



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCRISTAIS DE
CELULOSE APÓS REAÇÃO DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO N-OXIL-2,2,6,6-
TETRAMETILPIPERIDINA (TEMPO)**

VITOR DE BARROS ISCUISSATI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCRISTAIS DE
CELULOSE APÓS REAÇÃO DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO N-OXIL-2,2,6,6-
TETRAMETILPIPERIDINA (TEMPO)**

VITOR DE BARROS ISCUISSATI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu
Coorientadora: Profa. Dra. Liliane Cristina Battirola

VITOR DE BARROS ISCUISSATI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCRISTAIS DE
CELULOSE APÓS REAÇÃO DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO N-OXIL-2,2,6,6-
TETRAMETILPIPERIDINA (TEMPO)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Coorientadora: Profa. Dra. Liliane Cristina Battirola
UNILA

Prof. Dr. José Ferreira da Silva Júnior
UNILA

Dr. Daniel Augusto Cantane
PTI

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de ____.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): _____

Curso: _____

Tipo de Documento	
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: _____

Nome do orientador(a): _____

Data da Defesa: ____/____/____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho aos meus pais, Wilson e Sandra, que sempre me apoiaram e incentivaram os estudos. E aos meus irmãos Rodrigo e Murilo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por ter me dado forças, saúde e me levado a vencer mais uma etapa em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Wilson e Sandra, por todo incentivo e cobrança nos estudos, por sempre terem confiado em mim e proporcionado todas as condições necessárias para minha dedicação total aos estudos durante toda a graduação. Agradeço também aos meus irmãos Rodrigo e Murilo.

À minha coorientadora, professora Dra. Liliane Cristina Battirola pela oportunidade concedida, por toda a paciência, confiança, orientação, apoio, competência e contribuição para a realização deste trabalho.

À todos os meus colegas de graduação, em especial ao Stevenson, Dennis, Ricardo, Beiker, Lucia e Beatriz por todo companheirismo e amizade.

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila) por ter me possibilitado conhecer diversas pessoas dos mais variados países e culturas, pela disponibilização dos laboratórios, equipamentos e reagentes em parceria com a Fundação Parque Tecnológico de Itaipu.

À todo corpo docente da Unila, principalmente aos professores do curso de Engenharia de Materiais, professora Liliane Battirola, Gislaine Bezerra, Nazir Monteiro, José Ferreira, Rafael Mancosu, Priscila Rachadel, Gustavo Nuernberg e Eduardo Reimbrecht pelos ensinamentos e conhecimentos transmitidos.

Ao pesquisador Dr. Daniel Augusto Cantane da Fundação Parque Tecnológico de Itaipu pelos auxílios em laboratório, sugestões e conselhos.

À toda equipe do Laboratório Baterias da Fundação Parque Tecnológico de Itaipu.

Por fim, à todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

*Gente que não tem dúvida não é capaz de inovar, não é capaz de reinventar, não é capaz de fazer de outro modo. Gente que não tem dúvida só é capaz de repetir. **Mario Sergio Cortella.***

ISCUISSATI, Vitor de Barros. **Estudo das propriedades físico-químicas de nanocristais de celulose após reação de oxidação utilizando N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO)**. 2020. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2020.

RESUMO

Os nanocristais de celulose (CNC) vêm sendo utilizados em diversas áreas devido as características atrativas que apresentam como baixo custo, disponibilidade, biocompatibilidade, ótimas propriedades mecânicas e funcionalidade de sua superfície. A funcionalização via oxidação utilizando o reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) é um dos tratamentos mais eficazes e bastante discutido na literatura. Através desse reagente é possível a modificação seletiva da superfície da celulose, oxidando álcoois primários e secundários em condições brandas e tempo reacional reduzido. O princípio básico deste pré-tratamento consiste na oxidação de fibras de celulose através da adição de NaClO na presença de quantidades catalíticas de TEMPO e NaBr em pH 10-11, à temperatura ambiente. O objetivo deste trabalho foi funcionalizar os nanocristais de celulose (CNC) com o reagente TEMPO e caracterizar os materiais obtidos, a fim de investigar possíveis aplicações. A funcionalização foi realizada alterando os parâmetros de massa para o TEMPO e brometo de sódio (NaBr), obtendo-se três materiais: CNC_{m1}, CNC_{m2} e CNC_{m3}. Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), de termogravimetria (TG) e de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Por meio da difração de raios X foi possível observar que a modificação superficial dos CNC não trouxe alterações significativas na cristalinidade do material. A análise térmica realizada para amostras indicou que houve uma redução na temperatura de início de degradação do material após a reação de oxidação, de 255 °C (CNC) para 230 °C (CNC_{m2}) e um aumento na quantidade residual de carbono para CNC_{m2} em 17%. Com a análise de FTIR pôde-se concluir que foi obtida a esterificação da superfície dos nanocristais de celulose com TEMPO, principalmente para a amostra CNC_{m3} em que foi observada a presença de uma banda em torno de 1737 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da carbonila do grupo éster. Os CNC obtidos apresentaram características padrões desta partícula, evidenciando que a reação de isolamento e de modificação superficial dos CNC não conferiu nenhum dano à estrutura deste material. Além disso, a reação de esterificação do CNC foi obtida com sucesso utilizando a metodologia com maiores teores de TEMPO e brometo de sódio.

Palavras-chave: Nanocristais de celulose. N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Biomateriais. Nanomateriais. Compósitos.

ISCUISSATI, Vitor de Barros. **Study of the physicochemical properties of cellulose nanocrystals after oxidation reaction using N-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO)**. 2020. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2020.

ABSTRACT

Cellulose nanocrystals (CNC) have been used in several areas due to their attractive characteristics such as low cost, availability, biocompatibility, excellent mechanical properties and surface functionality. Functionalization via oxidation using the N-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine reagent (TEMPO) is one of the most effective treatments and widely discussed in the literature. Through this reagent, it is possible to selectively modify the cellulose surface, oxidizing primary and secondary alcohols under mild conditions and reduced reaction time. The basic principle of this pretreatment is the oxidation of cellulose fibers through the addition of NaClO in the presence of catalytic amounts of TEMPO and NaBr at pH 10-11, at room temperature. The objective of this work was to functionalize the cellulose nanocrystals (CNC) with TEMPO and characterize the materials obtained, in order to investigate possible applications. Functionalization was performed by changing the mass parameters for TEMPO and sodium bromide (NaBr), obtaining three materials: CNC_{m1}, CNC_{m2} and CNC_{m3}. The materials obtained were characterized using X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR) techniques. Through X-ray diffraction, it was observed that the surface modification of the CNC did not bring significant changes in the crystallinity of the material. The thermal analysis carried out for samples indicated that there was a reduction in the temperature of onset of degradation of the material after the oxidation reaction, from 255 °C (CNC) to 230 °C (CNC_{m2}) and an increase in the residual amount of carbon for CNC_{m2} in 17%. With the FTIR analysis it was concluded that the surface esterification of cellulose nanocrystals with TEMPO was obtained, mainly for the CNC_{m3} sample in which the presence of a band around 1737 cm⁻¹ was observed, attributed to the stretching of the carbonyl of the ester group. The CNC obtained showed standard characteristics of this particle, showing that the reaction of insulation and surface modification of the CNC did not confer any damage to the structure of this material. In addition, the CNC esterification reaction was successfully obtained using the methodology with the highest TEMPO and sodium bromide contents.

Key words: Cellulose nanocrystals. N-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine. Biomaterials. Nanomaterials. Composites.

ISCUISSATI, Vitor de Barros. **Estudio de las propiedades fisicoquímicas de los nanocristales de celulosa tras la reacción de oxidación con N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO)**. 2020. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2020.

RESUMEN

Los nanocristales de celulosa (CNC) se han utilizado en diversas áreas debido a las atractivas características que presentan como bajo costo, disponibilidad, biocompatibilidad, excelentes propiedades mecánicas y funcionalidad superficial. La funcionalización por oxidación con el reactivo de N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) es uno de los tratamientos más eficaces y es discutido ampliamente en la literatura. A través de ese reactivo, es posible la modificación selectiva de la superficie de la celulosa, oxidando los alcoholes primarios y secundarios, en condiciones de blandas y tiempo de reacción reducido. El principio básico de este pretratamiento es la oxidación de las fibras de celulosa mediante la adición de NaClO en presencia de cantidades catalíticas de TEMPO y NaBr con pH 10-11, a temperatura ambiente. El objetivo de este trabajo fue funcionalizar nanocristales de celulosa (CNC) con TEMPO y caracterizar los materiales obtenidos, para investigar posibles aplicaciones. La funcionalización fue realizada a cabo cambiando los parámetros de masa del TEMPO y del bromuro de sodio (NaBr), obteniendo tres materiales: CNC_{m1}, CNC_{m2} y CNC_{m3}. Los materiales obtenidos se caracterizan por la técnica de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TG) y espectroscopia de infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR). Mediante la difracción de rayos X se pudo observar que la modificación superficial de los CNC no ocasiona cambios significativos en la cristalinidad del material. El análisis térmico realizado mediante el análisis termogravimétrico indicó que hay una reducción en la temperatura de inicio de la degradación del material después de la reacción de oxidación, de 255 °C (CNC) a 230 °C (CNC_{m2}) y un aumento en la cantidad de carbono residual para CNC_{m2} en 17%. Con el análisis por FTIR se puede concluir que se obtuvo la esterificación superficial de los nanocristales de celulosa con TEMPO, principalmente para la muestra de CNC_{m3}, la cual se observó en presencia de una banda alrededor de 1737 cm⁻¹, atribuida al alargamiento del carbonilo del grupo éster. Los CNC obtenidos presentarán características estándar de esta partícula, demostrando que la reacción de aislamiento de los CNC no confiere ningún daño a la estructura de este material. Además, la reacción de esterificación del CNC se obtuvo con éxito utilizando la metodología con contenidos superiores de TEMPO y bromuro de sodio.

Palabras clave: Nanocristales de celulosa. N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Biomateriales. Nanomateriales. Compuestos.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação da celulose	17
Figura 2 – Estrutura de celulose (a) e ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares na estrutura da celulose (b).....	18
Figura 3 – Etapas do processo de extração da nanocelulose (a), obtenção de dos CNC (b) e CNF (c).....	20
Figura 4 – Microscopia eletrônica de transmissão de: CNC obtidos do algodão (a), polpa de beterraba-sacarina (b), tunicina (c), CNF (d) e CB (e).....	21
Figura 5 – Rotas para fabricação de condutores baseadas em nanocelulose	23
Figura 6 – Alternativas para a modificação química na superfície dos nanocristais de celulose	25
Figura 7 – Oxidação regioseletiva de hidroxilas primárias do carbono C6 de celulose em grupos carboxilato por oxidação de TEMPO/NaBr/NaClO em água à pH 10-11.	26
Figura 8 – Modelos esquemáticos de (a) um nanocristal de celulose em forma de bastão individual e suas dimensões; (b) uma região cristalita elementar idealizada para nanocristais de celulose de algodão a partir da análise de DRX (uma barra preta representa uma cadeia de glucano e as barras verdes são cadeias de glucano disponíveis na superfície); (c) conformação química e dimensões de uma única unidade de celobiose	27
Figura 9 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	32
Figura 10 – Diagrama esquemático da geometria parafocal Bragg-Brentano encontrada em um difratômetro de raios X comercial	33
Figura 11 – Difratômetro comercial com uma configuração clássica Bragg-Brentano	34
Figura 12 – Curvas TG dinâmica e TG isotérmica.....	35
Figura 13 – Representação de um espectrômetro FTIR	36
Figura 14 – Difratoograma dos nanocristais de celulose (CNC) puros.....	38
Figura 15 – Difratoograma com os picos característicos para celulose I (a) e celulose II (b).....	39
Figura 16 – Difratoograma de raios X de CNC com índices correspondentes à atribuição dos planos cristalinos.....	39

Figura 17 – Espectro de FTIR dos nanocristais de celulose (CNC) puros	40
Figura 18 – Reação de oxidação via TEMPO.....	41
Figura 19 – Fotografias de filmes das amostras CNC (a), CNC _{m1} (b) e CNC _{m2} (c), obtidos após secagem da suspensão aquosa em temperatura ambiente.....	42
Figura 20 – Micrografias da amostra CNC _{m2} obtidas utilizando microscópio ótico ...	43
Figura 21 – Difratoograma da amostra CNC _{m1} após reação de oxidação	44
Figura 22 – Curvas de TG e DTG para as amostras CNC (a), (b) e CNC _{m2} (c), (d)..	45
Figura 23 – Espectro de FTIR para o CNC puro e as amostras CNC _{m2} e CNC _{m3}	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

θ	Ângulo de incidência do feixe de raios X
λ	Comprimento de onda
ρ_{celulose}	Densidade da celulose
A_{total}	Área total de nanocristais de celulose
BC	<i>Bacterial cellulose</i> (Celulose bacteriana)
CO ₂	Dióxido de carbono
CNC	<i>Cellulose nanocrystal</i> (Nanocristais de celulose)
CNC _{m1}	Amostra 1 de nanocristais de celulose
CNC _{m2}	Amostra 2 de nanocristais de celulose
CNC _{m3}	Amostra 3 de nanocristais de celulose
CNF	<i>Cellulose Nanofiber</i> (Nanofibras de Celulose)
d_{hkl}	Espaçamento interplanar
DRX	Difração de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GP	Grau Médio de Polimerização
h k l	Índices de Miller
IR	Infravermelho
m_{CNC}	massa de nanocristais de celulose utilizada na síntese
mg	Miligramas
Mt	Megatoneladas
n	Ordem de reflexão
NaBr	Brometo de sódio
NaClO	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetros
TEMPO	N-Oxil-2,2,6,6-Tetrametilpiperidina
T_{endset}	Temperatura que indica o final do evento térmico
T_f	Temperatura final de decomposição
TG	Termogravimetria
T_i	Temperatura inicial de decomposição
T_{onset}	Temperatura correspondente ao início extrapolado do evento térmico

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE ABREVISATURAS E SIGLAS	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 CELULOSE	17
3.2 NANOCELULOSE	19
3.2.1 Aplicações da Nanocelulose	22
3.3 NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	24
3.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE	25
3.4.1 Modificação Superficial Via TEMPO.....	26
3.4.2 Quantidade de grupos hidroxilas superficiais (CNC _{OH}) nos CNC.....	27
4 METODOLOGIA	29
4.1 MATERIAIS CELULÓSICOS	29
4.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL	29
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	31
4.3.2 Termogravimetria (TG).....	34
4.3.3 Termogravimetria Derivada (DTG)	35
4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
5 RESULTADOS	38
5.1 NANOCRISTAIS DE CELULOSE	38
5.1.1 Caracterização dos Nanocristais de Celulose	38
5.2 FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL COM TEMPO	41
5.3 APLICAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS	47
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

A procura por materiais menos prejudiciais ao meio ambiente se faz cada vez mais necessária em uma sociedade na qual a contaminação da natureza e ambientes urbanos com resíduos plásticos vem aumentando ao longo dos anos. Estima-se que aproximadamente 79% de todos os resíduos plásticos gerados até o ano de 2015 tenham sido acumulados em aterros ou na natureza, enquanto que 12% foram incinerados e apenas 9% foram reciclados. Caso o mesmo ritmo de produção e gestão de resíduos plásticos se mantenha, é esperado que aproximadamente 12.000 Mt (megatoneladas) de resíduos plásticos estejam acumulados em aterros ou na natureza até o ano de 2050 (Geyer et al. 2017). Uma causa para esse fenômeno deve-se ao fato da maioria dos plásticos fabricados não serem biodegradáveis, sendo que grande parte dos monômeros utilizados na fabricação, como propileno e etileno, são hidrocarbonetos derivados de combustíveis fósseis, como petróleo, além de possuírem baixa taxa de degradação demorando anos para se decompor (Brito et al., 2011). Como alternativa para esses problemas pode-se destacar a produção e utilização de biopolímeros e polímeros biodegradáveis.

Os biopolímeros são polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis. Celulose, quitina, amido, proteínas, peptídeos são exemplos de biopolímeros (ABNT, 2008). As principais matérias-primas são fontes de carbono renováveis provenientes de carboidratos derivados de plantios comerciais como cana-de-açúcar e milho, proteínas como colágeno, proteína de soro, gelatina (Patel et al., 2004), as quais possuem um ciclo de vida mais curto comparado aos combustíveis fósseis como o petróleo. Já os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis, como celulose e cana-de-açúcar, serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas, ou ainda serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Outros polímeros biodegradáveis podem também ser obtidos de combustíveis fósseis como o petróleo (Brito et al., 2011). Nesse contexto, a celulose se destaca por além de ser um biopolímero e um polímero biodegradável, apresentar várias características atrativas como baixa densidade, não toxicidade, excelentes propriedades mecânicas e presença de grupos hidroxilas que possibilitam sua funcionalização.

A celulose pode ser isolada na forma de diferentes tipos de materiais

celulósicos, como os nanocristais de celulose (CNC) e a celulose nanofibrilada (NFC). Devido aos nanocristais de celulose serem cristais de alta pureza e possuírem uma estrutura altamente ordenada, eles podem conferir, quando aplicados como fase dispersa em compósitos, mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética e de condutividade (Samir, 2005).

Através da modificação das hidroxilas presentes na superfície dos cristais, ou funcionalização dos CNC, é possível reduzir o seu caráter hidrofílico, promover uma melhor adesão à matrizes poliméricas e uma boa dispersão da carga pela matriz, permitindo a criação e/ou aperfeiçoamento de materiais para aplicações, por exemplo, em agentes antimicrobianos, sistemas carregadores de fármacos, biosensores e sistemas eletrônicos (Rao et al., 2007). Um dos métodos de modificação superficial mais eficientes e amplamente utilizado para a celulose é a oxidação mediada pelo N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), um método que modifica seletivamente a superfície da celulose sob condições aquosas.

Diante disso, o objetivo principal deste trabalho é funcionalizar os nanocristais de celulose (CNC) com o TEMPO e a partir dos resultados encontrados estudar possíveis aplicações desse material.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Funcionalizar os nanocristais de celulose (CNC) com o N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) e a partir dos resultados encontrados estudar possíveis aplicações desse material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

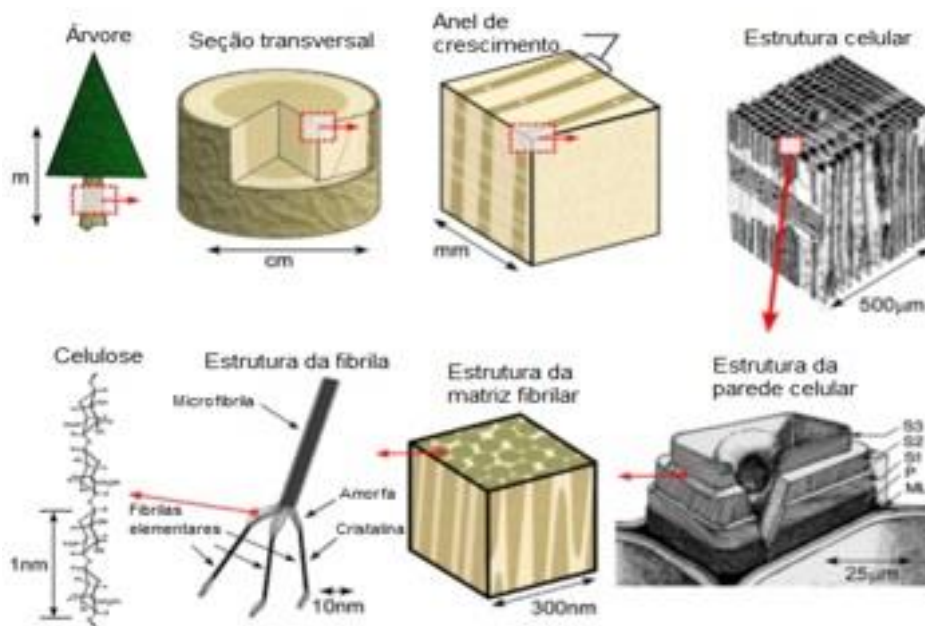
- Caracterizar os CNC puros;
- Realizar a reação de oxidação da superfície dos CNC utilizando reagente TEMPO;
- Determinar os parâmetros para variação da proporção entre os reagentes da reação de oxidação;
- Caracterizar fisicamente e quimicamente os materiais obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CELULOSE

A celulose ($[C_6H_{10}O_5]_n$) é o biopolímero mais abundante na natureza e um dos principais constituintes da parede celular de plantas, uma representação da sua estrutura está apresentada na Figura 1. A principal fonte de obtenção desse polissacarídeo semicristalino de cadeia linear é a madeira, podendo também ser obtida de outras fontes como das sementes de algodão, sisal, juta, ramie e linho (Morgado, 2009). A celulose foi descrita pela primeira vez em 1838 pelo químico francês Anselme Payen como um sólido fibroso, insolúvel em água e resistente. Porém, o termo "celulose" foi usado em 1839 em um relatório da academia francesa sobre o trabalho de Payen (Klemm et al., 2005).

Figura 1 - Representação da celulose.

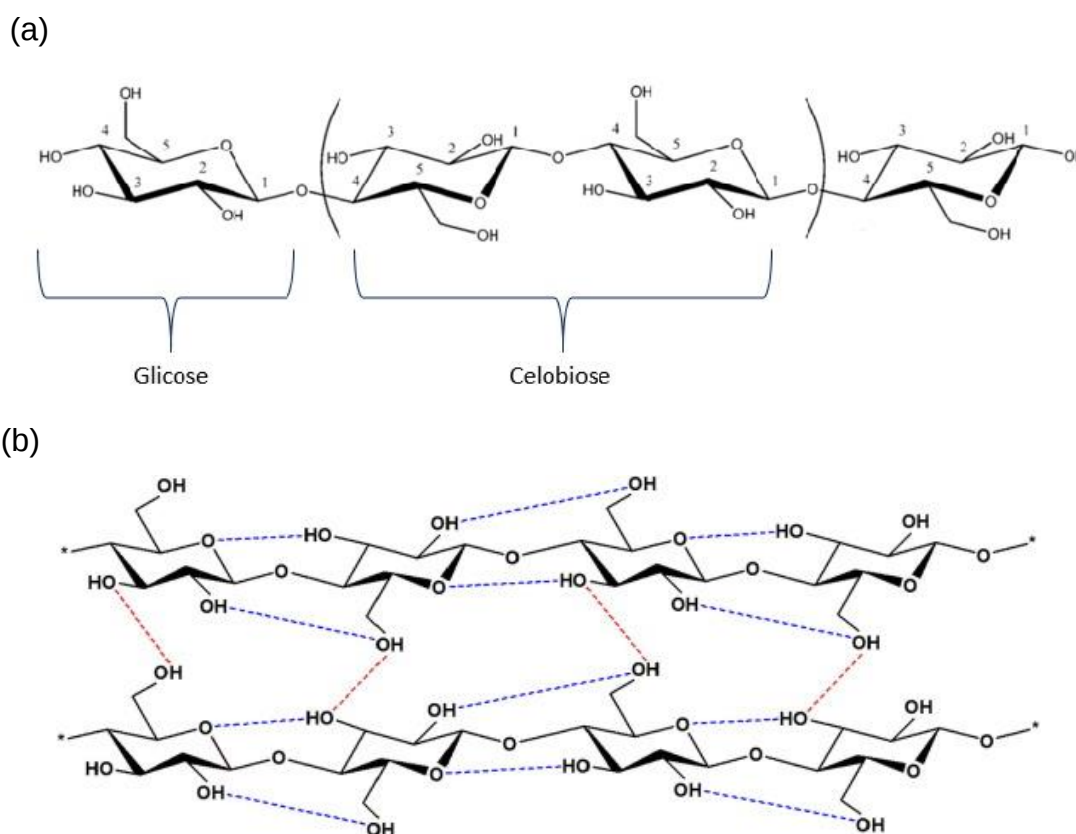


Fonte: Adaptado de MOON et al., 2011.

A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Essa unidade de repetição, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila livres que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares mantendo sua estabilidade química e estrutural (Klemm et al., 2005). Como consequência das ligações de hidrogênio e da

estrutura das fibras, a celulose é estável termicamente de aproximadamente 200 – 300 °C (Moon et al., 2011), possui alta resistência à tensão e é insolúvel na maioria dos solventes (Silva et al., 2009). A Figura 2 apresenta a estrutura da celulose (a) e as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (b). O comprimento da cadeia de celulose é indicado pelo grau médio de polimerização (GP) e varia com a origem e tratamento da matéria-prima (Samir et al., 2005). Para a polpa de madeira, por exemplo, o GP pode variar de 300 a 1.000, enquanto que para o algodão e outras fibras vegetais o GP pode variar de 800 a 1.000, podendo chegar até cerca de 44.000 para a celulose proveniente de algas (Klemm et al., 2005; Wertz et al., 2010).

Figura 2 - Estrutura de celulose (a) e ligações de hidrogênio intramoleculares (---) e intermoleculares (---) na estrutura da celulose (b).



Fonte: Adaptado de REUBROYCHAROEN et al., 2018.

As cadeias de celulose podem se organizar e formar as chamadas microfibrilas. Estas formam fios finos que apresentam diâmetro médio entre 2 nm e 20 nm com comprimento que pode atingir dezenas de micrômetros (Habib et al., 2010; Moon et al., 2011). Ao se organizar em estruturas maiores, as microfibrilas dão origem às fibras lignocelulósicas.

As microfibrilas não são completamente cristalinas, ou seja, são formadas por uma região cristalina e outra amorfa. As regiões cristalinas apresentam cadeias de celulose altamente ordenadas, em que há uma orientação preferencial das cadeias, além disso, são densas e estabilizadas pelas interações de hidrogênio. As regiões amorfas, por outro lado, apresentam cadeias menos ordenadas, nas quais as cadeias de celulose se encontram mais afastadas. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação (Klemm et al., 2005; Silva et al., 2009; Spagnol, 2013).

Existem várias formas cristalinas, no entanto, as mais conhecidas são celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV, sendo que as que ocorrem com mais frequência são a celulose I e II (Dumitriu, 2005). A celulose I (celulose nativa) é a celulose natural, composta por uma estrutura tridimensional, a qual apresenta duas estruturas cristalinas distintas: celulose I_α (células unitárias triclinicas) e I_β (células unitárias monoclinicas). Através dos processos de regeneração e mercerização a celulose I pode ser convertida em celulose II, outra forma cristalina mais estável. O polimorfo celulose III pode ser obtido por tratamento da celulose I e II com amônia líquida a -80 °C, ou com algumas aminas como o etileno diamina, enquanto que a celulose IV, outro polimorfo, pode ser obtida aquecendo-se a celulose III em glicerol a 260 °C (Morgado, 2009 e Huber, 2011).

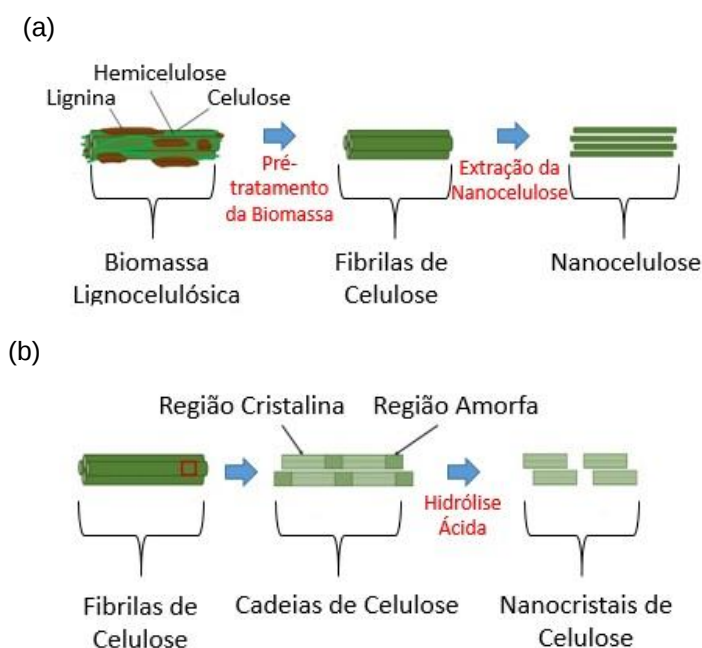
3.2 NANOCELULOSE

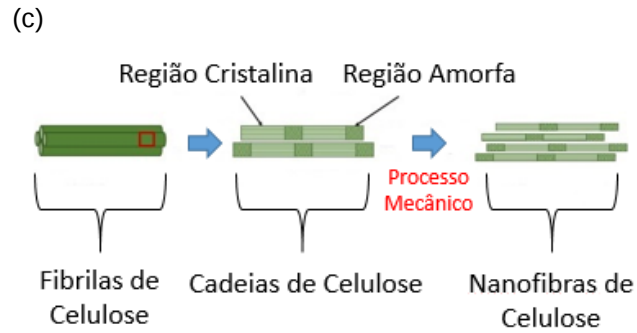
A nanocelulose é um material natural, composto por estruturas de celulose que possuem pelo menos uma das dimensões com valor menor ou igual a 100 nm, podendo ser obtida a partir de fibras vegetais, bactérias e algas (Silva, 2009). Este material tem despertado grande interesse por pesquisadores e na indústria devido suas características como: alta resistência à tração (até 10 GPa), alta rigidez (módulo de elasticidade de até 200 GPa), alta área superficial, baixa densidade (cerca de 1,6 g/cm³), presença de grupos hidroxila que possibilitam a modificação de sua superfície, e biodegradabilidade (Abdula, 2018). Materiais celulósicos em nanoescala podem ser apresentados de duas formas principais: nanocristais de celulose e nanofibras de celulose. Apesar de ambos os tipos possuírem a composição química parecida, eles se diferem, dentre outras propriedades, quanto a morfologia, tamanho de partícula e cristalinidade (Abdula, 2018). Os nanocristais de celulose (do inglês *Cellulose Nanocrystal*, CNC), são geralmente extraídos de fibrilas de

celulose por hidrólise ácida. A nanofibra de celulose (do inglês *Cellulose Nanofiber*, CNF) é flexível e emaranhada, podendo ser extraída de fibrilas de celulose através de métodos mecânicos. Possui de 1-100 nm de diâmetro e 500-2000 nm de comprimento. Quando a celulose é sintetizada por bactérias é obtida a celulose bacteriana (do inglês *Bacterial Cellulose*, BC). As bactérias produzem as cadeias de glicose dentro de seus corpos e depois realizam a extrusão dessas cadeias através de pequenos poros presentes em seu envelope celular. Essas cadeias formam espécies de fitas com diâmetros médios de 20–100 nm e comprimentos na escala de micrômetros, com grande área superficial por unidade (Abbdula, 2018).

Geralmente a extração da nanocelulose é feita em duas etapas. A primeira envolve pré-tratamentos (branqueamento, tratamento alcalino, etc) realizados com o objetivo de remover os componentes não celulósicos, como ceras, hemicelulose, ligninas, entre outros (Figura 3a). A segunda etapa está relacionada com o tipo do material celulósico, onde fibras ou fibrilas de celulose, de cristalinidade intermediária, são submetidas à processos mecânicos ou químicos (hidrólise enzimática e hidrólise ácida) para obtenção de partículas de celulose altamente cristalinas de dimensões nanométricas, os CNC (Moon, 2011), Figura 3b. Esses tratamentos podem ser utilizados separadamente, ou podem ser combinados para obter partículas com características apropriadas (Leite, 2015).

Figura 3 – Etapas do processo de extração da nanocelulose (a), obtenção de dos CNC (b) e CNF (c).

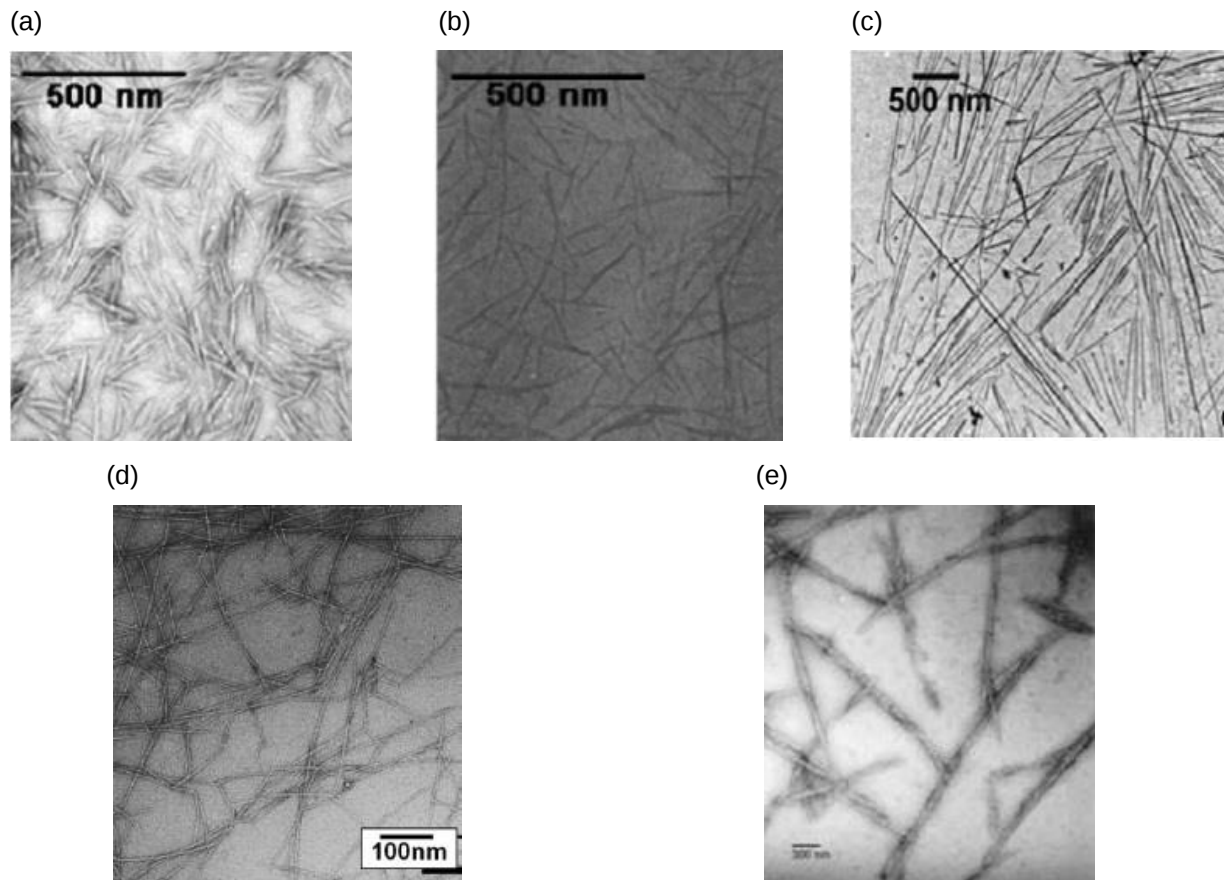




Fonte: Adaptado de REUBROYCHAROEN et al., 2018

A Figura 3c mostra o esquema da celulose nanofibrilada que pode ser extraída das cadeias de celulose pela clivagem das fibrilas no eixo longitudinal da força que é aplicada por processo mecânico (Moon, 2011). Na Figura 4 são apresentadas as micrografias de diferentes nanoceluloses (CNC, CNF e BC).

Figura 4 – Microscopia eletrônica de transmissão de: CNC obtidos do algodão (a), polpa de beterraba-sacarina (b), tunicina (c), CNF (d) e BC (e).



Fonte: MOON et al., 2011; ARANGUREN et al. 2009 e MIAO; HAMAD 2013.

As propriedades atrativas apresentadas pela nanocelulose faz com que ela possa ser utilizada em várias aplicações, por exemplo: materiais nanocomósitos, baterias, papéis transparentes, filmes biodegradáveis, aplicações em áreas médicas como em curativos e na substituição de vasos sanguíneos, entre outras (Abdula, 2018).

3.2.1 Aplicações da Nanocelulose

Com excelentes propriedades, além de ser biodegradável, a nanocelulose é atraente para aplicações em diversas áreas, por exemplo, como carga em matrizes poliméricas devido às suas excelentes propriedades mecânicas (Reubroycharoen et al. 2018). Wang et al. (2007) estudaram as propriedades mecânicas de polímeros sintéticos feitos pela adição de nanocelulose extraída da soja e concluíram que a resistência à tração e a rigidez do polímero reforçado com nanocelulose foram significativamente aumentadas quando comparadas com os polímeros que não foram adicionados nanocelulose.

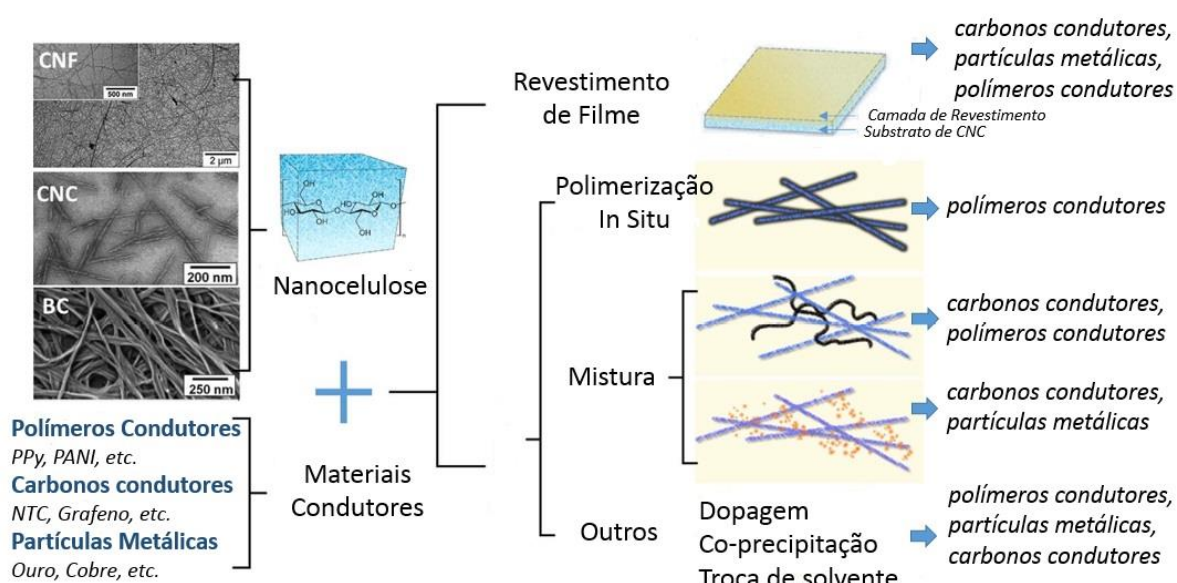
Devido à sua baixa toxicidade, caráter renovável, boa biocompatibilidade e excelentes propriedades físicas, a nanocelulose é amplamente aplicada na área médica (Abitbol et al., 2016). Hakkarainen et al. (2016) utilizaram nanofibras de celulose obtidas pelo branqueamento das polpas de bétula para curativos de feridas e descobriram que as nanofibras de celulose podem ser altamente biocompatíveis com os locais doadores para enxerto de pele. O curativo de nanocelulose pode ser bem aderido à ferida e facilmente removido após a recuperação da pele (Abitbol et al., 2016). Outras aplicações da nanocelulose na área médica também foram estudadas nos últimos anos, como entrega de drogas em células-alvo, implante de tecidos moles, substituições de vasos sanguíneos, entre outras (Jorfi et al., 2015 e Lin et al., 2014). Além das aplicações citadas, a nanocelulose também pode ser aplicada em outras áreas, por exemplo, ser utilizada como espessante em cosméticos, agente de texturização em alimentos, embalagens biodegradáveis, adsorvente de CO₂ e na recuperação de óleo (Guise et al., 2016, Kaushik et al., 2016, Gebald et al., 2011 e Li et al., 2016).

Os interesses na utilização de nanocelulose em aplicações de energia também vem aumentando exponencialmente. A nanocelulose geralmente não pode ser usada diretamente na fabricação da maioria dos dispositivos de energia devido a sua natureza eletricamente não condutora, com isso, atualmente é estudada a fabricação de materiais condutores a base de nanocelulose combinados com materiais condutores (Du et

al. 2017).

Materiais condutores são aqueles que permitem o fluxo de corrente elétrica. Muitos tipos de materiais condutores, como polímeros condutores, materiais de carbono (nanotubos de carbono, grafeno, negro de fumo, etc.) e partículas metálicas com diferentes níveis de condutividade se encaixam nesta definição. O material condutor é essencial na fabricação de dispositivos de energia. Esses materiais condutores podem ser combinados com a nanocelulose para a obtenção de um novo composto com as vantagens de ambos os componentes (Du et al. 2017). Abordagens genéricas para fabricação desses materiais são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Rotas para fabricação de condutores baseadas em nanocelulose.



Fonte: Adaptado de DU et al. 2017.

Dois métodos principais são geralmente empregados na fabricação de condutores híbridos baseados em nanocelulose. O primeiro consiste no revestimento com materiais condutores na superfície dos substratos de nanocelulose e o segundo método se baseia na mistura de materiais condutores dentro do substrato de nanocelulose. Para o primeiro método, a nanocelulose serve como substrato, e sua superfície pode ser revestida pelos diversos materiais condutores mencionados acima. Todos os tipos de revestimento, como partículas, soluções, deposição a vapor e pulverização catódica podem ser aplicados. O revestimento pode ser decorativo, funcional ou ambos. Para o segundo método pode-se utilizar a polimerização *in situ* na fabricação do compósito. A polimerização *in situ* é uma forma comum de introduzir polímeros condutores em uma matriz de nanocristais de celulose. Os CNC dispersos são impregnados com um monômero e então um

nanocompósito é produzido pela adição de um iniciador (Wu et al., 2014 e Bhanvase et al., 2014). Materiais condutores de carbono e nanopartículas metálicas são geralmente misturados à fibras de nanocelulose para formar condutores híbridos (Du et al. 2017).

3.3 NANOCRISTIAS DE CELULOSE

Os nanocristais de celulose (CNC) são pequenas partículas cristalinas de celulose no formato de agulhas que apresentam alta resistência mecânica, baixa densidade ($1,58\text{--}1,59\text{ g/cm}^3$) (Huber et al., 2011), alto módulo de elasticidade (130-250 GPa) (Siqueira, Bras e Dufresne, 2010), cristalinidade entre 68 a 94% (elevada rigidez) (Moon et al., 2011 e Teixeira et al., 2011) e dimensões que variam de 5 a 10 nm de diâmetro e de 100 a 500 nm de comprimento (Braun, Dorgan e Chandler, 2008). Apesar da obtenção dos nanocristais ser realizada quimicamente através de hidrólise ácida ou enzimática, o método mais utilizado é via hidrólise ácida. Os domínios cristalinos da celulose são preservados na hidrólise ácida, pois as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que é utilizada. As dimensões dos nanocristais dependem principalmente das condições de hidrólise como concentração e tipo do ácido, tempo, temperatura e a fonte de celulose (Spagnol, 2013).

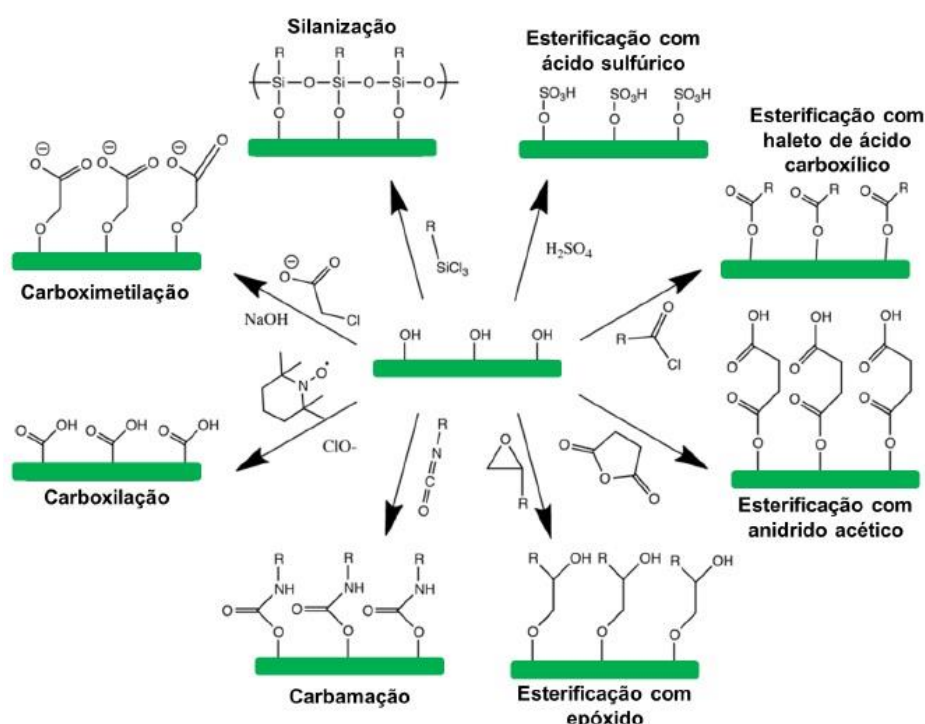
Ao utilizar ácido clorídrico na hidrólise ácida é possível obter um material com baixa estabilidade coloidal (Klemm et al., 2005) e que apresenta uma limitada dispersão em solução aquosa (Araki et al., 1998) devido as partículas tenderem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio (Spagnol, 2013). Por outro lado, na hidrólise por ácido sulfúrico tem-se a vantagem de obter suspensões aquosas estáveis de nanocristais, devido ao balanço de forças de atração e repulsão eletrostáticas entre os nanocristais, causadas pela presença de grupos sulfato na superfície dos mesmos. Porém, a estabilidade térmica dos nanocristais é comprometida com a introdução de grupos sulfato, pois há a possibilidade de ocorrer dessulfatação e degradação dos mesmos sob aquecimento (Leite, 2015).

3.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Existem diferentes métodos para a realização da modificação, ou funcionalização, da superfície dos nanocristais de celulose, como por exemplo, a

modificação como resultado do método de isolamento do material celulósico, a modificação via adsorção, a qual permite o estabelecimento de interações físicas entre os CNC e o agente modificador, e a modificação química, por meio de reações com as hidroxilas superficiais dos CNC. A Figura 6 apresenta algumas possibilidades para a modificação superficial.

Figura 6 - Alternativas para a modificação química da superfície dos nanocristais de celulose.



Fonte: Adaptado de MOON et al., 2011.

O objetivo da modificação superficial dos CNC é reduzir o caráter hidrofílico dos CNC, promover uma melhor adesão à matrizes poliméricas e uma boa dispersão da carga pela matriz, ou ainda adicionar funcionalidade específica aos CNC, permitindo a criação e/ou aperfeiçoamento de materiais para aplicações, como por exemplo, em agentes antimicrobianos, sistemas carregadores de fármacos, biosensores e sistemas eletrônicos.

3.4.1 Modificação Superficial Via TEMPO

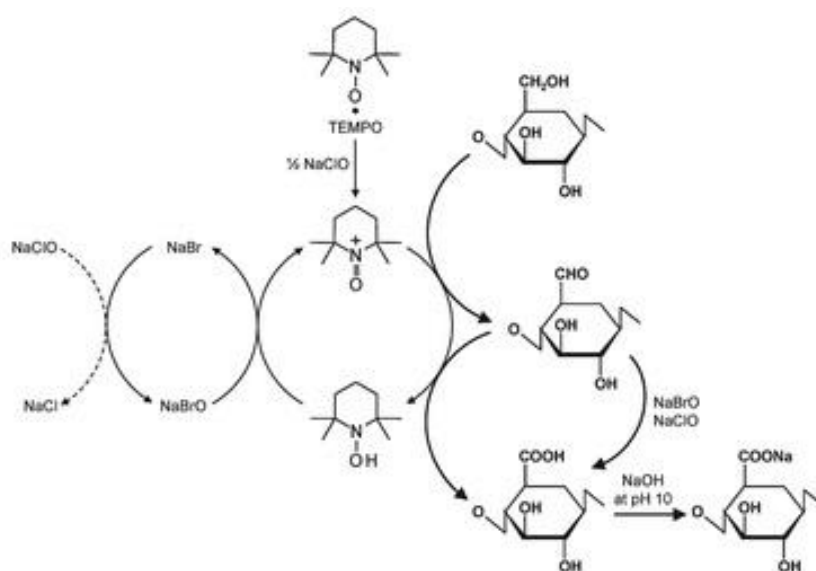
A oxidação da celulose utilizando o reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) é um dos tratamentos mais eficazes e bastante discutido na literatura. Através desse reagente é possível a modificação seletiva da superfície da

celulose, oxidando álcoois primários e secundários em condições brandas e tempo reacional reduzido. O princípio básico deste pré-tratamento consiste na oxidação de fibras de celulose através da adição de NaClO na presença de quantidades catalíticas de TEMPO e NaBr em pH 10-11, à temperatura ambiente (Nascimento, 2018).

Particularmente, Nooy et al., 1995, aplicou pela primeira vez a oxidação mediada por TEMPO em polissacarídeos solúveis em água, como amido, amilodextrina e pululano para conversão regioesletiva de hidroxilas primárias C6 em grupos carboxilato. Neste sistema, quantidades catalíticas de TEMPO e NaBr foram dissolvidas em soluções de polissacarídeos em pH 10-11, e a oxidação foi iniciada pela adição de solução de NaClO como oxidante primário (Isogai et al., 2011).

De acordo com o esquema mostrado na Figura 7, a oxidação dos grupos hidroxila ligados a ao carbono C6 da celulose formam grupos carboxilatos. O processo de oxidação pode ser monitorado a partir do padrão de consumo de NaOH aquoso, que é continuamente adicionado à mistura para manter o pH a 10 durante a oxidação (Isogai et al., 2011).

Figura 7 - Oxidação regioesletiva de hidroxilas primárias do carbono C6 de celulose em grupos carboxilato por oxidação de TEMPO/NaBr/NaClO em água à pH 10-11.



Fonte: ISOGAI et al., 2011.

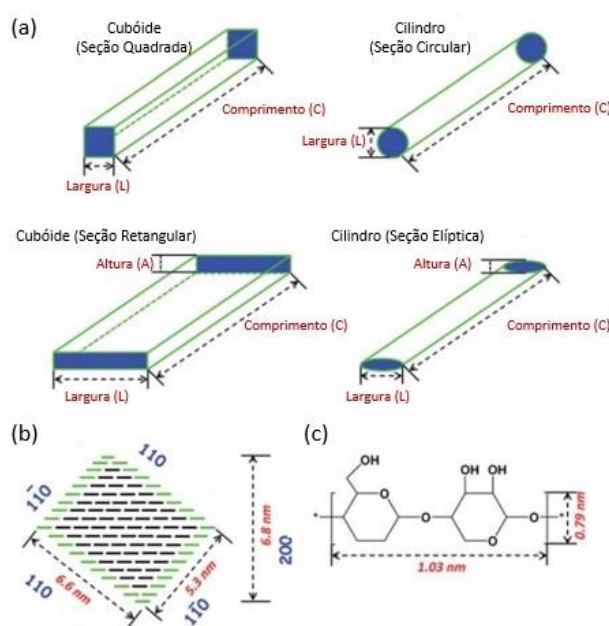
A oxidação via TEMPO também pode ser utilizada na obtenção de nanofibras de celulose de origem vegetal e apresenta vantagens em comparação a outros

métodos utilizados como alta taxa de reação, alta relação de conversão, alta seletividade e diminuição parcial do peso molecular dos polissacarídeos durante o processo (Pierre et al., 2017 e Nascimento, 2018).

3.4.2 Quantidade de grupos hidroxilas superficiais (CNC_{OH}) nos CNC

De acordo com Lin e Dufresne, 2014, o número de moles de hidroxilas superficiais por área de CNC pode ser calculado utilizando parâmetros da célula unitária da celulose. São descritos quatro modelos para dimensionar a área superficial total dos CNC com base em sua forma geométrica: cilindro de seção circular, cilindro de seção elíptica, cubóide de seção quadrada e cubóide de seção retangular. Outros parâmetros também podem ser utilizados como a densidade da celulose e a massa de CNC utilizada, além de parâmetros morfológicos como diâmetro e comprimento dos CNC (Lin e Dufresne, 2014 e Zanata, 2017). A Figura 8 mostra em detalhes os quatro modelos (a), uma região cristalina elementar idealizada para nanocristais de celulose de algodão a partir da análise de DRX (b) e a conformação química e dimensões de uma única unidade de celobiose (c).

Figura 8 - Modelos esquemáticos de (a) um nanocristal de celulose em forma de bastão individual e suas dimensões; (b) uma região cristalina elementar idealizada para nanocristais de celulose de algodão a partir da análise de DRX (uma barra preta representa uma cadeia de glucano e as barras verdes são cadeias de glucano disponíveis na superfície); (c) conformação química e dimensões de uma única unidade de celobiose.



Fonte: Adaptado de LIN e DUFRESNE, 2014.

As reações de modificação da superfície da celulose são governadas por diferentes fatores. Portanto, é de grande interesse conhecer a quantidade grupos hidroxilas na superfície dos CNC, uma vez que assim é possível otimizar os parâmetros reacionais e obter uma modificação mais eficiente.

4 METODOLOGIA

A execução do trabalho foi dividida em duas atividades: atividade A1, relacionada à caracterização dos materiais celulósicos, e atividade A2, relacionada à modificação superficial dos nanocristais de celulose.

4.1 MATERIAIS CELULÓSICOS

A atividade (A1) consistiu na caracterização dos materiais celulósicos utilizados ao longo do trabalho. Os nanocristais utilizados foram adquiridos, na forma de pó seco, do *The Process Development Center (University of Maine, USA)* e foram isolados pelo fornecedor a partir da reação de hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico.

4.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

A atividade (A2) consistiu no estudo da síntese para a modificação superficial dos nanocristais de celulose (CNC). As etapas para a realização da presente atividade foram:

E1 – Funcionalização da superfície com TEMPO

E2 – Determinação dos parâmetros para variação da morfologia e o volume do poro

E3 - Caracterização física dos materiais obtidos

As atividades desenvolvidas para a execução de cada etapa estabelecida foram:

Modificação via oxidação utilizando TEMPO: O presente método baseou-se na preparação de CNC oxidado via modificação superficial utilizando catalisador N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) para promoção de reação de oxidação das amostras celulósicas. Metodologia: 50 mg de reagente TEMPO e 10 mg de brometo de sódio (NaBr) foram adicionados a 50 mL de água deionizada. As amostras secas de nanocelulose (0,5g) foram adicionadas à solução preparada e permaneceram em agitação mecânica vigorosa por 2 h. Em seguida, o pH das amostras foi justado em 10, através da adição de gotas de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 molar. Então, 5 mL de uma solução de hipoclorito de sódio (3% em massa) foram adicionados gradualmente dando início à reação de oxidação a qual permaneceu sob agitação mecânica por 3h. As amostras foram

decantadas, prosseguindo o processo de gelificação de forma lenta. O pH da mistura foi ajustado para baixos valores para promover a ionização dos grupos hidroxilas da superfície. Após a gelificação, foi realizado o processo de troca de solvente usando etanol, com 5 ciclos de troca do solvente por etanol puro. Após essas etapas os géis estiveram prontos para as caracterizações. O mesmo procedimento foi realizado aumentando 25% e 50% em massa de TEMPO (62,5 mg e 75 mg) e de NaBr (12,5 mg e 15 mg).

Para este trabalho, foi escolhido o modelo do cilindro de seção circular para o cálculo da área superficial total dos CNC. Para o cálculo do número de moles de hidroxilas superficiais dos CNC, utilizou-se o número de hidroxilas por área superficial calculada por Lin e Dufresne, 2014, que é de $8,13 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, e este valor foi multiplicado pela área total de CNC ($A_{\text{total(CNC)}}$), calculada de acordo com a Equação 1, onde m_{cnc} é a massa de CNC usada na síntese (em gramas), ρ_{celulose} é a densidade da celulose ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$) e d é o diâmetro dos CNC utilizados (10 nm).

$$A_{\text{total(cnc)}} = \frac{M_{\text{cnc}}}{\rho_{\text{celulose}}} \frac{4}{d} \quad \text{Eq.1}$$

Substituindo na Equação 1 os valores da massa de CNC utilizada (0,5 g), densidade da celulose ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$) e diâmetro dos CNC (20 nm), obtêm-se o valor de $66,67 \text{ m}^2$. Multiplicando o valor encontrado ($66,67 \text{ m}^2$) pelo número de hidroxilas por área superficial de CNC ($8,13 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$) obtêm-se o valor de $5,42 \times 10^{-4} \text{ mol}$, correspondente ao número de moles de hidroxilas superficiais dos CNC. A Tabela 1 mostra um comparativo do número de moles de hidroxilas superficiais nos CNC com a quantidade de cada reagente utilizado para a reação. É possível observar que a quantidade de reagente TEMPO apresenta um valor próximo ao encontrado para o número de moles de hidroxilas superficiais.

Tabela 1: Quantidade de grupos hidroxilas superficiais (CNC_{OH}) nos CNC e de reagentes.

Número de moles de hidroxilas superficiais nos CNC (mol)	TEMPO (mol)	NaBr (mol)	NaClO (mol)
$5,42 \times 10^{-4}$	$3,27 \times 10^{-4}$	$9,82 \times 10^{-5}$	$8,64 \times 10^{-2}$

A Tabela 2 apresenta a descrição das amostras preparadas (CNC, CNC_{m1}, CNC_{m2} e CNC_{m3}) e a quantidade de reagente utilizado em cada reação de modificação superficial.

Tabela 2: Composição das amostras preparadas.

Amostra	CNC (mg)	Água deionizada (ml)	NaClO (ml)	TEMPO (mg)	NaBr (mg)
CNC	500	50	-	-	-
CNC_{m1}	500	50	5	50	10
CNC_{m2}	500	50	5	62,5	12,5
CNC_{m3}	500	50	5	75	15

Morfologia e tamanho do poro: variações nas composições dos reagentes foram realizadas para verificar alterações, tanto no diâmetro, como na morfologia dos poros; além de indiretamente alterar o volume da amostra.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

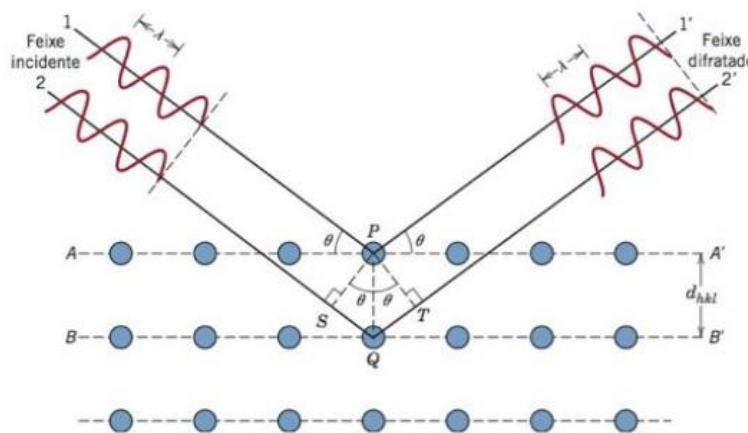
As amostras foram avaliadas por análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliação do grau de cristalinidade dos materiais celulósicos, bem como a formação das partículas metálicas. A partir de ensaios de termogravimetria (TG) a estabilidade térmica dos materiais foi avaliada. A seguir, uma descrição das técnicas utilizadas será apresentada.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

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

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda encontra obstáculos separados de forma regular que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com pequenos comprimentos de onda e altas energias. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe (Callister, 2012), como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')



Fonte: CALLISTER, 2012.

De acordo com a Equação 2 (Lei de Bragg), pode-se relacionar o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Eq.2}$$

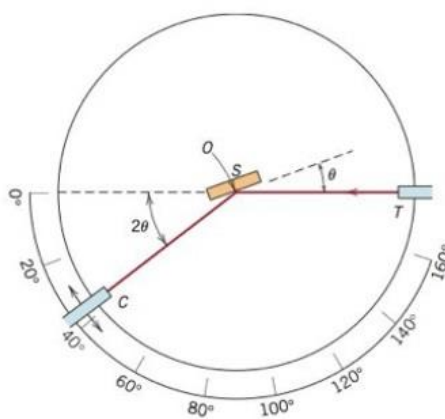
sendo n a ordem da reflexão, d_{hkl} o espaçamento interplanar, λ o comprimento de onda, θ o ângulo de incidência do feixe de raios X e h, h e l representam os índices de Miller. A lei de Bragg é uma condição necessária para a difração por cristais reais, mas não é uma condição suficiente, pois especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados apenas nos vértices da célula. Caso a Lei de Bragg não seja satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva e será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade (Callister, 2012).

O aparelho utilizado para obter os ângulos em que ocorre a difração é chamado difratômetro, no qual a amostra pulverizada ou policristalina composta por

inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente são expostas a uma radiação X monocromática. No difratômetro tradicional, o feixe difratado é captado por meio de detector, segundo um arranjo geométrico com a fonte de raios X e a amostra, conhecido como a geometria parafocal Bragg-Brentano, possibilitando a obtenção do ângulo 2θ (Gobbo, 2009).

A Figura 10 é utilizada como forma de esquematização das características do difratômetro e da geometria parafocal Bragg-Brentano. Uma amostra S no formato de uma chapa plana é posicionada de forma que são possíveis rotações ao redor do eixo identificado por O . O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas através de um contador C . O contador é montado sobre uma plataforma móvel que também pode girar ao redor do eixo O . A plataforma e a amostra são acopladas mecanicamente, de modo que, ao rotacionar a amostra em um ângulo θ , o contador rotacional se move em um ângulo 2θ , mantendo os ângulos de incidência e reflexão iguais uns aos outros. Conforme o contador vai se movimentando a uma velocidade angular constante, a intensidade do feixe difratado é plotada automaticamente em função de 2θ . O ângulo 2θ é medido experimentalmente e conhecido como ângulo de difração (Callister, 2012).

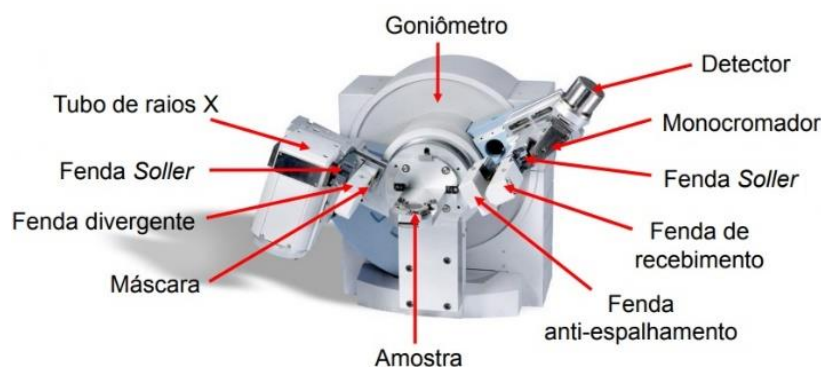
Figura 10 - Diagrama esquemático da geometria parafocal Bragg-Brentano encontrada em um difratômetro de raios X comercial.



Fonte: CALLISTER, 2012.

A Figura 11 apresenta um difratômetro comercial com uma configuração clássica Bragg-Brentano.

Figura 11 - Difratorômetro comercial com uma configuração clássica Bragg-Brentano.



Fonte: GOBBO, 2009.

4.3.2 Termogravimetria (TG)

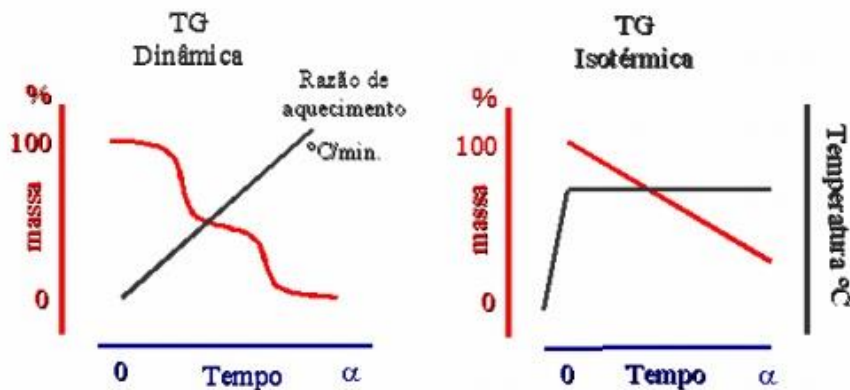
As medidas de análise termogravimétrica (TGA) foram conduzidas em um equipamento TA 2950, no intervalo entre 25-700 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e fluxo de argônio.

A termogravimetria (TG) pode ser definida como uma técnica de análise térmica para determinar a variação de massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Através desta técnica pode-se obter: a temperatura em que inicia a decomposição da massa das amostras, a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa e constante, o acompanhamento de reações de desidratação, decomposição, oxidação, combustão, entre outras. Os três métodos termogravimétricos normalmente utilizados são: quase-isotérmico, em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação da massa, a partir da variação da massa detectada pela balança, a temperatura é mantida constante até a obtenção de um novo patamar; dinâmico (não-isotérmico), em que a perda de massa é registrada continuamente conforme a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear; e isotérmico, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante (Canevarolo, 2004 e Pereira, 2013).

Nas curvas de TG é possível identificar as temperaturas T_i , temperatura na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar; T_f , temperatura na qual as variações acumuladas de massa atingem o valor máximo; T_{onset} , temperatura correspondente ao início extrapolado do evento térmico, sendo

utilizada na prática nas análises das curvas por ser mais fácil de ser determinada em comparação a temperatura inicial e T_{endset} que indica o final do evento térmico (Canevarolo, 2004 e Pereira, 2013). Através da Figura 12 é possível identificar o comportamento das amostras analisadas através da TG nos modos dinâmica e isotérmica.

Figura 12 - Curvas TG dinâmica e TG isotérmica.



Fonte: PEREIRA, 2013.

4.3.3 Termogravimetria Derivada (DTG)

Na termogravimetria derivada (DTG) são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo ou à temperatura, registradas em função da temperatura ou do tempo. A curva DTG possibilita a visualização das mesmas informações da curva TG, porém, de um modo diferente. Em uma curva DTG, a área do pico sob a curva é diretamente proporcional à variação de massa, além disso, a altura do pico, a qualquer temperatura, fornece a razão de variação de massa naquela temperatura (Canevarolo, 2004).

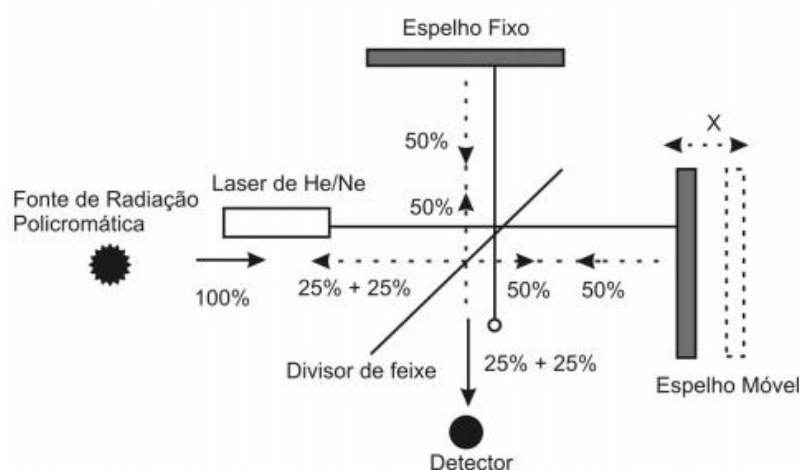
4.3.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier permite obter um espectro no infravermelho de absorção ou emissão de uma amostra, estando ela no estado sólido, líquido ou gasoso. A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia vibracional estuda

a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho (IR) e espalhamento Raman. Os aparelhos usados para se obter o espectro da absorção no infravermelho (IR) são de dois tipos: espectrofotômetro dispersivo e espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR) (Canevarolo, 2004).

O espectrômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. Os elementos de um espectrômetro FTIR variam de acordo com as regiões do infravermelho em estudo, sendo a unidade interferométrica seu principal componente, que contém o divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A configuração óptica do interferômetro varia de acordo com o fabricante do aparelho, mas seu funcionamento e os princípios envolvidos são semelhantes. Com base na Figura 13 é possível visualizar o esquema de um espectrômetro FTIR (Canevarolo, 2004).

Figura 13 - Representação de um espectrômetro FTIR.



Fonte: CANEVAROLO 2004.

O feixe IR (cônico) que incide em um espelho côncavo é convertido em raios paralelos cilíndricos e dirigido a um divisor de feixe, de área circular, posicionado a um dado ângulo (normalmente de 45°) de incidência, que divide o feixe paralelo em duas partes iguais, a primeira metade refletindo na direção perpendicular à incidência em direção a um espelho plano fixo, e a outra metade transmitindo na direção de incidência a um espelho plano móvel (CANEVAROLO, 2004). O espelho fixo está a uma distância fixa (l) do divisor de feixe e o espelho móvel está a uma distância variável ($l+X$) do divisor de feixe, onde X representa a distância que o espelho móvel percorrerá durante a varredura. A

radiação dirigida ao espelho fixo sofre reflexão total e atinge novamente o divisor de feixe, onde metade é refletida em direção à fonte IR e a outra metade transmitida pelo divisor de feixe. O mesmo acontece com a radiação dirigida ao espelho móvel, que reflete totalmente a radiação incidente em direção ao divisor de feixe. Metade será refletida na direção perpendicular à incidência e metade será transmitida pelo divisor de feixe (Canevarolo, 2004).

Neste trabalho, a caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi conduzida em um espectrofotômetro Bomem MB B100, operando a uma resolução de 4 cm^{-1} . Foram realizadas 16 varreduras na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

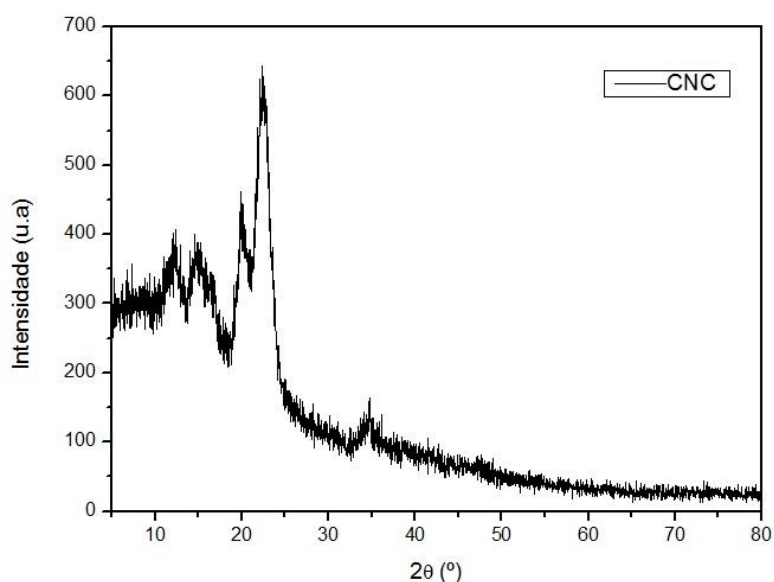
5 RESULTADOS

5.1 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os nanocristais na forma de pó foram analisados pela técnica de difração de raios X. Na Figura 14 é apresentada uma curva representativa do padrão de difração de raios X dos CNC.

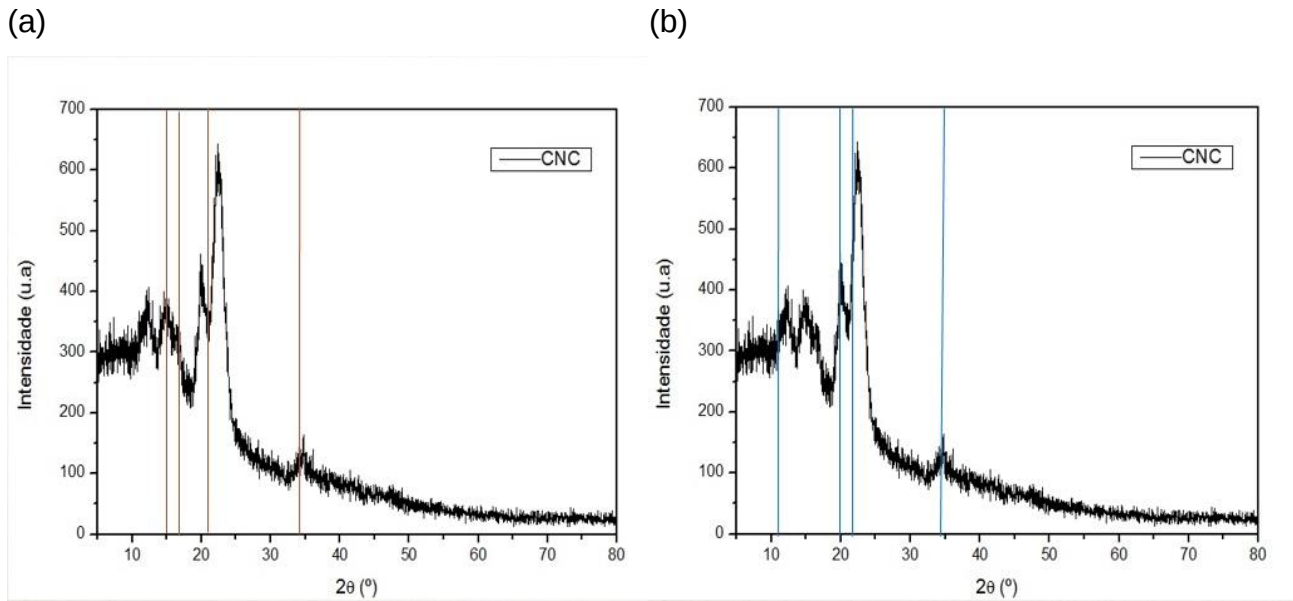
Figura 14 - Difratoograma dos nanocristais de celulose (CNC) puro.



Fonte: Do autor, 2020.

Comparando os difratogramas presentes na literatura (Figura 16) com o difratograma dos CNC deste trabalho (Figura 14) é possível observar padrões de difração com picos característicos da celulose I em (15°, 16°, 23° e 34°) e picos em 12°, 20°, 22° e 34°, os quais são característicos da celulose II, o que indica polimorfismo (mistura de celulose I e II). A Figura 15 destaca os picos característicos para celulose I (a) e celulose II (b).

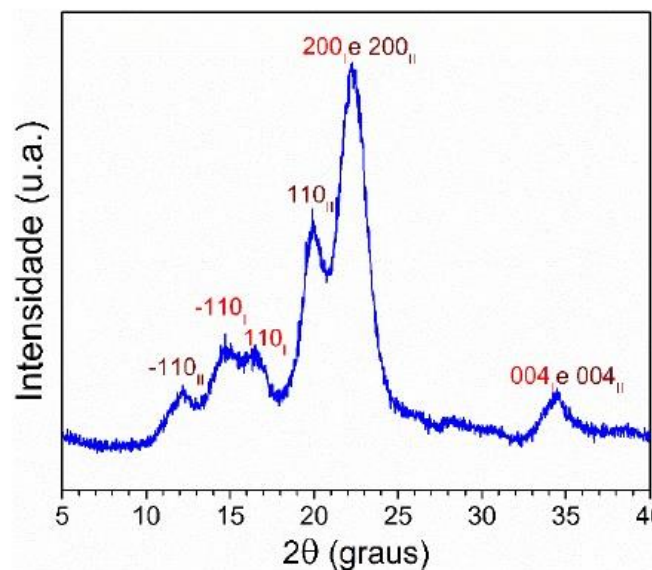
Figura 15 - Difratoograma com os picos característicos para celulose I (a) e celulose II (b).



Fonte: Do autor, 2020

Na Figura 16, um difratograma dos CNC usados neste trabalho, e já publicado na literatura, mostra os picos cristalinos, os quais são resultado da composição de diferentes planos cristalinos. Neste difratograma é possível observar com maior detalhe os padrões de difração característicos desse material. O pico em $14,7^\circ$ é uma combinação dos planos cristalinos (011), (101) e (-110) da celulose I (PENG et al., 2013).

Figura 16: Difratoograma de raios X de CNC com índices correspondentes à atribuição dos planos cristalinos.



Fonte: ZANATA, 2017.

A celulose I é a forma mais comum de estrutura cristalina da celulose, porém em processos de isolamento desta partícula a partir de fibras vegetais, levando a exposição das fibras a altas concentrações de soluções alcalinas pode proporcionar o aparecimento da estrutura da celulose II. De acordo com a literatura, a ocorrência de transformação polimórfica de parte da celulose I para celulose II dentro dos domínios cristalinos pode ser atribuída ao tratamento com solução aquosa de NaOH ($\approx 10\%$ em massa) (ZANATA, 2017).

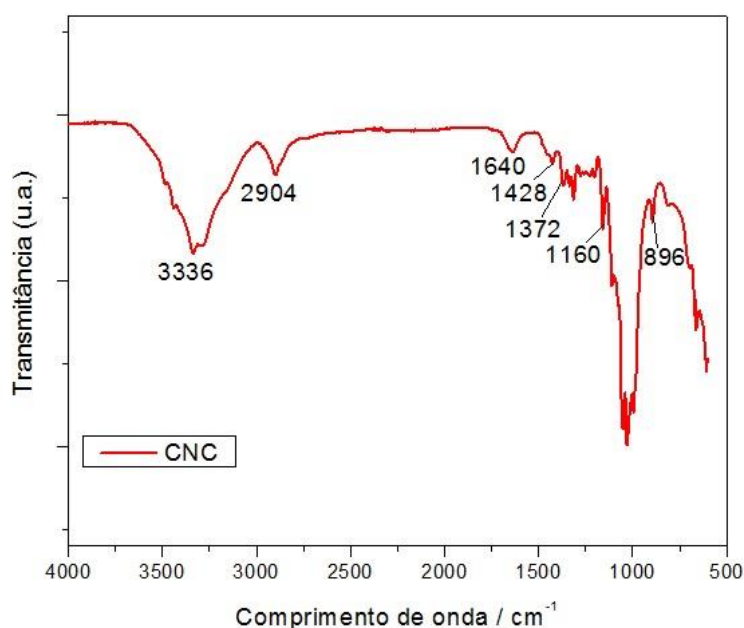
O índice de cristalinidade (IC) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de estruturas cristalinas. O método mais comumente empregado para calcular a cristalinidade da celulose foi desenvolvido por Segal *et. al.* em 1959, utilizando a equação a seguir.

$$IC = \frac{I_{\text{cristalino}} - I_{\text{amorfo}}}{I_{\text{cristalino}}} \times 100 \quad \text{Eq.3}$$

Onde, $I_{\text{cristalino}}$ é a intensidade do pico em $2\theta \sim 22^\circ$ e I_{amorfo} é a intensidade da região de mínimo em $2\theta \sim 18^\circ$. Para o CNC utilizado neste estudo o IC foi de 61,05%.

A caracterização química das partículas foi obtida por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), obtendo-se o resultado apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Espectro de FTIR dos nanocristais de celulose (CNC) puros.



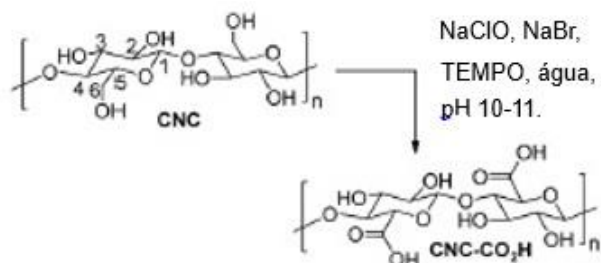
Fonte: Do autor, 2020.

Os nanocristais de celulose apresentam bandas características de absorção no infravermelho. O espectro de FTIR apresentado na Figura 17 apresenta bandas características da celulose natural localizadas em 3336 cm^{-1} (estiramento do grupo O-H), em 2904 cm^{-1} (estiramento do grupo C-H) e em 1108 e 1160 cm^{-1} (estiramento do grupo C-O-C referente à estrutura do sacarídeo), confirmando a caracterização química desta nanopartícula. A caracterização por FTIR destas nanopartículas é semelhante à caracterizações repostadas na literatura (ZANATA, 2017).

5.2 FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL COM TEMPO

A modificação superficial dos materiais celulósicos é o parâmetro chave para ampliar a possibilidade de aplicações deste material. Nesse trabalho, foi empregado o método de oxidação utilizando o reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO). Este reagente é capaz de oxidar álcoois primários e secundários em condições brandas e tempo reacional reduzido. A Figura 18 mostra um esquema geral da reação de oxidação via TEMPO.

Figura 18 – Reação de oxidação via TEMPO.



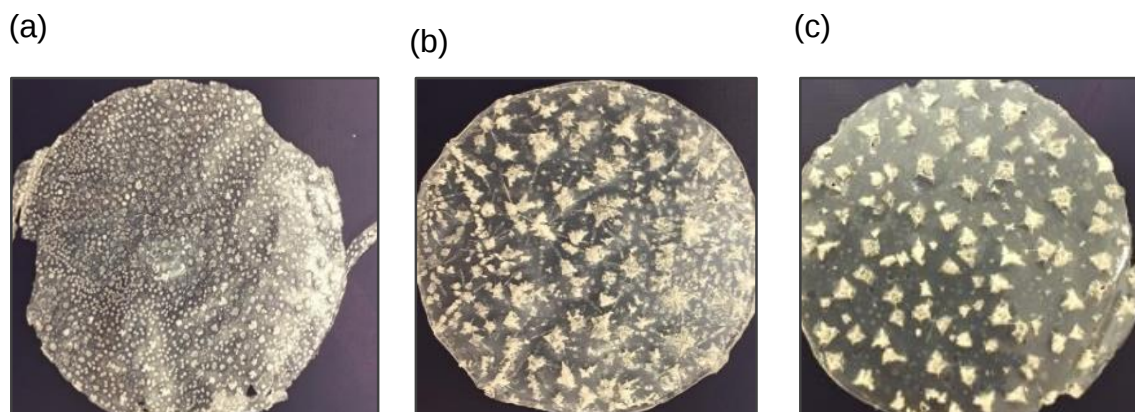
Fonte: Do autor, 2020.

Como citado anteriormente, os nanocristais de celulose são obtidos pela hidrólise ácida das fibras de celulose, que apresentam domínios cristalinos e domínios amorfos (Figura 3b). Os íons hidrônio conseguem penetrar nos domínios amorfos e realizar a clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, restando apenas os domínios cristalinos conhecidos como nanocristais de celulose em razão de suas dimensões nanométricas. Na literatura, é relatado o uso de diversos ácidos na hidrólise das microfibrilas de celulose, como os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e acético, sendo o primeiro o mais utilizado. A escolha do ácido sulfúrico deve-se à substituição de grupos OH da celulose por grupos sulfato durante a reação. Esses grupos estão negativamente carregados e permitem a

obtenção de suspensões coloidais estáveis, devido à repulsão entre as nanopartículas (ZANATA, 2017).

As amostras de CNC, CNC_{m1} e CNC_{m2} estão ilustradas na Figura 19. Todas em formato de filme, obtidas após secagem à temperatura ambiente.

Figura 19 – Fotografias de filmes das amostras CNC (a), CNC_{m1} (b) e CNC_{m2} (c), obtidos após secagem da suspensão aquosa em temperatura ambiente.

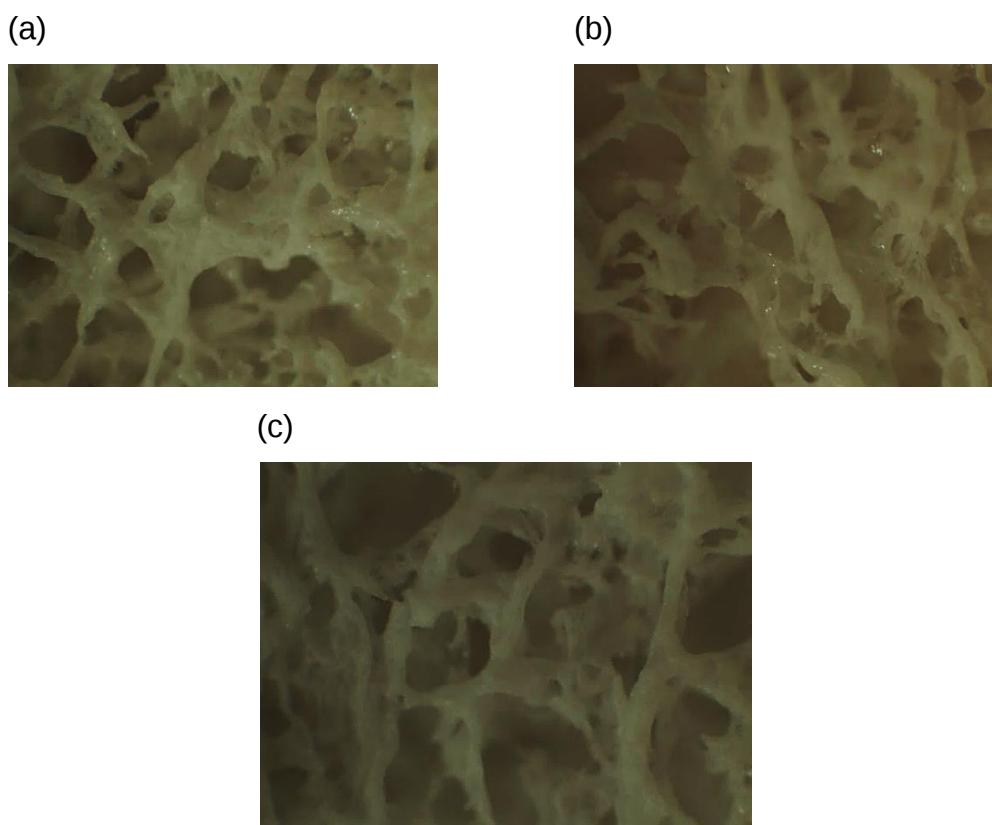


Fonte: Do autor 2020.

As imagens apresentadas na Figura 19 mostram que com a reação de oxidação via TEMPO (Figura 19b e 19c) ocorreu uma maior aglomeração dos CNC, comparado à amostra de CNC antes da reação (Figura 19a). Além disso, comparando as amostras CNC_{m1} e CNC_{m2}, pode-se notar que a aglomeração dos CNC foi maior para a amostra com maior quantidade de reagente TEMPO, indicando que mais hidroxilas sofreram reação de oxidação, além de uma menor estabilidade das suspensões de CNC e favorecimento às interações secundárias do tipo ponte de hidrogênio.

A Figura 20 representa imagens da amostra CNC_{m2} obtidas por microscópio ótico.

Figura 20 - Micrografias da amostra CNC_{m2} obtidas utilizando microscópio ótico.

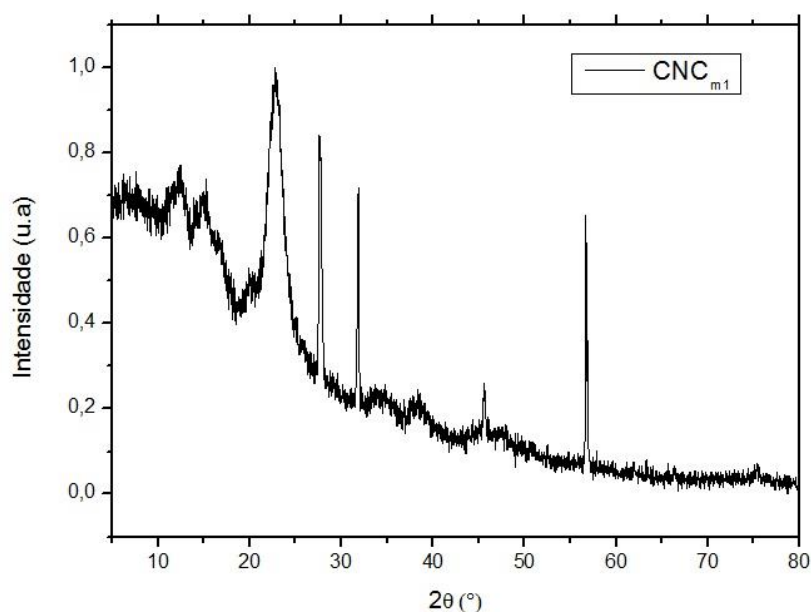


Fonte: Do autor, 2020.

É possível observar a formação de uma rede tridimensional de CNC conectados entre si, como resultado da modificação superficial dos CNC. A realização de reações químicas na superfície dos CNC pode resultar na formação de uma estrutura tridimensional obtida pela gelificação da suspensão de nanopartículas. A modificação superficial, adicionando grupos carboxila favorecem a formação de géis, com a expectativa de melhor distribuição das partículas e melhor formação da rede tridimensional.

A Figura 21 apresenta os resultados de DRX da amostra CNC_{m1} após a reação de modificação superficial onde é possível observar que a estrutura cristalina do CNC não foi alterada. Além disso, picos intensos em 26°, 30° e 56° apareceram, provavelmente, devido a resíduos da reação.

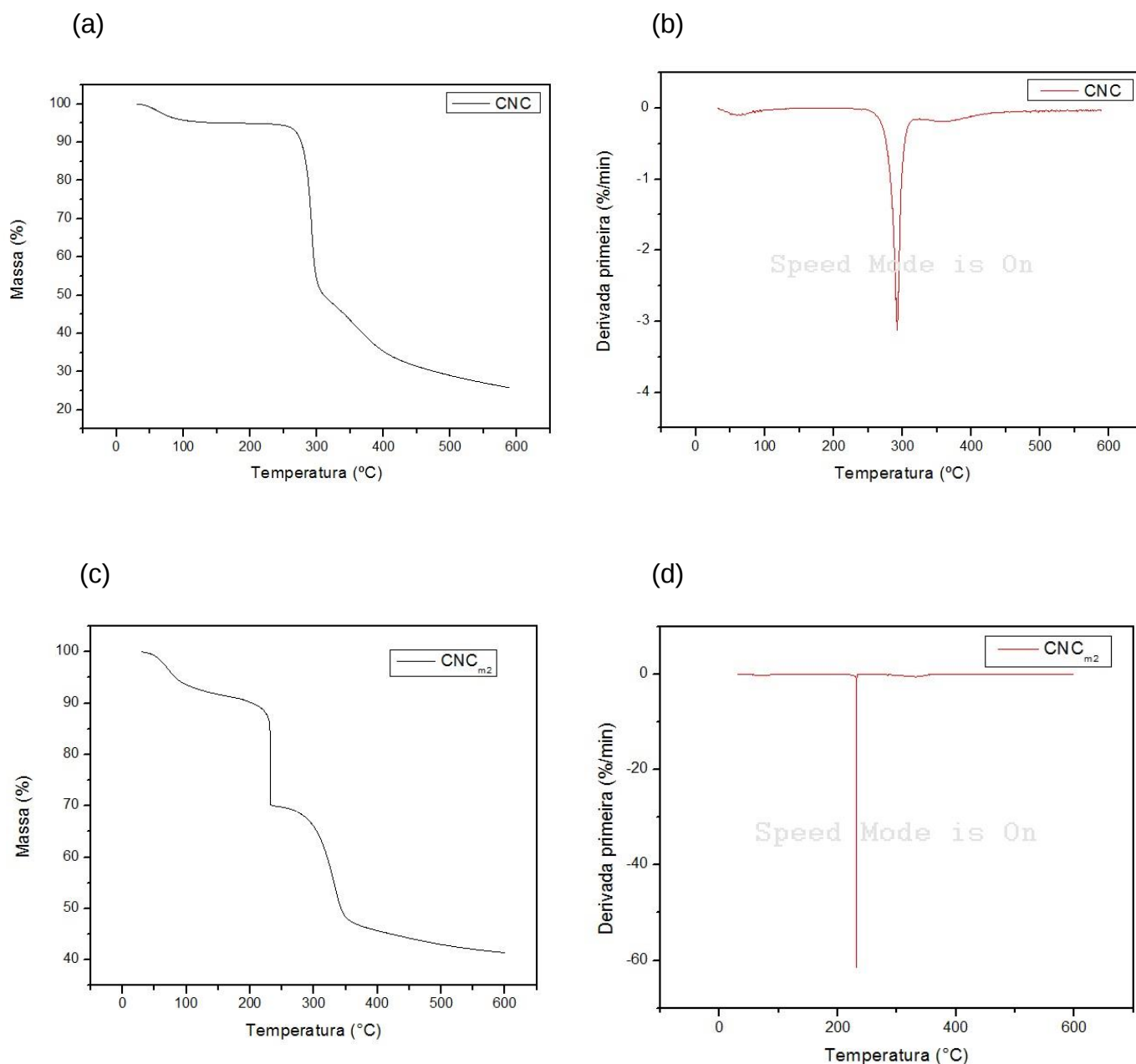
Figura 21 – Difratoograma da amostra CNC_{m1} após reação de oxidação.



Fonte: Do autor, 2020.

Através da análise termogravimétrica (TG) é possível avaliar a estabilidade térmica dos nanocristais de celulose. A Figura 22 apresenta o padrão de decomposição térmica das amostras CNC (CNC puro) e CNC_{m2} (aumento em 25% de massa em TEMPO e NaBr), relacionando a perda de massa com o aumento da temperatura. É possível observar que para as duas amostras (CNC e CNC_{m2}) ocorre perda de massa em temperaturas abaixo de 100 °C, provavelmente atribuído à perda de água. Na sequência, para a amostra CNC, ocorreu o primeiro evento de perda de massa em torno de 255 °C, seguido por outro evento em torno de 350 °C. Este comportamento é consequência da presença de grupos sulfato na superfície dos nanocristais de celulose, os quais favorecem processos de degradação em diferentes etapas durante o processo de aquecimento. Por outro lado, para a amostra CNC_{m2} o primeiro evento de perda de água ocorreu por aproximadamente 230 °C e o segundo por volta de 330 °C. O principal evento, em torno de 255 °C para a amostra CNC e 230 °C para amostra CNC_{m2}, é característico da pirólise da cadeia principal da celulose.

Figura 22 - Curvas de TG e DTG para as amostras CNC (a), (b) e CNC_{m2} (c), (d).



Fonte: Do autor, 2020.

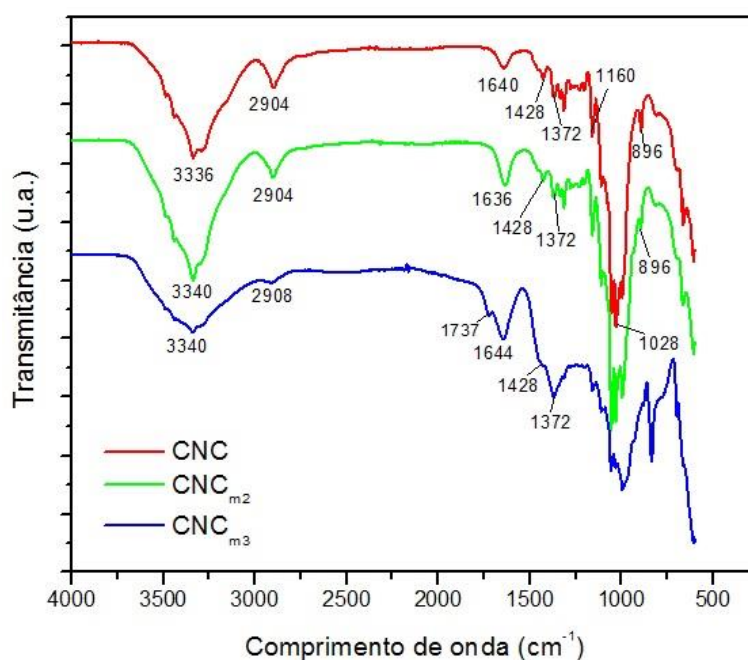
Sabe-se que a estabilidade térmica dos CNC (evento principal de degradação térmica entre 250-350°C) não deve ser significativamente afetada pela reação de oxidação via TEMPO (Zhang et al., 2018). Entretanto, verifica-se que houve uma redução na temperatura de início de degradação. Um aumento na quantidade residual de carbono pode ser observado. O resíduo a cerca de 600 °C obtido após a realização da análise foi de aproximadamente 25% para a amostra CNC e 42% para a amostra CNC_{m2}, ou seja, um aumento em cerca de 17%. Esse resíduo pode ser atribuído à presença de

sais, como Na_2SO_4 , resultantes do processo industrial de síntese em que há a combinação entre ácido sulfúrico da hidrólise e de hidróxido de sódio da neutralização [ZANATA, 2017].

Comparando os resultados obtidos com trabalhos na literatura, pode-se encontrar resultados semelhantes. A caracterização térmica dos CNC apresentado por Zanata, 2017 mostra que temperaturas de início de degradação de cada evento são 255 °C, 305 °C, 435 °C e 575°C, ou seja, valores próximos aos encontrados para o início e término dos eventos de degradação térmica principal das amostras CNC e CNC_{m2}.

Após a reação com o reagente TEMPO foi realizada a caracterização química por FTIR das amostras CNC_{m2}, CNC_{m3} e comparadas com a amostra CNC puro. Os espectros estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Espectro de FTIR para o CNC puro e as amostras CNC_{m2} e CNC_{m3}.



Fonte: Do autor, 2020.

É possível observar uma diminuição de intensidade e alargamento da banda em 3340 cm^{-1} , provavelmente como consequência da reação com TEMPO, a qual consumiu hidroxilas presentes na superfície do CNC. Além disso, é possível notar a presença de uma banda em torno de 1737 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da carbonila do grupo éster. Dessa forma, é possível afirmar que foi obtida a esterificação da superfície dos nanocristais de celulose com TEMPO, mais efetiva principalmente para a amostra CNC_{m3}.

5.3 APLICAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS

Como mencionado anteriormente, os interesses na utilização de CNC em aplicações de energia também vem aumentando exponencialmente. Entre as diversas possibilidades de aplicação, pode-se destacar a aplicação em baterias, mais precisamente nas baterias de sódio/cloreto de níquel, conhecidas como ZEBRA.

A bateria ZEBRA é formada por células eletroquímicas, contendo sódio (eletrodo negativo) e cloreto de níquel (eletrodo positivo), além de um eletrólito sólido de cerâmica condutora de íons de sódio (beta alumina) (SUDWORTH, 2001.). Além disso, um segundo eletrólito líquido, o tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl_4), é adicionado ao eletrodo positivo, permitindo um rápido transporte de íons de sódio entre esse eletrodo e a superfície da beta alumina (SUDWORTH, 2001). O controle da bateria é realizado por uma unidade eletrônica denominada Interface de Gerenciamento da Bateria (BMI), a qual fornece informações como o controle de temperatura, controle do carregador, supervisão dos limites de corrente e tensão e a medição do atual estado de carga (MANZONI et al., 2008). Além disso, existem diversas aplicações, na qual a bateria ZEBRA pode atuar, como por exemplo: em veículos elétricos e híbridos, sistemas de telecomunicações e aplicações marítimas (SUDWORTH, 2001). Outras características da bateria podem ser destacadas, como o fato de ser livre de manutenção, apresentar longa vida útil (cerca de 10 anos), alta confiabilidade, não emitir gases nocivos ao meio ambiente e ser totalmente reciclável, pois os materiais presentes na bateria podem ser usados para a produção de aço inoxidável, no qual, o níquel e o ferro se tornam parte do produto e o sal e a cerâmica são utilizados para formar escória (SUDWORTH, 2001 e MANZONI et al., 2008).

Atualmente, o cátodo das baterias de sódio/cloreto de níquel é formado por uma estrutura porosa de níquel metálico. Apesar das características apresentadas pela bateria, alterações podem ser realizadas de modo a substituir o níquel por materiais de menor custo e que possam conferir um desempenho satisfatório durante a utilização da bateria. Assim, materiais preparados segundo a metodologia apresentada neste trabalho permitem a formação de uma estrutura tridimensional porosa a base de CNC, como observado nas imagens de microscopia ótica, a qual pode funcionar como material suporte para nanopartículas metálicas (Ni). Para isso, a estrutura porosa, após secagem, pode sofrer tratamento térmico, resultando em carbono de alta área superficial e a fase metálica pode ser ancorada pela imersão da estrutura de carbono em uma solução do precursor metálico seguida de pirólise em atmosfera redutora

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho nanocristais de celulose isolados via hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico tiveram suas superfícies funcionalizadas a partir da reação de oxidação por meio do reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO). Através da metodologia adotada, três materiais foram obtidos (CNC_{m1}, CNC_{m2} e CNC_{m3}). A caracterização dos CNC, CNC_{m1} e CNC_{m2} por difração de raios X indicou que a estrutura cristalina do CNC não foi alterada em comparação ao CNC puro, concluindo-se que, apesar de picos intensos em 26°, 30° e 56° terem surgido, provavelmente, devido a resíduos da reação, a modificação superficial dos CNC não causou alterações significativas na cristalinidade do material. A análise térmica realizada para os CNC e CNC_{m2} através da termogravimetria sugere que pode ter ocorrido uma redução na temperatura de início de degradação do material após a reação de oxidação, de 255 °C (CNC) para 230 °C (CNC_{m2}) e um aumento na quantidade residual de carbono para CNC_{m2} em 17%. Através da análise de FTIR é possível concluir que foi obtida a esterificação da superfície dos nanocristais de celulose com TEMPO, principalmente para a amostra CNC_{m3} em que foi observada a presença de uma banda em torno de 1737 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da carbonila do grupo éster.

Os CNC obtidos apresentaram características padrões desta partícula, evidenciando que a reação de isolamento dos CNC não conferiu nenhum dano à estrutura deste material. Além disso, a reação de esterificação do CNC foi obtida com sucesso, principalmente para a amostra CNC_{m3} utilizando a metodologia com maiores teores de TEMPO e brometo de sódio. Desta forma, o material sintetizado CNC_{m3} apresenta características favoráveis para formação de estruturas tridimensionais a base de celulose. Estas estruturas podem ser aplicadas em diferentes áreas como, por exemplo, área médica. Além disso, estas estruturas possuem a perspectiva de serem tratadas termicamente e assim serem aplicadas em diferentes áreas como tratamento de água e suporte para partículas metálicas, indicando, inclusive a versatilidade deste material.

REFERÊNCIAS

- ABDULA, A.; GUAN, G.; HAO, X.; PHANTHONG, P. e REUBROYCHAROEN, P. *Nanocellulose: Extraction and application*. Journal Carbon Resources Conversion, p. 32-43, 2018.
- ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications, **Curr. Opin. Biotechnol.** 76–88. 2016.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids Surface A.** 142, 75–82 1998.
- ARANGUREN, M.; EICHHORN, S. J.; BERGLUND, L. A.; et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science.** 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15448-1: **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia**. Rio de Janeiro. 2008.
- BHAVASE, B. A.; SONAWANE S. H. Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: a review, **Chem. Eng. Process** 85. 86–107. 2014.
- BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic nanowhiskers. Theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye regime. **Biomacromolecules** 9, 1255–63. 2008.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL P.; ARAÚJO E. M.; MÉLO T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2 2011.
- CALLISTER JR, William D. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 8ª

edição. Ed. LTC, 2012.

CANEVAROLO Júnior, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber. 448 p. 2004.

DU, X.; ZHANG, Z.; LIU, W.; DENG, Y. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review. **Nano Energy**, v. 35, n. April, p. 299–320, 2017.

DUMITRIU, S. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility. **New York: Marcel Dekker**. 1223 p. 2005.

GEBALD, C.; WURZBACHER, J.; TINGAUT, P.; ZIMMERMANN, T.; STEINFELD, A. Amine based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air, **Environ. Sci. Technol.** 45. 9101–9108. 2011.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017.

GOBBO, L. de A. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland**, Universidade de São Paulo, 2009.

GUISE, C.; FANGUEIRO, R. Biomedical Applications of Nanocellulose, **Nat. Fibres: Adv. Sci. Technol.** Towards Ind. Appl. 12. 155–169. 2016.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chem. Rev.** 110, 3479–3500. 2010.

HAKKARAINEN, T.; KOIVUNIEMI, R.; KOSONEN, M.; ESCOBEDO-LUCEA, C.; SANZ-GARCIA, A.; VUOLA, J.; VALTONEN, J.; TAMMELA, P.; MAKITIE, A.; LUUKKO, K.; YLIPERTTULA, M.; KAVOLA, H. Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site treatment, **J. Control. Release** 244. 292–301. 2016.

HAMAD, W. Y.; MIAO, C. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a

critical review. **Cellulose** 20, 2221–2262. 2013.

HUBER, T. A critical review of all-cellulose composites. **J. Mater. Sci.** 47, 1171–1186. 2011.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71–85, 2011

JORFI, M.; FOSTER, E. J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications, **J. Appl. Polym. Sci.** 132. 1–19. 2015.

KAUSHIK, M.; MOORES, A. Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.* 18. 622–637. 2016.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393. 2005.

LEITE, L. S. F. **Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose e nanocristais de celulose**. Dissertação (mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 124p. 2015.

LI, Q.; WEI, B.; XUE, Y.; WEN, Y.; LI, J. Improving the physical properties of nanocellulose through chemical grafting for potential use in enhancing oil recovery, **J. Bioresour. Bioprod.** 1. 186–191. 2016.

LIN, N.; DUFRESNE, A. "Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees". **Nanoscale** 6, 5384–5393. 2014.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect, **Eur. Polym. J.** 59. 302–325. 2014.

MANZONI, R.; METZGER, M.; CRUGNOLA, G. Zebra Electric Energy Storage System: from R&D to Market. **HTE**. 2008.

MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: A critical review. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2221–2262. 2013.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. 2011.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de linter : filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese (doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo. São Carlos. 290p. 2009.

NASCIMENTO, E. S. **Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose**. Tese (doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 94p. 2018.

NOOY, A. E. J.; BESEMER, A. C.; BEKKUM, H. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. **Carbohydrate Research**. p. 89-98. 1995.

PATEL, Z. S.; MIKOS A. G. Angiogenesis with biomaterial based drug and cell delivery system. **J. Biomater Sci. Polym. Ed.**, 15, p. 701-726. 2004.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M. "Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity". **Cellulose** 20, 2379–2392. 2013.

PEREIRA, T. M. de M. **Caracterização Térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios Bioidênticos (Estríol e Estradiol)**. Dissertação (mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 104p. 2013.

PIERRE, G.; PUNTA, C.; DELATTRE, C.; MELONE, L.; DUBESSAY, P.; FIORATI, A.; PASTORI, N.; GALANTE, Y. M.; MICHAUD, P. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: An ongoing storyCarbohydrate Polymers. **Carbohydr Polym**. 2017.

RAO, Y.; POCHAN, J. M. Mechanics of Polymer–Clay Nanocomposites. **Macromolecules** 40, 290–296. 2007.

REUBROYCHAROEN, P.; PHANTHONG, P.; ABUDULA, A.; et al. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, 2018. KeAi Communications Co., Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>>.

SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. 6: 612-626. 2005.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Text. Res. J.** 29, 786–794 .1959.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas naquímica de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. 32, 3, 661-671. 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers** 2, 728–765. 2010.

SPAGNOL, C. **Obtenção, modificação e utilização de nanocristais de celulose**. Tese (doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 139p. 2013.

SUDWORTH, J. The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery. **Journal of Power Sources**, v. 100, n. 1-2, p. 149–163, 2001.

TEIXEIRA, E. M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Ind. Crop. Prod.** 33, 63–66. 2011.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Compos. Sci. Technol.** 67. 2521–2527. 2007.

WERTZ, J-L.; BÉDUÉ, O.; MERCIER, J-P. Cellulose, science and technology. Boca Raton: **EPFL Press**. 364p. 2010.

WU, X.; TANG, J.; DUAN, Y.; YU, A.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Conductive cellulose nanocrystals with high cycling stability for supercapacitor applications, **J. Mater. Chem. A**. 19268–19274. 2014.

ZANATA, D. M. **Géis híbridos de nanocristais de celulose e polissilsesquioxano**. Dissertação (mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 128p. 2017.

ZHANG, S. Carbon aerogels by pyrolysis of TEMPO-oxidized cellulose. **Applied Surface Science**. 440. 873–879. 2018.