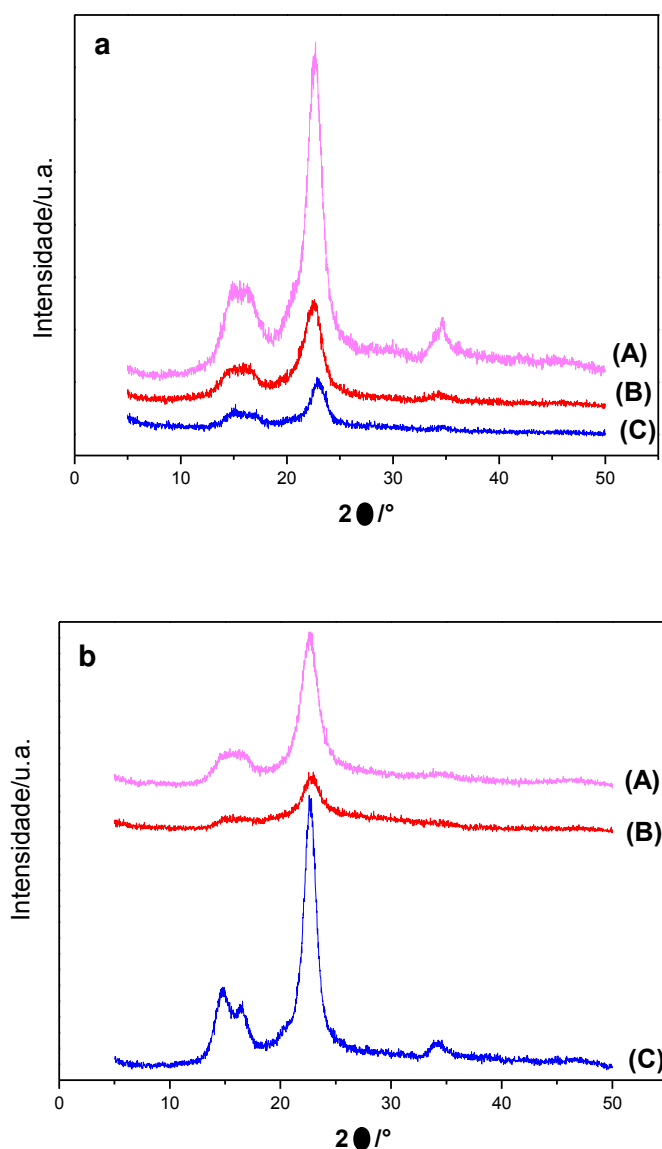


Figura 30: (a) Difratogramas de raios X dos materiais antes da hidrólise: (A) MCC, (B) fibra de curauá e (C) fibra de algodão e (b) difratogramas de raios X dos nanocristais de (A) MCC, (B) curauá e (C) algodão.

O índice de cristalinidade da celulose tem sido usado há décadas para avaliar mudanças na estrutura da celulose causadas por tratamentos biológicos e físico-químicos. Devido à correlação esperada entre as propriedades mecânicas e a cristalinidade dos materiais celulósicos, é importante utilizar métodos confiáveis para se estimar a cristalinidade da celulose. Foi relatado que o índice de cristalinidade pode variar consideravelmente dependendo do método de análise.

Thygesen e colaboradores [113] mostraram que, a depender do método escolhido, o índice de cristalinidade para a MCC pode variar em mais de 50%. Alguns trabalhos da literatura indicam que o método mais frequentemente utilizado para estimar o índice de cristalinidade relaciona a intensidade de diferentes regiões do difratograma, uma relacionada ao pico em $2\theta \sim 22^\circ$, referente ao conteúdo cristalino ($I_{\text{cristalino}}$), e uma região de mínimo em $2\theta \sim 18^\circ$, relacionada com conteúdo amorfo (I_{amorfo}) [62, 112, 114, 115]. A equação 1 mostra a relação matemática para o cálculo do índice de cristalinidade (I_c). A aplicação dessa equação infere que o material amorfo apresente a mesma intensidade de espalhamento nessas duas regiões e que a celulose cristalina não contribua para a intensidade em $2\theta \sim 18^\circ$.

$$I_c = (I_{\text{cristalino}} - I_{\text{amorfo}}) / I_{\text{cristalino}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

A Tabela 7 apresenta os valores de índice de cristalinidade para os materiais antes da hidrólise e após o isolamento dos nanocristais, obtidos a partir da Equação 1. Ainda que os difratogramas obtidos para os nanocristais de curauá (Figura 30) não sugiram aumento da intensidade dos picos em relação ao material de partida, o cálculo do seu índice de cristalinidade mostra que os nanocristais são um pouco mais cristalinos. Vale ressaltar que em relação ao curauá, os valores de índice de cristalinidade obtidos neste trabalho estão um pouco acima daqueles reportados na literatura, que relatam valores de I_c próximos de 65% para a fibra e de 70% para os nanocristais [85, 89]. A diferença entre os valores de I_c pode estar relacionada a diferenças nos processos, tanto de tratamento prévio da fibra quanto no isolamento dos nanocristais, bem como a desvios provenientes do método de cálculo do índice de cristalinidade [116]. Os valores de índice de cristalinidade encontrados para o algodão e a MCC antes e depois da hidrólise estão coerentes com os valores descritos na literatura, que também apresentam valores de I_c superiores a 80% [112, 116].

As imagens obtidas durante o processo de hidrólise ilustram uma intensa modificação da morfologia da fibra até o isolamento dos nanocristais. Entretanto, a

diferença entre os valores de índice de cristalinidade calculados para o material de partida e para os nanocristais isolados é pequena, como pode ser visto na Tabela 7. Zhao e colaboradores [7] acompanharam por FESEM a mudança na morfologia da fibra de algodão durante seu processo de degradação. Esse grupo concluiu que os nanocristais de celulose formados não são microfibrilas isoladas, mas sim um aglomerado delas, o que foi evidenciado pela baixa variação na cristalinidade do material avaliada por RMN e DRX, após diferentes estágios de degradação. Dessa forma, apesar da nítida mudança na morfologia da fibra durante o processo de hidrólise, a celulose amorfa contida dentro dos aglomerados de microfibrilas não é totalmente hidrolisada, o que suporta a pequena variação encontrada para o índice de cristalinidade.

Tabela 7: Valores de índice de cristalinidade calculados para a MCC e as fibras de algodão e curauá antes da hidrólise e os nanocristais correspondentes.

Fonte de celulose	I_C (%)	
	antes da hidrólise	nanocristais
MCC	88	90
Fibras de algodão	82	92
Fibras de curauá	83	85

Durante o processo de liofilização, os nanocristais se aglomeram em estruturas estabilizadas por interações de hidrogênio. Foi reportado na literatura a influência do método de secagem no índice de cristalinidade dos nanocristais. No trabalho de Martins e colaboradores [112] foram avaliados três métodos de secagem: *spray dry*, forno com circulação de ar e forno comum. Os resultados mostraram que apenas a secagem em forno comum afeta o índice de cristalinidade dos nanocristais, reduzido em cerca de 10%. Ainda, o método de secagem por *spray dry* foi aquele que gerou nanocristais com melhor estabilidade térmica.

Nesse trabalho, os nanocristais foram secos por liofilização, que permite uma melhor manutenção da estrutura do material. A Figura 31 mostra os nanocristais após o processo de liofilização e indica que os mesmos encontram-se densamente aglomerados em razão da existência de fortes interações de hidrogênio.

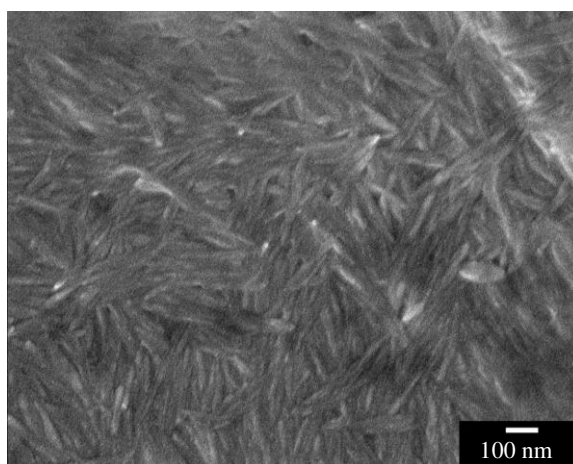


Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura de nanocristais de algodão liofilizado.

IV.4 Tratamento superficial do nanocristais de algodão

Apesar das vantagens apresentadas pelo uso de nanocristais de celulose no desenvolvimento de nanocompósitos, esses nanocristais, como qualquer outro material celulósico, têm baixa afinidade com matrizes poliméricas não polares. Essa falta de compatibilidade pode gerar problemas durante o processamento do compósito. Por exemplo, ligações de hidrogênio podem ser formadas causando aglomeração dos nanocristais, o que impede a dispersão dos mesmos em matrizes hidrofóbicas. Também, a falta de compatibilidade acarreta em uma fraca adesão superficial. Como resultado, há uma redução na transferência de tensão entre a matriz e a carga, comprometendo as propriedades mecânicas dos materiais.

Com o objetivo de reduzir o caráter hidrofílico da superfície dos nanocristais, foi conduzida modificação de superfície de nanocristais de algodão com 3-

isocianatopropiltrietoxissilano (IPTS). A escolha do algodão como fonte para os nanocristais submetidos à modificação de superfície foi devido à sua maior disponibilidade de matéria prima, em comparação ao curauá ou MCC.

O grupo isocianato é bastante reativo com hidroxilas livres, de forma que é esperado que a modificação de superfície dos nanocristais de celulose com IPTS apresente boas taxas de reatividade. Também, as ligações uretânicas formadas apresentam estabilidade química frente à umidade, representando uma proteção para os nanocompósito a degradações causadas pela umidade

A reação esperada para modificação está ilustrada esquematicamente na Figura 32.

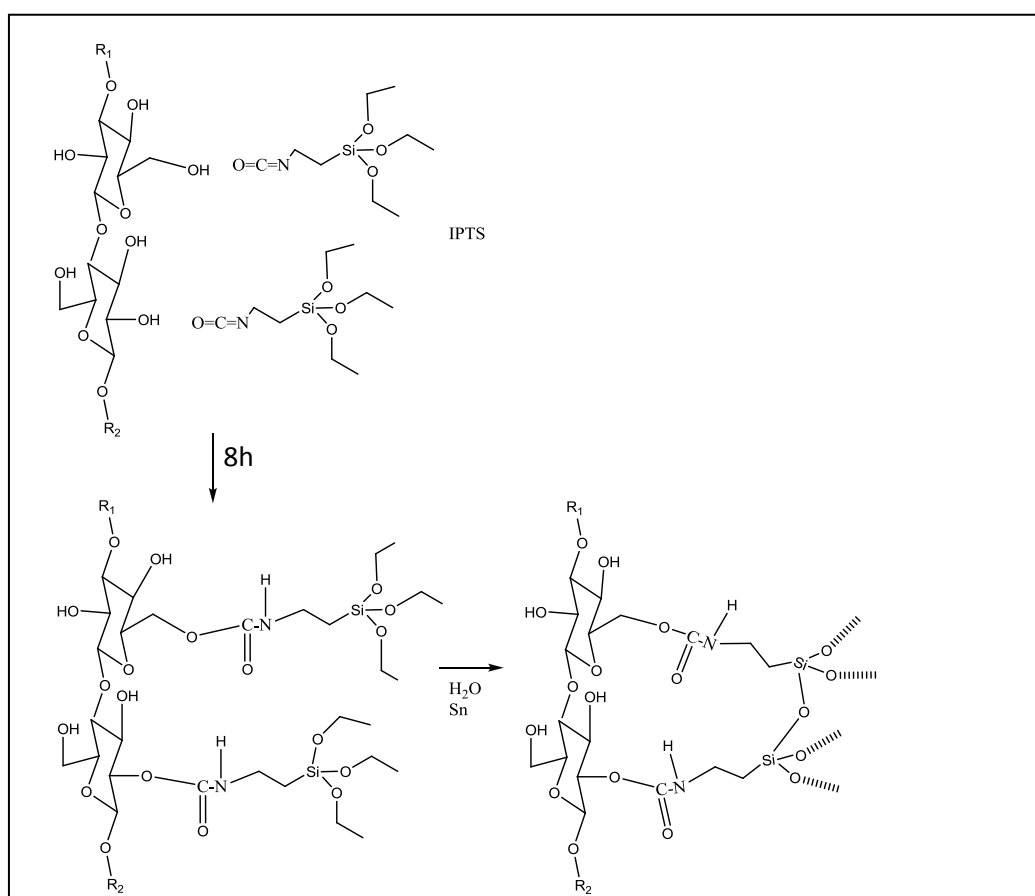


Figura 32: Esquema proposto para a reação de modificação de superfície do nanocristal de celulose com IPTS.

A ligação do tipo Si-O-C não é muito estável à umidade. Assim, depois da reação do IPTS com a superfície da celulose, a adição de água promove hidrólise

dos grupos alcoxi, formando-se silanóis. Esses silanóis sofrem autocondensação, levando à formação de ligações do tipo Si-O-Si. A etapa de condensação é lenta, de maneira que a adição do catalisador é feita com a finalidade de acelerá-la. O mecanismo de ação do catalisador não é ainda bem estabelecido. Uma das propostas sugere que a água dê início à hidrólise do carboxilato catalítico que é atacado pelo siloxano, seguido da regeneração do catalisador, como apresentado na Figura 33.

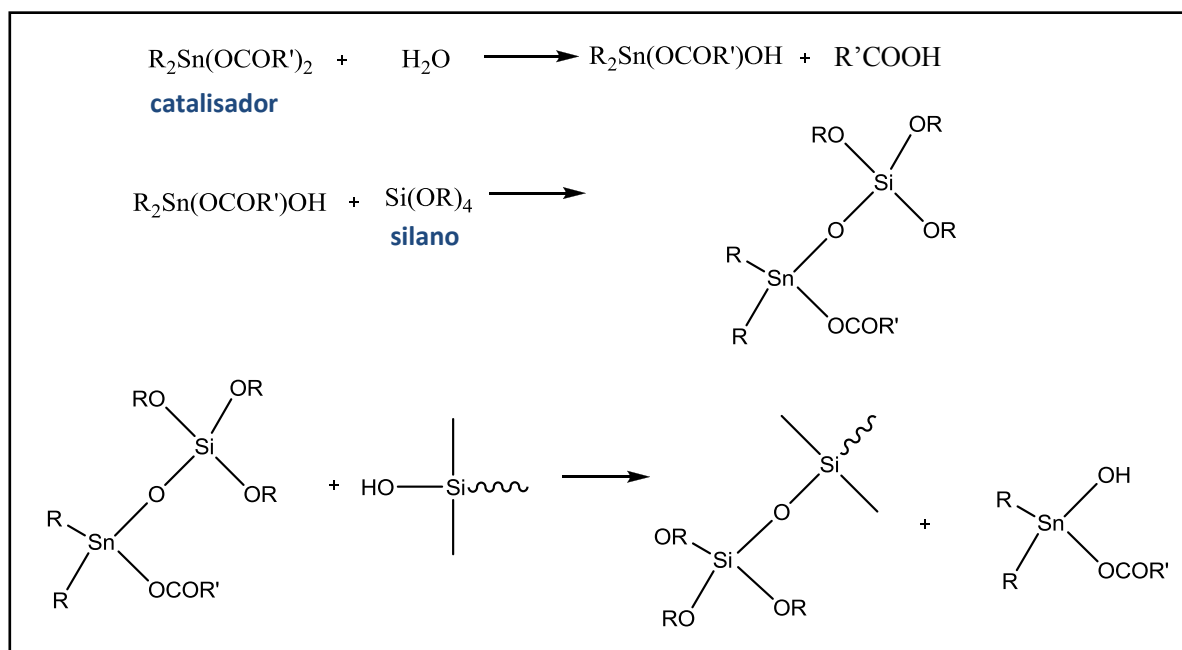


Figura 33: Esquema simplificado da proposta de ação do catalisador de estanho na etapa de condensação da modificação de superfície [56].

A etapa de condensação é importante também em razão de que é nessa etapa que é formada uma espécie de rede oligomérica de polissilsesquioxano, cercando a superfície dos nanocristais.

O produto obtido da modificação de superfície dos nanocristais foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho. Na Figura 34 (a), no espectro obtido para os nanocristais modificados, nota-se o desaparecimento da banda na região de 2270 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo cianato (estiramento

do grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$). O espectro obtido para os nanocristais modificados apresenta também uma redução na intensidade relativa da banda na região de absorção da hidroxila em aproximadamente 3400 cm^{-1} , o que sugere uma diminuição da quantidade de hidroxilas presentes no material, provavelmente devido à reação das hidroxilas da celulose com o IPTS. Comparando-se os espectros obtidos para o IPTS e para os nanocristais modificados, é possível observar um aumento na intensidade relativa da banda em 1100 cm^{-1} , que pode estar relacionado com o estiramento do grupo Si-O-Si , o que indicaria o sucesso da etapa de condensação, ou seja, a formação da rede de polissilsesquioxano. Entretanto, a banda em 1100 cm^{-1} pode estar também relacionada ao estiramento assimétrico do grupo Si-O-C , bem como ao estiramento do grupo C-O-C presente na celulose [117]. Dessa forma, tem-se que os resultados de infravermelho não são conclusivos quanto ao sucesso da reação esperada entre o IPTS e os nanocristais de celulose. Além disso, espectro de infravermelho obtido não mostrou nenhuma banda referente à formação da ligação uretana no nanocristal modificado, ou seja, uma banda na região de absorção da carbonila ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), como também na região de absorção de NH de amida ($\sim 3450\text{ cm}^{-1}$). Siqueira e colaboradores [56] investigaram a modificação de materiais celulósicos com isocianatos e concluíram que, apesar da técnica de infravermelho oferecer indícios da ocorrência da modificação de superfície, esta não é determinante para a confirmação de modificação de superfície. Assim, os autores utilizaram a técnica de XPS para confirmar a reação de modificação. As principais atribuições de bandas encontram-se na tabela 8.

Tabela 8: Atribuição das bandas características do IPTS e nanocristal modificado

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição de banda
2270	$\nu\text{ O}=\text{C}=\text{N}$
	$\nu\text{ Si-O-Si}$
1100	$\nu\text{ Si-O-C}$
	$\nu\text{ C-O-C}$

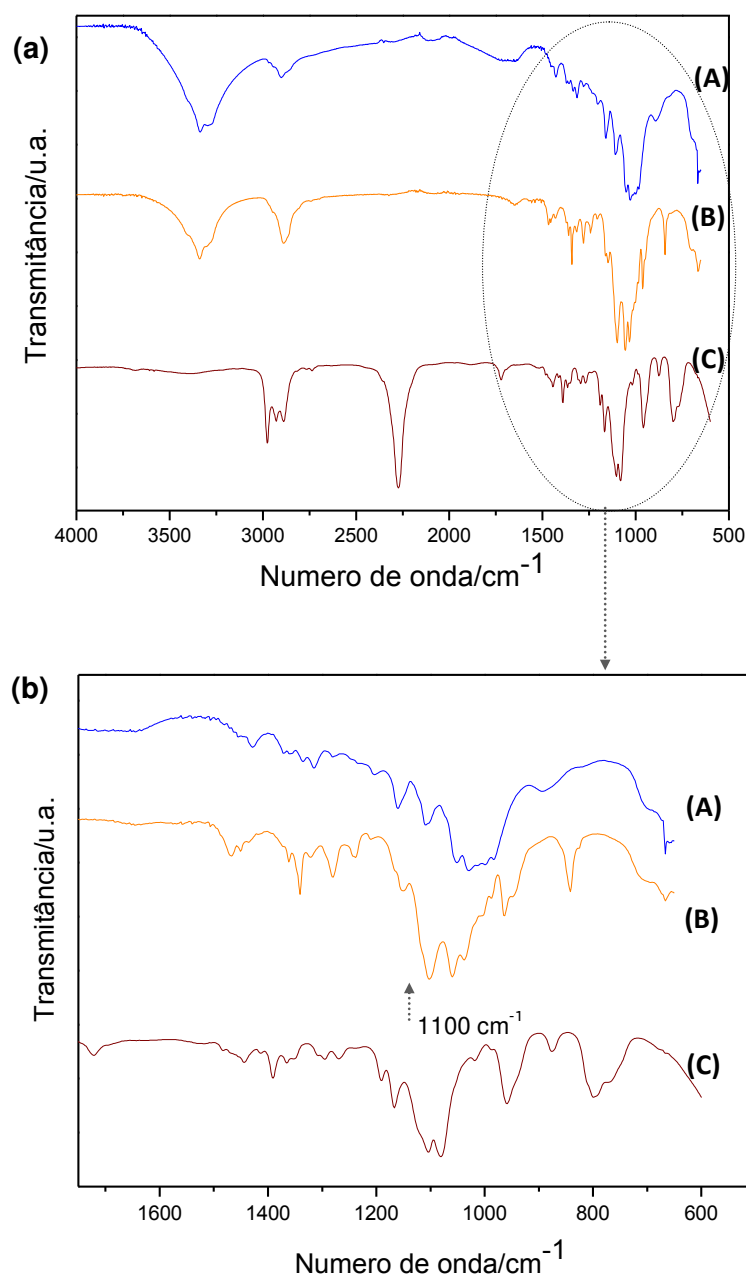


Figura 34: Espectros de infravermelho obtidos para (A) nanocristais de algodão, (B) nanocristais de algodão modificados com IPTS e (C) IPTS: (a) espectro completo e (b) ampliação da região entre 1750 a 600 cm^{-1} .

Os nanocristais modificados foram também analisados por DRX e os difratogramas obtidos sugerem diminuição de cristalinidade, indicada pela redução na intensidade dos picos. A modificação de superfície foi conduzida em DMF, um

solvente no qual a celulose apresenta dispersão estável. Outros trabalhos também reportam a diminuição de cristalinidade dos nanocristais de celulose após modificação superficial [47, 50]. A modificação de superfície causou uma perda de cristalinidade de cerca de 14%, calculada segundo a equação 1. Assim, pode-se propor que ocorra um efeito de intumescimento da celulose causado pelo DMF, de forma que a reação de modificação possa ter atingido também regiões internas dos nanocristais, causando a redução na cristalinidade. Os difratogramas dos nanocristais antes e após a modificação encontram-se na Figura 35.

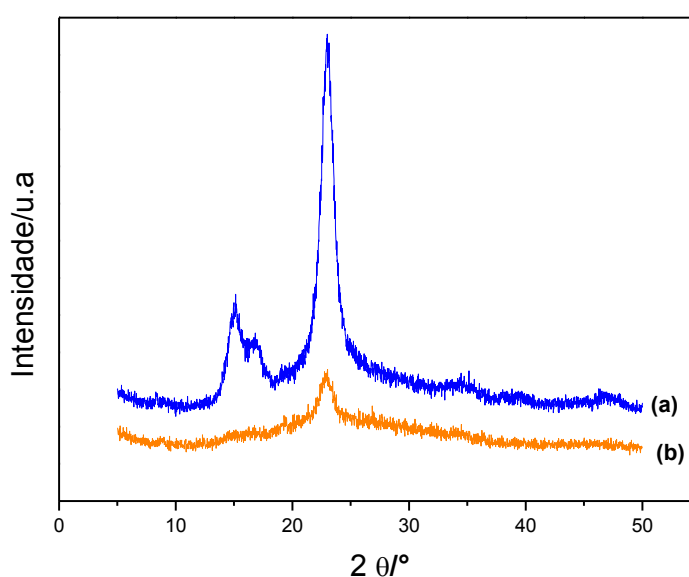


Figura 35: Difratogramas de raios X de (a) nanocristais de algodão e (b) nanocristais de algodão após modificação com IPTS.

Os nanocristais sem coramento modificados foram analisados por TEM e os resultados apontam que a modificação com IPTS não acarretou mudança na morfologia dos nanocristais, como pode ser observado na Figura 36. Regiões mais escuras na Figura 36 sugerem regiões mais ricas em polissilsesquioxano associados aos nanocristais de celulose.

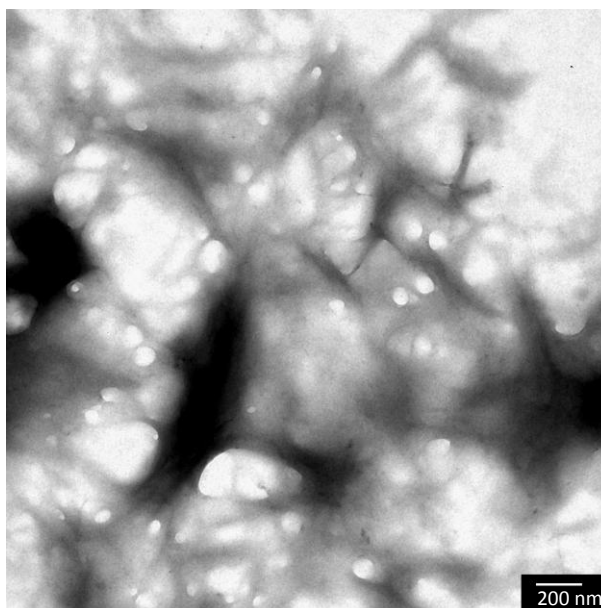


Figura 36: Micrografia obtida por TEM dos nanocristais de algodão obtidos por hidrólise com H_2SO_4 modificados com IPTS, imagem obtida sem coramento.

A análise termogravimétrica dos nanocristais é apresentada na Figura 37. A fibra de algodão não hidrolisada praticamente não apresenta nenhuma perda de massa em temperaturas inferiores a 300°C . Perdas de massa em temperaturas inferiores a 100°C devem-se à perda de água. Entre 300°C e 360°C a perda de massa acontece de forma bastante intensa, seguida de pequenas perdas até 800°C [118]. Sabe-se que a hidrólise com ácido sulfúrico influencia negativamente a estabilidade térmica dos nanocristais, de forma a diminuir consideravelmente a temperatura em que se inicia a perda de massa. Enquanto que o processo de pirólise da celulose ocorre praticamente em apenas uma etapa (entre 300 e 360°C), os materiais celulósicos obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico apresentam mais etapas de degradação, o que se deve à influência dos grupos sulfato nesses processos. Os resultados da análise termogravimétrica mostram que a perda de massa inicia-se em 239°C para os nanocristais sem modificação superficial. Já para os nanocristais modificados, ocorre uma perda inicial de massa em torno de 177°C .

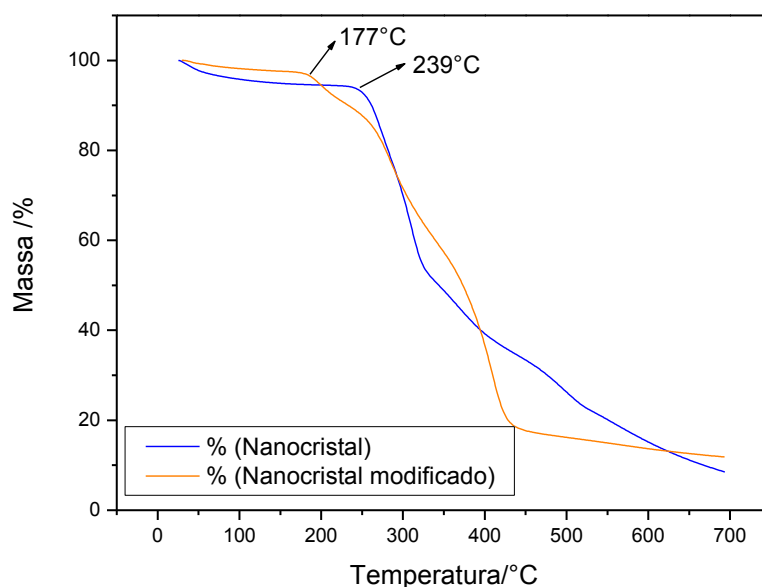


Figura 37: Análise termogravimétrica dos nanocristais de algodão antes e após modificação com IPTS.

Na literatura é discutido que a modificação de superfície de materiais celulósicos pode gerar produtos com propriedades térmicas indesejadas [71,119], o que pode estar associado a variações na cristalinidade sofridas pelo material durante a modificação, bem como a novos mecanismos de degradação devido às novas interações e/ou ligações formadas. Como já mencionado, os nanocristais obtidos a partir da hidrólise com ácido sulfúrico apresentam grupos sulfato em sua superfície, responsáveis por gerar suspensões estáveis em água, mas também pela redução na estabilidade térmica dos nanocristais. Ainda que não haja relatos na literatura sobre esse aspecto, os resultados obtidos neste trabalho indicam que os grupos sulfato na superfície da celulose tenham influenciado na ocorrência de modificação de superfície, de modo a gerar nanocristais termicamente menos estáveis do que os nanocristais sem modificação. Essa possibilidade tem alguma consistência, dado que os grupos sulfato na superfície da celulose substituem as hidroxilas, diminuindo o número de hidroxilas superficiais susceptíveis à reação com o IPTS, ou mesmo dificultando o acesso do IPTS às hidroxilas vizinhas por impedimento estérico.

Com o objetivo de verificar a influência dos íons sulfato na reação de modificação de superfície dos nanocristais, foi conduzida a modificação de superfície de nanocristais de algodão obtidos por hidrólise com ácido clorídrico. Os nanocristais de algodão isolados por hidrólise com HCl apresentaram as seguintes dimensões: 10 ± 2 nm de diâmetro, 166 ± 22 nm de comprimento e 17 ± 4 de razão de aspecto de, valores um pouco maiores do que aqueles apresentados pelos nanocristais obtidos por hidrólise com H_2SO_4 (Tabela 4).

Os nanocristais obtidos por hidrólise com HCl foram submetidos à modificação de superfície com IPTS e a imagem obtida por TEM desses nanocristais revela morfologia e dimensões semelhantes àsquelas apresentadas pelos nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico, como pode ser observado na Figura 38.

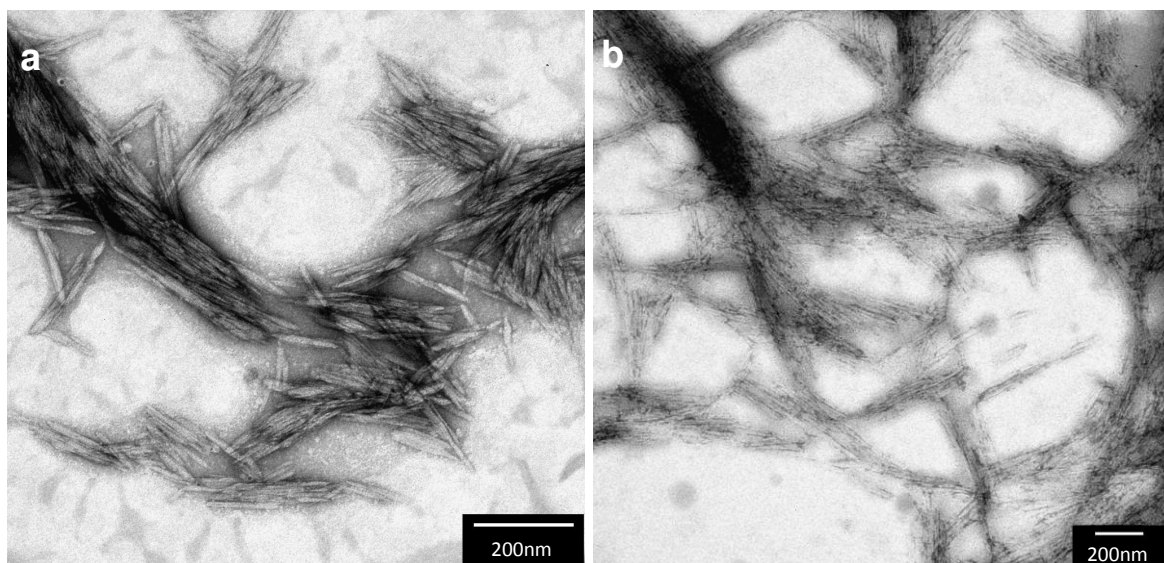


Figura 38: Micrografia obtida por TEM dos nanocristais de algodão obtidos por hidrólise com HCl (a) antes e (b) após modificação com IPTS, imagem obtida sem coramento.

Os nanocristais obtidos por hidrólise com HCl e modificados com IPTS foram analisados por espectroscopia no infravermelho. Na Figura 39 (a) é possível observar o desaparecimento da banda de absorção na região de 2270 cm^{-1} , característica do grupo cianato (estiramento do grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$) e o aumento na intensidade relativa da banda em 1100 cm^{-1} (possível estiramento assimétrico Si-

O-Si), sugerindo que reação ocorreu como esperado. Assim como os resultados obtidos para os nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico, os espectros de infravermelho dos nanocristais da hidrólise com ácido clorídrico não foram conclusivos quanto à modificação de superfície, visto que também não apresentaram bandas na região de absorção dos grupos C=O e NH.

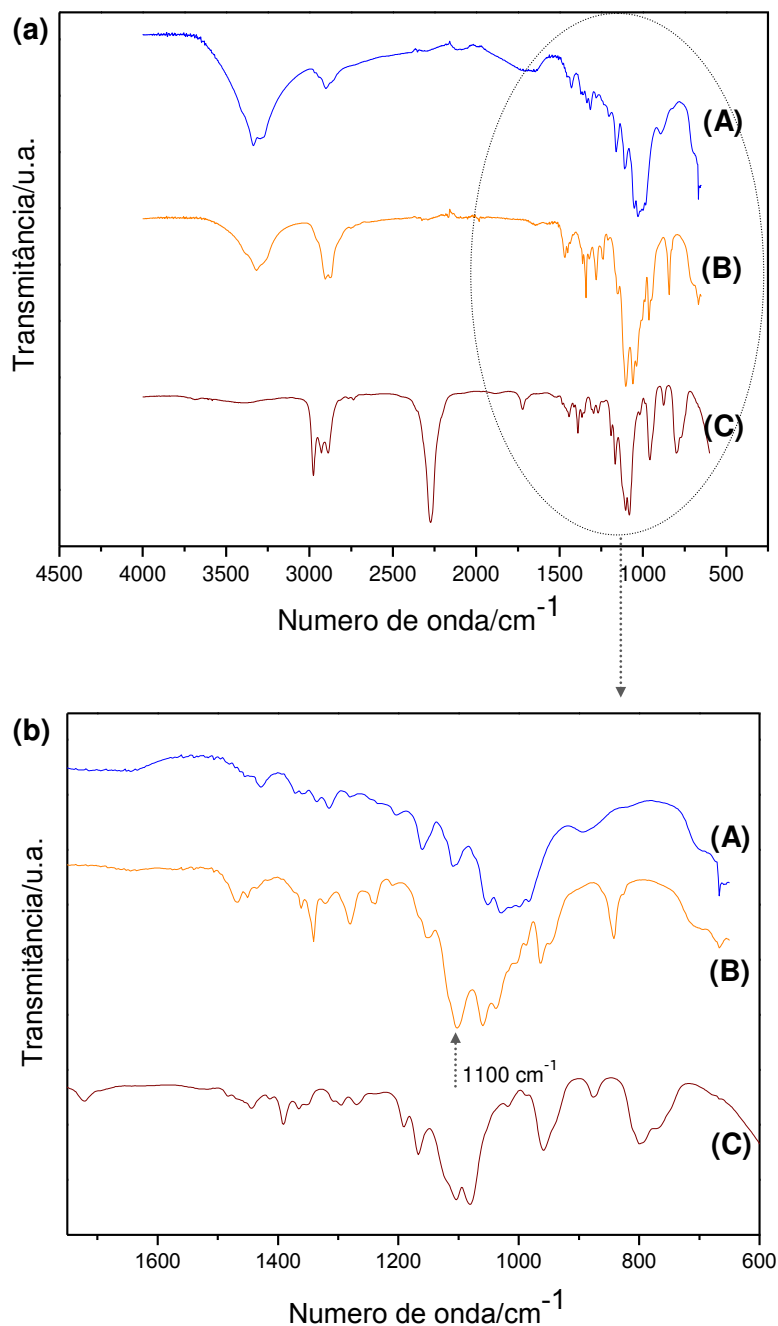


Figura 39: Espectros de infravermelho obtidos para (A) nanocristais, (B) nanocristais obtidos por hidrólise com HCl modificados com IPTS e (C) IPTS: (a) espectro completo e (b) ampliação da região entre 1750 a 600 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho dos nanocristais obtidos por hidrólise com HCl e modificados com IPTS após a extração *soxhlet* apresentou bandas de absorção melhor definidas, como no caso da banda em 1100 cm^{-1} possivelmente referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si. No espectro obtido após a extração *soxhlet*, ocorre o desaparecimento da banda de absorção na região de 960 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico do grupo Si-O-C, sugerindo que a etapa de condensação ocorreu com sucesso. A Figura 40 apresenta o espectro de infravermelho obtido para os nanocristais após extração *soxhlet*.

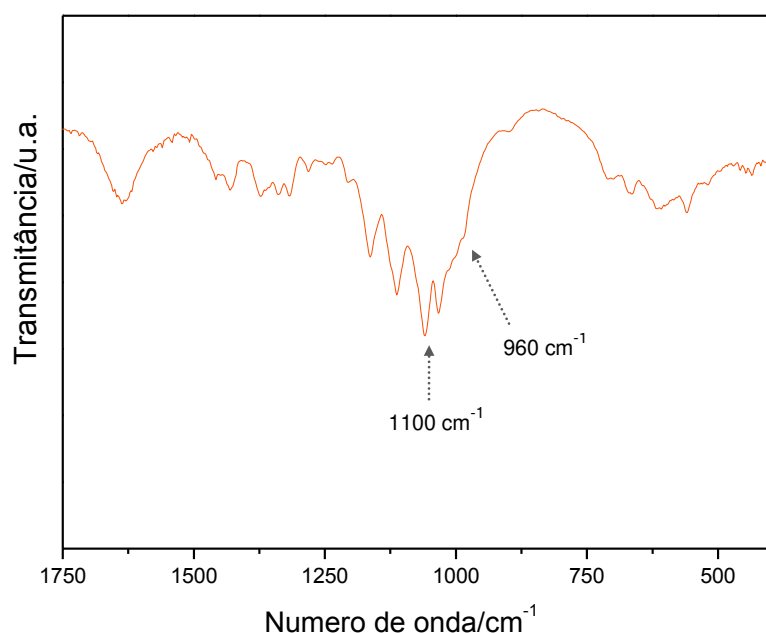


Figura 40: Espectro de infravermelho dos nanocristais obtidos por hidrólise com HCl e modificados com IPTS após extração *soxhlet*.

A fim de melhor avaliar a presença do polissilsesquioxano na superfície dos nanocristais, o mapeamento de Si foi realizado nos nanocristais pela técnica ESI-TEM. O mapeamento foi feito para os nanocristais obtidos por hidrólise com HCl modificados com IPTS antes e após a extração *soxhlet*.

Na micrografia apresentada na Figura 41 (a) é possível observar a presença de aglomerados de nanocristais, enquanto que a Figura 41 (b) apresenta a imagem de mapeamento de silício referente à mesma região. As regiões claras da

Figura 41 (b) representam regiões ricas em silício. Dessa forma, fica evidente a concentração de silício nas regiões em que há maior concentração de nanocristais, como destacado na região demarcada pelo círculo.

A extração *soxhlet* foi feita com o objetivo de remover o polissísesquioxano não aderido à superfície da celulose e confirmar a formação de ligação covalente entre este e a celulose. As regiões claras ao redor dos nanocristais na imagem de mapeamento de Si (Figura 41(d)), mesmo após a extração *soxhlet*, confirmam o êxito da reação de modificação dos nanocristais com o IPTS.

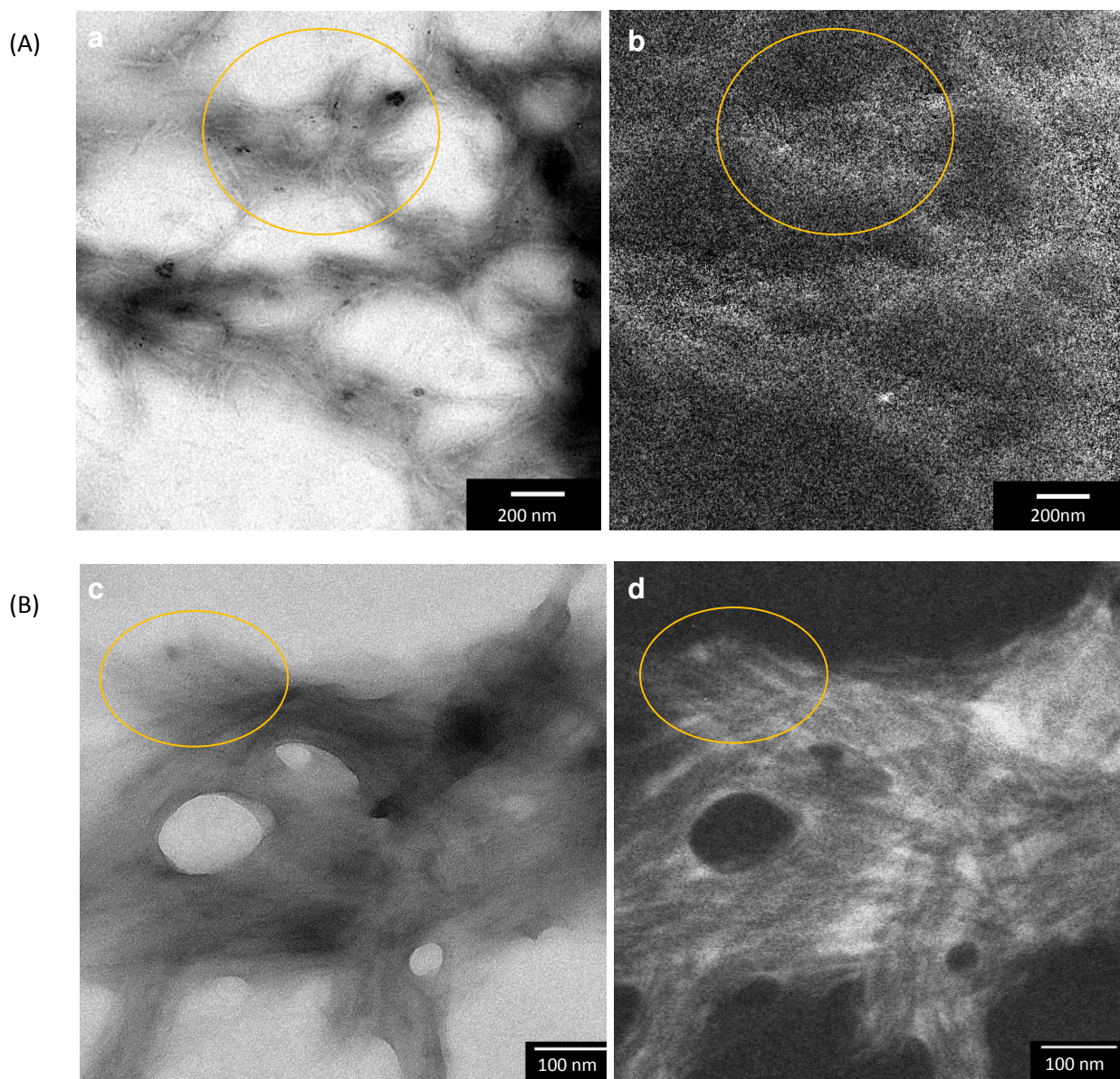


Figura 41: ESI-TEM dos nanocristais obtidos a partir da hidrólise com HCl modificados com IPTS: (a, c) imagem de campo claro e (b, d) mapa elemental de Si obtidas: (A) antes e (B) depois da extração *soxhlet*.

IV.5 Preparo de nanocompósitos de nanocristais com poli(ácido láctico)

Com o propósito de avaliar a influência da modificação de superfície dos nanocristais na dispersão em uma matriz polimérica apolar, nanocristais de

algodão antes e após a modificação de superfície foram inseridos na matriz de PLA.

Os nanocristais foram usados na forma de pó e na proporção 1% em massa em relação à massa de PLA e a mistura foi diretamente inserida na extrusora nas condições descritas na metodologia experimental. Foram obtidos nanocompósitos de PLA com nanocristais isolados por hidrólise com ácido sulfúrico (PLA 1%), PLA com nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico e modificados com IPTS (PLA 1% s), como também nanocristais obtidos por hidrólise com HCl modificados com IPTS (PLA 1% c). Entretanto, durante o processamento do nanocompósito PLA 1% s observou-se o enegrecimento da carga, causado provavelmente pela sua degradação. Esse mesmo efeito não foi observado nos outros nanocompósitos. A Figura 42 apresenta uma fotografia dos corpos de prova obtidos para o PLA puro e os nanocompósitos.

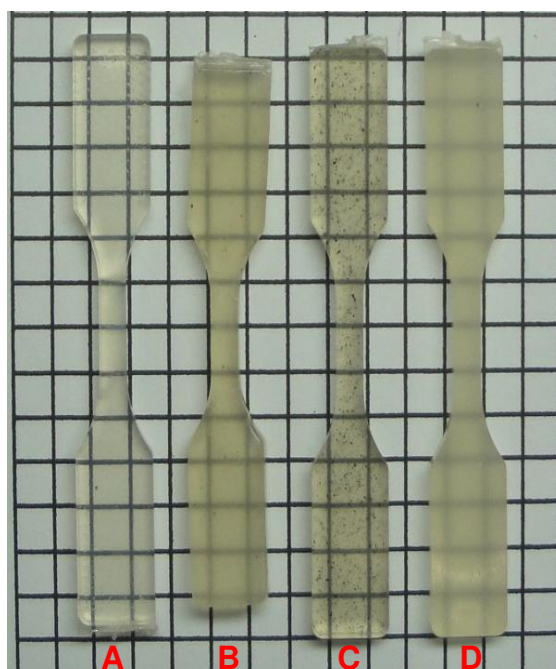


Figura 42: Corpos de prova obtidos para (A) PLA, (B) PLA 1%, (C) PLA 1% s e (D) PLA 1% c.

A Figura 43 apresenta as micrografias de TEM dos nanocompositos obtidos com os nanocristais modificados. No caso do nanocompósito contendo nanocristais obtidos por hidrólise com H_2SO_4 (Figura 43 (a)), observam-se

estruturas com dimensões menores do que as apresentadas pelos nanocristais dispersas na matriz de PLA. A mudança de morfologia dos nanocristais pode ser resultado do processo de degradação dos mesmos durante o processamento. No caso do nanocompósito com nanocristais obtidos por hidrólise com HCl (Figura 43 (b)), foram encontradas estruturas esféricas, atribuídas a domínios de nanocristais e polissilsesquioxano. Neste caso, a maior disponibilidade de hidroxilas livres nos nanocristais obtidos por hidrólise com HCl pode, possivelmente, permitir que mais cadeias de IPTS se liguem à superfície do nanocristal e, conseqüentemente, que se forme cadeias oligoméricas maiores ligadas à superfície do nanocristal. As características morfológicas dos nanocompósitos foram confirmadas após a repetição da análise de TEM de outras amostras, como também comparadas com a mostra de PLA puro que apresentou estrutura uniforme e sem a presença de fases ou domínios (micrografia não apresentada).

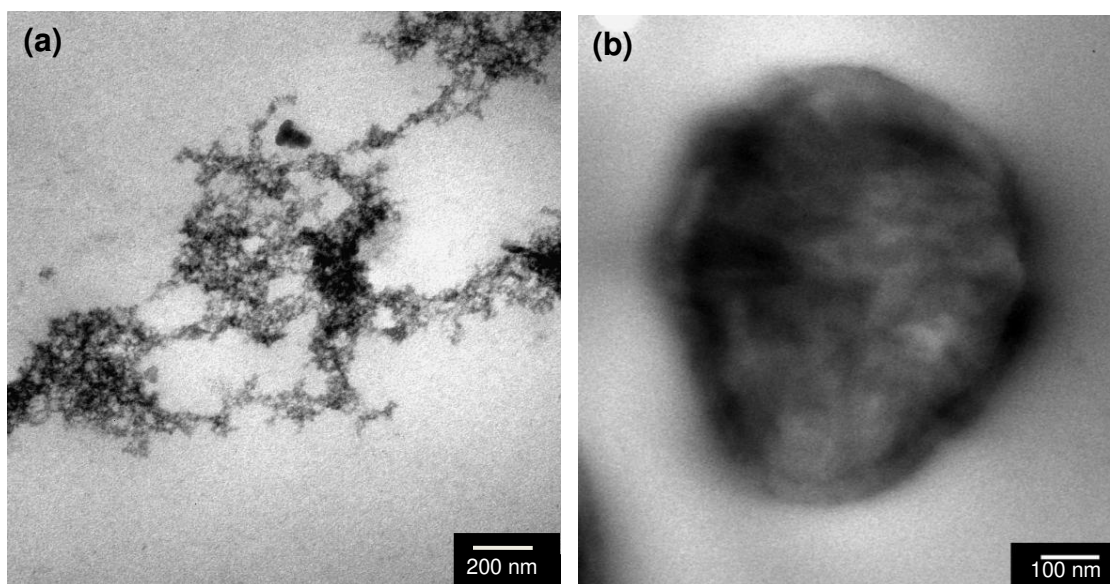


Figura 43: Micrografias obtidas por TEM dos nanocompósitos de PLA com nanocristais de algodão modificados obtidos (a) por hidrólise com H_2SO_4 e (b) por hidrólise com HCl.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos nanocompósitos e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos.

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Resistência à tração (Pa)	Alongamento na ruptura (%)
<i>PLA</i>	532 ± 43	71 ± 1	14 ± 1
<i>*PLA 1%</i>	485 ± 56	61 ± 4	12 ± 1
<i>PLA 1% s</i>	614 ± 21	60 ± 1	11 ± 1
<i>PLA 1% c</i>	630 ± 29	62 ± 1	11 ± 1

*Condição em que os nanocristais degradaram durante processamento

Como já era esperado, dada à natureza hidrofílica dos nanocristais e o caráter hidrofóbico do PLA, os nanocompositos obtidos com nanocristais sem modificação de superfície mostraram redução em todas as propriedades mecânicas avaliadas, o que é um indício de que os nanocristais não apresentam adesão à matriz. Esses nanocompósitos obtidos com nanocristais sem modificação de superfície, não apenas apresentam cargas sem adesão ao PLA, como também apresentam aglomerados de cargas em razão das interações de hidrogênio existentes entre as cadeias de celulose, o que compromete as propriedades mecânicas do nanocompósito. Quando a superfície dos nanocristais é quimicamente modificada, o módulo elástico dos nanocompósitos apresenta uma tendência de aumento, como resultado da melhor interação da carga com a matriz devido ao efeito de compatibilização entre elas. Os nanocompósitos obtidos com nanocristais modificados apresentaram aumento no módulo elástico, com ganhos de cerca de 15% para o *PLA 1% s* e 18% para *PLA 1% c*, sugerindo alguma adesão interfacial entre os nanocristais e a matriz. Entretanto, a resistência à tração dos nanocompósitos obtidos apresentou tendência de queda em relação às propriedades do PLA puro. Visto que houve ganho de módulo elástico para nanocompósitos obtidos com os nanocristais modificados, a queda de resistência à tração apresentada por esses nanocompósitos pode estar associada a quantidades muito baixas de nanocristais adicionados, sendo

necessários testes com nanocompósitos com porcentagens maiores de nanocristais. A literatura sugere que adições de nanocristais na proporção de 2 a 3%, a depender da razão de aspecto, sejam suficientes para se atingir o nível de percolação [120].

Ainda que as melhorias obtidas nas propriedades mecânicas tenham sido pouco expressivas, essas estão concordantes com a literatura [45], que também aponta ganhos de módulo de Young em torno de 15%. Entretanto, é importante salientar que há certa dificuldade em se fazer comparações entre as propriedades dos nanocompósitos obtidos neste trabalho com as propriedades dos nanocompósitos reportados na literatura, visto que a porcentagem de nanocristal utilizada, bem como os métodos de modificação de superfície são bastante específicos. Também, ainda que o número de trabalhos divulgados acerca do desenvolvimento de nanocompósitos com nanocristais de celulose seja grande, poucos utilizam a técnica de processamento por extrusão, sendo a maioria dos nanocompósitos obtidos por meio de *solvent-casting*, o que sugere a necessidade de mais pesquisas e novas abordagens a respeito da compatibilização de nanocarga celulósica em matrizes poliméricas.

V Conclusões

O acompanhamento do processo de degradação da fibra de curauá submetida à hidrólise foi realizado por FESEM e microscopia ótica. Por meio desse estudo, foi possível observar a mudança na morfologia da fibra até o isolamento dos nanocristais. Foi possível concluir que a hidrólise se inicia por um processo de individualização das fibras (fibrilação), permitindo um maior acesso do ácido ao longo da fibra. As micrografias obtidas das fibras embutidas sugeriram que o ataque ácido na célula vegetal se dá no sentido da lamela média a regiões mais internas da parede celular. Decorridos apenas 5 minutos, o ataque ácido parece ter atingido toda região interna da parede celular, fragmentando-a. Nessa etapa foi possível identificar a presença de estruturas com extremidades puntiformes consideradas precursoras dos nanocristais. Após apenas 10 minutos de hidrólise foi possível observar a exposição de nanocristais presos à parede celular, bem como aglomerados de nanocristais já isolados. Esses resultados, também revelaram que já há formação de nanocristais após um terço do tempo de hidrólise estabelecido pela literatura.

Nanocristais de celulose foram isolados por hidrólise ácida de diferentes fontes de celulose (celulose microcristalina, fibras de curauá e de algodão). Os nanocristais isolados apresentaram formato de agulhas e suas dimensões variaram com a fonte, de forma que nanocristais de curauá e MCC apresentaram a maior razão de aspecto. Como etapa de purificação prévia à hidrólise, o tratamento com solução de NaOH 10% se mostrou satisfatório para remoção parcial de resíduos da fibra tais como a lignina, como apontaram os espectros de infravermelho. Micrografias obtidas por FESEM reforçaram esse resultado, mostrando que a superfície das fibras de curauá e algodão adquiriram um aspecto menos rugoso e mais uniforme depois do tratamento alcalino.

Foi conduzida a modificação da superfície dos nanocristais como tentativa de mascarar o caráter altamente hidrofílico dos nanocristais de celulose e possibilitar compatibilização desses nanocristais com matrizes apolares.

Resultados de infravermelho não foram conclusivos para confirmação da reação de modificação, apesar dos espectros terem mostrado indicações da

formação de polissilsesquioxano. Para confrontar esses resultados, foi feito o mapeamento de Si nos nanocristais modificados antes e após a extração em *soxhlet*. As micrografias obtidas no mapeamento mostram uma concentração de Si nas regiões em que há maior presença dos nanocristais, o que permite propor que o silício se ligou à superfície dos nanocristais.

O método utilizado para a modificação de superfície dos nanocristais obtidos por hidrólise com H_2SO_4 não foi adequado para a obtenção de nanocompósitos por processamento térmico, uma vez que, apesar de terem mostrado ganho em módulo elástico, apresentaram degradação da carga no processamento. O isolamento de nanocristais por hidrólise com HCL em substituição ao H_2SO_4 mostrou-se necessário, visto que os nanocompósitos obtidos com esses nanocristais apresentaram ganhos em módulo elástico e não apresentaram nenhum sinal de degradação da carga ao longo do processamento. Perdas de resistência à tração apresentadas pelos nanocompósitos podem estar associados a baixas porcentagens de nanocristais utilizadas na preparação dos nanocompósitos. Ganhos pouco expressivos de propriedades mecânicas também são relatados na literatura, evidenciando um campo que deve ainda ser explorado com intuito de permitir a compatibilização de nanocargas celulósicas em matrizes poliméricas apolares.

VI Referências bibliográficas

- [1] Payen, A., Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances Academy Science*, (1838), 7, 1052.
- [2] Nakashima, K., Nishino, A., Horikawa, Y., The crystalline phase of cellulose changes under developmental control in a marine chordate, *Cellular and Molecular Life Sciences*, (2011), 68, 1623.
- [3] Klemm, D., Heublein, B., Fink, P., Bohn, A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, (2005), 44, 3358.
- [4] French, A., Bertoniere, N., Brown, R., Chanzy, H., Gray, D., Hattori, K., Glasser, W., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 5, 5th edition (2004), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [5] Solomons, T., Graham, W., Química orgânica, volume 2, 7ª edição (2002), Editora LTC, Rio de Janeiro.
- [6] Hon, D. N-S, Shiraishi, N., Wood and Cellulose Chemistry, (1991), Marcel Dekker, Inc., New York.
- [7] Zhao, J., Kwak, Z., Zhang, H., Brown, B., Arey, J., Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis, *Carbohydrate Polymer*, (2007) 68, 235.
- [8] Youssef, H., Lucian, A., Orland, R., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, *Chemical Reviews* (2010), 110, 3479.
- [9] Angles, M., Dufresne, A., Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 2. Mechanical behavior, *Macromolecules*, (2001), 34, 2921.
- [10] Barnett, J., Bonham, V., Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres, *Biology Review* (2004), 79, 461.
- [11] Fardim, P., Química da Superfície da Polpa Kraft de Eucalyptus: Caracterização e Influências nas Propriedades Físicas e Físico-Químicas das Fibras, Tese de doutorado, IQ- UNICAMP, 1999.
- [12] Khalil, A., Bhat, A., Yusra, I., Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, *Carbohydrate Polymers*, (2012), 87, 963.
- [13] Okubo, K., Fujii, T., Yamashita, N., Improvement of interfacial adhesion in bamboo polymer composite enhanced with micro-fibrillated cellulose, *JSME International Journal Series A*, (2005), 48, 199.
- [14] Brown, R., Saxena, I., Kudlicka, K., Cellulose biosynthesis in higher plants, *Trends in Plant Science*, (1996), 1, 149.
- [15] Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T., Atalla, R., Solid-state CP/MAS carbon-13 NMR study of cellulose polymorphs, *Macromolecules* (1989), 22, 3168.
- [16] Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction, *Journal of American Chemical Society*, (2002), 125, 14300.
- [17] Viator, R., Newman, M., Ha, M., Apperley, D., Jarvis, M., Conformational features of crystal-surface cellulose from higher plants, *Plant Journal*, (2002), 30, 721.

- [18] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., Zheng, C., Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, (2007), 86, 1781.
- [19] Alemdar, A., Sain, M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues- Wheat straw and soy hulls, *Bioresource Technology* (2008), 99, 1664.
- [20] Moon, R., Martine, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposite, *Chemical Society Review* (2011), 40, 3941.
- [21] Stenstad P, Andresen, M., Tanem B., Stenius P., Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose, *Cellulose*, (2008), 15, 35.
- [22] Bhatnagar, A., Sain, M., Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites, *Journal of Reinforced Plastic and Composites* (2005), 24, 1259.
- [23] Svagan, A., Samir, M., Berglund, L., Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness, *Biomacromolecules*, (2007), 8, 2556.
- [24] Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L., Lindstrom, T., An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, *European Polymer Journal*, (2007), 43, 3434.
- [25] Kvien, I., Tanem, B., Oksman, K., Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy, *Biomacromolecules*, (2005), 6, 3160.
- [26] Durán, N., Lemes, A., Durán, M., Freer, J., Baeza, J., A minireview of cellulose nanocrystals and its potencial integration as co-production in bioethanol production, *Chilean Chemical Society*, (2011), 56, 672.
- [27] Candanedo, S., Roman, M., Gray, G., Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions, *Biomacromolecule*, (2005), 6, 1048.
- [28] Ranby, B., Fibrious macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles, *Faraday Discuss*, (1951), 11, 158.
- [29] Favier, V.; Canova, G., Shrivastava, S.; Cavaille, Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites, *Journal of Polymer Engineer Science* (1997), 37, 1732.
- [30] A. Sturcova, J. R. Davies, S. J. Eichhorn, Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers, *Biomacromolecules*, (2005), 6, 1055.
- [31] Siqueira, G., Mathew, A., Oksman, K., Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol-gel process to facilitate dispersion, *Composites Science and Technology* (2011) 71, 1886.
- [32] Rueda, L., d'Arlas, F., Zhou, Q., Berglund, L., Corcuera, M. Mondragon, I., Eceiza, A., Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane, *Composites Science and Technology* (2011), 71, 1953.
- [33] Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Sénechal, T., Orts, W., HPMC reinforced with different nano-particles, *Carbohydrate Polymers*, (2011), 86, 1549.
- [34] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites, *Biomacromolecules*, (2009), 10, 425.

- [35] Angle`s, M., Dufresne, A., Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis, *Macromolecules*, (2000), 33, 8344.
- [36] Fahma, F., Iwamamoto, S., Hori, N., Iwata, T., Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk, *Cellulose*, (2011), 18, 443.
- [37] Habibi, Y., Foulon, L., Aguié-Béghin, V., Molinari, M., Douillard, R., Langmuir-blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2007), 316, 388.
- [38] Jean, B., Dubreuil, F., Heux, L., Cousin, F., Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM, *Langmuir*, (2008), 24, 3452.
- [39] Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose, *Biomacromolecules*, (2008), 9, 57.
- [40] Podsiadlo, P., Choi, S.-Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M., Kotov, N., Molecularly engineered nanocomposites: Layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals, *Biomacromolecules*, (2005) 6, 2914.
- [41] Roman, M., Winter, T., Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose, *Biomacromolecules*, (2004), 5, 1671.
- [42] Wan, N., Ding, E., Cheng, R., Polymer degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystal with sulfate groups, *Polymer*, (2007), 48, 3486.
- [43] George, J., Ramana, K., Bawa, Siddaramaiah, Bacterial cellulose nanocrystal exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, (2011), 48, 50.
- [44] Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva D., Dufresne A., Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers, *Cellulose*, (2011), 18, 57.
- [45] Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/ cellulose whiskers nanocomposites materials, *Composite Science and Technology*, (2007), 67, 2535.
- [46] Gassan, J., Bledzki, A., Possibilities to improve the properties of natural fiber reinforced plastics by fiber modification-Jute polypropylene composites, *Applied Composite Materials*, (2000), 7, 373.
- [47] Sassi, J., Chanzy, H., Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose, *Cellulose*, (1995), 2, 111.
- [48] de Nooy, A., Bese, A., van Bekkum, H., Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, (1994), 113, 165.
- [49] Sobkowicz, M., Braun, B., Dorgan, J., Decorating in green: surface esterification of carbon and cellulosic nanoparticles, *Green Chemistry*, (2009), 11, 680.

- [50] Goussé, C., Chancy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L.; Fleury, E., Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents, *Polymer*, (2002), 43, 2645.
- [51] Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K., Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, *Cellulose*, (2006), 13, 171.
- [52] Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D., Kvien, I., Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposite, *Composite Science and Technology*, (2006), 66, 2776.
- [53] Bondeson, D., Oksman, K., Polylactic acid/cellulose whiskers nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, *Composites Part A*, (2007), 38, 2486.
- [54] Yuan, H., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion, *Biomacromolecules*, (2006), 7, 696.
- [55] Lin, N., Cheng, G., Huang, J., Dufresne, A., Chang, P., Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): A case of cellulose whiskers-graft-polycaprolactone, *Journal of Applied Polymer Science*, (2009), 113, 3417.
- [56] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate, *Langmuir*, (2010), 26, 402.
- [57] Redondo, S., Avaliação da Potencialidade do Uso de Fibras de Eucalyptus como Reforço Alternativo em Compósitos de Silicona, Tese de doutorado, IQ- UNICAMP, 2003.
- [58] Wesson, S., Jen, J., Nishioka, G., Acid-Base characteristics of silane-treated glass fibers surfaces, *Journal of Adhesion Sciences and Technology*, (1992), 6, 151.
- [59] Koenig, J., Leyden, D., Silanes, Surfaces and Interfaces: Proceeding of the Silanes, Surfaces, and Interfaces Symposium, Gordon and Breach, New York (1986).
- [60] Rider, A., Arnott, D., Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesives bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, (2000), 20, 209.
- [61] Andresen, M., Stenstad, P., Moretro, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L., Stenius, P., Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose, *Biomacromolecules*, (2007), 8, 2149.
- [62] Oksman K., Etang, J., Mathew A., Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from bioethanol production, *Biomass and Bioenergy*, (2011), 35, 146.
- [63] Karaduman, Y., Onal, L., Water absorption behavior of carpets wate jute-reinforced polymer composites, *Journal of Composite Materials*, (2010), 45, 1559.
- [64] De Rosa, I., Santulli, C., Sarasini, F., Mechanical characterization of untreated waste office paper/woven jute fabric hybrid reinforced epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science*, (2011), 119, 1366.
- [65] Ibrahim, M., Dufresne, A., El-Zawawy, W., Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites, *Carbohydrate Polymers*, (2010), 81, 811.

- [66] Macedo J., Costa, M., Tavares, I., Preparations and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing, *Polymer Engineering and Science*, (2010), 50, 1466.
- [67] John, M., Thomas, S., Biofibres and biocomposites, *Carbohydrates and Polymers*, (2008) 71, 343.
- [68] Y. Zou, H. Xu, and Y. Yang, Lightweight polypropylene composites reinforced by long switchgrass stems, *Journal of Polymers and the Environment*, (2010), 18, 464.
- [69] Rao, S., Jayraman, K., Bhattacharyya, D., Short fibre reinforced cores and their sandwich panels: Processing and evaluation, *Composites Part A*, (2011), 42, 1236.
- [70] Hubbe, M., Rojas, O., Lucia, L., Sain, M., Cellulose nanocomposites: A review, *Bioresources*, (2008), 3, 929.
- [71] Fukuzumi, H., Saito, T., Wata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A., Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation, *Biomacromolecules*, (2009), 10, 162.
- [72] Lhamouchen C., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Effect of surface treatment on the physicomechanical and thermal properties of high-density polyethylene/olive husk flour composites, *Journal Of Applied Polymer Science*, (2012), 123, 1310.
- [73] Santos K., Bischoff E., Liberman A., The effects of ultrasound on organoclay dispersion in the PP matrix, *Ultrasonics Sonochemistry*, (2011) ,18 , 997.
- [74] Ochoa, C., Vaidya, K., Mechanisms of interfacial adhesion in metal-polymer composites- Effect of chemical treatment, *Composites Part A*, (2011), 42, 906.
- [75] Zairi F., Gloaguen J., Nait-Abdelaziz M., Study of the effect of size and Clay structural parameters on the yield and post-yield response of polymer/Clay nanocomposites via multiscale micromechanical modelling, *Acta Materialia*, (2011), 59, 3851.
- [76] Dufresne, A., Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources, *Journal of Nanoscience and Technology*, (2006), 6, 322.
- [77] Bondeson, D., Mathew, A., Oskman, K., Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, *Cellulose*, (2006), 13, 171.
- [78] Chanzy, H., Rotzinger, B., Smith, P., Patent WO8703288, 1987.
- [79] Grunert, M., Winter, W., Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals, *Journal of Polymers and the Environment*, (2002), 10, 27.
- [80] Kelcilene, B., Teixeira, M., Correa, A., Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração, *Polimeros-Ciência e Tecnologia*, (2011), 21, 280.
- [81] Lu, Y., Weng L., Cao X., Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced starch biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, (2010), 63, 198.
- [82] Torres F., Arroyo O., Gomez C., *Journal of thermoplastic composite materials*, (2007), 20, 207.
- [83] Wang Y., Cao X., Zhang, L., Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics, *Macromolecular Bioscience*, (2006), 6, 524.

- [84] Cao, X., Chen, Y., Chang, P., Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch, *Journal of Applied Polymer Science*, (2008), 109, 3804.
- [85] Correa, A., Teixeira, E., Pessan, L., Cellulose from curaua fibers, *Cellulose*, (2010), 17, 1183.
- [86] Leão, A., Sartor, S., Carashi, J., Natural fibers based composites - Technical and social issues, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (2006) 448, 161.
- [87] Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K., Ohgi, J., Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites, *Composites Part A*, (2007), 38, 1811.
- [88] Santos, P., Spinacé, M., Fermoselli, K., De Paoli, M., *Composites Part A*, (2007), 38, 2404.
- [89] Trindade, W., Horeau, J., Megliato, J., Razera, A., Castellan, A., Frollini, E., *Biomacromolecules*, (2005), 6, 2485.
- [90] Moon R., *Nanomaterials in the Forest Products Industry MacGrawHill Year Book of Science and Technology*, MMacgraw Hill, N York, 2008.
- [91] Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., Handa, K., Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers, *Advanced Materials*, (2005), 17, 153.
- [92] Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M., Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000), 76, 2080.
- [93] Durán, N., Lemes, A., Seabra, A., Review of cellulose nanocrystals patents: Preparation, composites and general applications, *Recent Patentes on Nanotechnology*, (2012), 6, 16.
- [94] Catchmarkk, J., Mears, D., Siggins, J., Patent WO2011047047A2, 2011.
- [95] Nobussa, M., Minoru, K., Hiroshi, M., Patent JP2009263417A, 2009.
- [96] Oskman, K., Bondenson, D., Syre, P., Patent US20080108772A1, 2008.
- [97] Kotov, N., Shim, B., Podzialo, P., Patent US20100098902A1, 2010.
- [98] Kozlowski R, Laszkiewicz B, Kulpinski P, Patent WO2008100163, 2008.
- [99] Tournilhac, F., Lorant, R., Patent EP1057477A1, 2000.
- [100] Yu, L., Dean, K., Li, L., Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, (2006), 31, 576.
- [101] Petersson, L., Oksman, K., Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement, *Composites Science and Technology*, (2006), 66, 2187.
- [102] Jacobsen, S., Fritz, H., Filling of poly(lactic acid) with native starch, *Polymer Engeneering Science*, (1996), 36, 2799.
- [103] Arroyo, O., Huneault, M., Favis, B., Bureau, M., Processing and properties of PLA/thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Composites*, (2010), 31, 114.

- [104] Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., Flow properties of microcrystalline cellulose suspensions prepared by acid treatments of native cellulose, *Colloids and Surface A*, (1998), 142, 75.
- [105] Caraschi, J., Leão, A., Characterization of curaua fiber, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (2001), 353, 149.
- [106] Pandey, J.K., Lee, C.S., Ahn, S-H., Preparation and properties of bio-nanoreinforced composites from biodegradable polymer matrix and cellulose whiskers, *Journal of Applied Polymer Science*, (2010), 115, 2493.
- [107] Filson, P., Dawson, B., Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulosic derived materials, *Bioresource Technology*, (2009), 100, 2259.
- [108] Zhang, H., Tong, M., Influence of hemicelluloses on the structure and properties of Lyocell fibers, *Polymer Engineering and Science*, (2007), 47, 702.
- [109] Dai, D., Fan, M., Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, (2011), 55, 300.
- [110] Habibi, Y., Dufresne, A., Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals, *Biomacromolecules* (2008), 9, 1974.
- [111] Spinacé, M., Lambert, C., Fermoselli, K., De Paoli, M., Characterization of lignocellulosic curaua fibres, *Carbohydrate Polymers*, (2009), 77, 47.
- [112] Martins, M., Teixeira, E., Corrêa, A., Ferreira, M., Mattoso, L., Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers, *Journal of Material Science*, (2011), 46, 7858.
- [113] Thygesen, A., Oddershede, J., Lilhot, H., Thomsen, A., Stahl, K., On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres, *Cellulose*, (2005), 12, 563.
- [114] Parikh, D., Thibodeaux, D., Condon, B., X-Ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons, *Textile Research Journal*, (2007), 77, 612.
- [115] Teixeira, E., Côrrea, A. Manzoli, A., Leite, F., Oliveira, C., Mattoso, L., Cellulose nanofibers from White and naturally colored cotton fibers, *Cellulose*, (2010), 17, 595.
- [116] Park, S., Baker, J., Himmel, M., Parilla, P., Johnson, D., Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance, *Biotechnology for Biofuels* (2010), 3, 10.
- [117] Xie, K., Yu, Y., Shi, Y., Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking, *Carbohydrate Polymers*, (2009), 78, 799.
- [118] Kim, D., Nishiyama Y., Wada, M., Kuga, S., High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation, *Cellulose* (2001), 8, 29.
- [119] Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposites materials, *Composites Science and Technology*, (2007), 67, 2535.
- [120] Azizi-Samir, M. A. S., Alloin, F., & Dufresne, A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, (2005), 6, 612.