

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA CAMPUS CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

AGA ALVES ARAUJO DE SOUZA

ESTUDO SOBRE OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE E SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

CAMPINA GRANDE 2021

AGA ALVES ARAUJO DE SOUZA

ESTUDO SOBRE OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE E SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Materiais nãometálicos

Orientadora: Profa. Dra Edilane Laranjeira Pimentel

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S719e Souza, Aga Alves Araujo de.

Estudo sobre a obtenção da nanocelulose e sua aplicação em compósitos de matrizes poliméricas [manuscrito] / Ága Alves Araujo de Souza. - 2021.

31 p.: il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2021.

"Orientação : Profa. Dra. Edilane Laranjeira Pimentel , Departamento de Química - CCT."

1. Nanomateriais. 2. Nanocelulose. 3. Celulose. I. Título

21. ed. CDD 620.5

Elaborada por Camile de A. Gomes - CRB - 15/559

BC/UEPB

AGA ALVES ARAUJO DE SOUZA

ESTUDO SOBRE OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE E SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Aprovada em 27/05/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Edilane Laranjeira Pimentel (Orientadora) Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Elilane Larangiva Pimentel

Prof. Dr. Antonio Augusto Pereira de Sousa Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Prof^a. Dr^a. Verônica Evangelista de Lima Emerich Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me sustentado para que eu pudesse realizar essa etapa da minha vida.

Como também aos meus pais, Francisco de Assis Araujo de Souza e Raimunda Nonata Vieira Alves, que muito me incentivaram e me ofereceram meios para que pudesse ter chegado até aqui.

Aos meus familiares que também me ajudaram durante esses anos de diversas formas até o dia de hoje.

Meu reconhecimento e agradecimento aos meus professores de Química Industrial, e especial a professora Edilane Laranjeira Pimentel por ter aceitado ser minha orientadora. E aos demais funcionários da universidade por passar seus conhecimentos e contribuir para minha vida profissional.

Agradeço também aos meus colegas de curso e principalmente a Renaly Barbosa pela amizade e toda ajuda.

E a todos que me ajudaram de alguma forma meu muito abrigada.

RESUMO

Devido a necessidade de materiais que causam menor impacto a natureza, nos últimos anos pode ser visto o aumento de pesquisas relacionadas a nanocelulose (NC). A NC é um nanomaterial extraído das fibras lignocelulósicas em que uma das suas dimensões está na escala nanométrica. Encontrada nas fibras lignocelulósicas, a celulose é um polímero natural extremamente abundante, não provoca danos ao meio ambiente, gera renda, e possui propriedades mecânicas que o torna um polímero desejável para ser aplicado em diversos setores. Isolado dos outros componentes da fibra, a celulose passa por um tratamento primário para em seguida ser submetido a um tratamento secundário para obter a nanoescala. Dos variados setores que pode ser aplicado, a NC é usada principalmente em compósitos de matrizes poliméricas. Esses compósitos apresentam melhoras significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção e aplicação da NC em compósitos de matrizes poliméricas, tanto de origem natural quanto sintética, a partir da análise das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Foi realizada uma revisão bibliográfica utilizando publicações atualizadas de diversas fontes como artigos, monografias, dissertações e teses.

Palavras-Chaves: Nanocelulose. Celulose. Compósitos. Nanomaterial.

ABSTRACT

Due to the need for materials that have a less impact on nature, in the last years an increased increase in research relating to nanocellulose (NC). NC is a nanomaterial extracted from lignocellulosic fibers in which one of dimensions is in the nanometric scale. Found in lignocellulosic fibers, cellulose is an extremely abundant natural polymer, does not cause damage to the environment, generates income, and has mechanical properties that makes it a desirable polymer to be applied in several sectors. Isolated from the others fiber components, cellulose undergoes a primary treatment to then be subjected to secondary treatment to obtain the nanoscale. Of the varied sectors that can be applied, NC is used mainly in polymeric matrix composites. These composites have significant improvements in the mechanical, thermal and barrier properties. This paper has as a purpose to study the development and application of NC as reinforcement in polymeric matrix composites, both natural and synthetic origin, from the analysis of mechanical, thermal and barrier properties. A bibliographic review was carried out using updated publications from different sources such as article, monographs, dissertations, and theses.

Keywords: Nanocellulose. Cellulose. Composites. Nanomaterial.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação de uma fibra lignocelulósica	14
Figura 2 - Estruturas presentes na hemicelulose	15
Figura 3 - Estrutura de alcoóis da lignina	16
Figura 4 - Unidade de celobiose	17
Figura 5 - Mecanismo de hidrólise ácida	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aw Atividade de Água

CMC Microcristais de Celulose

CMF Microfibrilas de Celulose

CNC Nanocristais de Celulose

CNF Nanofibrilas de Celulose

ECF Livre de Cloro Molecular

EDTA Ácido Etilenodiamino Tetra-Ácetico

EVA Etileno Acetato de Vinila

ISO Organização Internacional de Normalização

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

NC Nanocelulose

PA Poliamida

PLA Poliácido Láctico

PLLA Poli (ácido L-lactide)

Pw Permeabilidade do Vapor de Água

TAPPI Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose

TCF Totalmente Livre de Cloro

T_{id} Temperatura de Início de Degradação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	METODOLOGIA	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	Fibras lignocelulósicas	13
3.1	1.1 Hemicelulose	14
3.1	1.2 Lignina	15
3.2	Celulose	17
3.3	Nanocelulose	19
3.3	3.1 Nanocristais de celulose (CNC)	20
3.3	3.2 Nanofibrila de celulose (CNF)	20
3.4	Obtenção da nanocelulose	20
3.4	I.1 Pré-tratamento	21
3.4	1.2 Método químico	22
3.5	Aplicação da NC em compósitos de matrizes poliméricas	23
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
	REFERÊNCIAS	28

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é definida como a ciência e engenharia envolvida no projeto, síntese, caracterização e aplicação de materiais e dispositivos com menor organização funcional, em outras palavras, é a manipulação de materiais com pelo menos uma dimensão em 100nm ou menor, e com propriedades físicas, químicas ou biológicas diferentes do material em sua escala convencional. Esse novo campo de estudo tem aplicações na maioria dos setores econômicos e proporciona o desenvolvimento de novos materiais e produtos que nunca foram pensados antes (KAMEL, 2007).

Os materiais poliméricos estão sendo desenvolvidos para melhor performance utilizando o conhecimento sobre a nanotecnologia. Como exemplo, temos a NC que é um polímero de origem natural com uma das dimensões em escala nanométrica, formada por partículas cristalinas que unem as propriedades da celulose com os benefícios da redução da escala. Assim a NC é caracterizada por ser um material de natureza renovável, com grande variedade de cargas disponíveis em todo mundo, menor custo, baixa densidade, biodegrabilidade, atoxidade, superfície reativa, grande área superficial e alta resistência mecânica (ARANTES, 2018; JUNIOR, COSTA e GIANINI, 2016; KAMEL, 2007; OLIVEIRA, 2017; PINTO, 2019).

Com uma vasta área de aplicações a NC é empregada desde engenharia biomédica, em produtos farmacêuticos, de cosméticos, em embalagens de alimentos, tratamentos de água, em componentes eletrônicos, na fabricação de tintas, e entre outros (PINTO, 2019; GRISHKEWICH, MOHAMMED, et al., 2017; MOON, MARTINI, et al., 2011). Mas a sua principal aplicação é em compósitos de matrizes poliméricas (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

Produzida a partir de fibras lignocelulósicas, a NC passa por um pré-tratamento para o isolamento da celulose dos outros componentes da fibra e em seguida realizase o tratamento com hidrólise ácida, responsável por transformar a escala em nanômetros (VIEIRA, 2018). Já como NC, a nanocarga é empregada na matriz polimérica, com a necessidade de uma pequena quantidade, para que as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira sejam potencializadas (ARANTES, 2018). Nesse caso, a NC é usada para substituir materiais mais tradicionais como nanotubos de carbono, fibras de vidro e kevlar (MAIA, 2017; SEEFELDT, 2012).

Buscando diminuir a dependência da sociedade em materiais oriundos de fontes não renováveis e os impactos ambientais causados pelo uso desenfreado de polímeros sintéticos que levam muitos anos para se decomporem, os pesquisadores passam a procurar por novas opções. A NC prova ser uma alternativa viável, pois atende a atual demanda por materiais que sejam menos agressivos ao meio ambiente e que sejam vantajosos para economia e para sociedade (BARROS, 2017; BARTOLOMEI, 2016; SILVA, HARAGUCHI, *el at.*,2009).

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo sobre o desenvolvimento da NC, as atuais descobertas e sua aplicação em compósitos de matriz polimérica. Descrevendo como a celulose pode ser obtida a partir da parede celular das fibras lignocelulósicas e transformada em NC, passando pelo método primário e secundário, sendo a hidrólise ácida o método mais utilizado. Os principais conceitos acerca da NC, até chegar na aplicação da NC em compósitos de matriz polimérica e nas melhoras geradas nas propriedades dos materiais nos últimos anos.

2 METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido através de uma pesquisa bibliográfica classificada quanto aos objetivos como sendo do tipo expositiva. Sobre o estudo da nanocelulose a partir das fibras lignocelulósicas e sua composição, passando pelo principal método de obtenção da NC, chegando ao final na aplicação da NC em compósitos de matrizes poliméricas, evidenciando as melhoras nas propriedades desses materiais. Utilizando como processo de busca, livros, artigos científicos, monografias, dissertações e teses nos últimos anos sobre o tema estudado.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas, também chamadas de fibras vegetais, são compostas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e em menor quantidade encontra-se as moléculas extraíveis e compostos inorgânicos. O Brasil por exemplo, produz um número elevado de fibras lignocelulósicas, não só em quantidade, mas em variedade. É um dos maiores produtores de Sisal no mundo (SILVA, HARAGUCHI *et al.*, 2019; SIQUEIRA, BRAS e DUFRESNE, 2010).

A estrutura física da fibra lignocelulósica é complexa, consiste em agregados de microfibrilas de celulose incorporadas em uma matriz polimérica de hemicelulose e lignina. Inicialmente, durante o crescimento das células, é formada a parede primária com microfibrilas de celulose cristalina desordenada. A parede secundária é encontrada no interior da parede primária, é composta por três camadas (S1, S2, S3), em que a camada S2 é chamada de intermediária, essa camada é responsável pelas propriedades mecânicas das fibras. Por fim, cercado pelas paredes primária e secundária, encontra-se o lúmen central, que realiza o transporte de água e nutrientes da planta (BENINI, 2011; DUFRESNE, 2018; SILVA, HARAGUCHI *et al.*, 2009). Na figura 1 está representada a estrutura de uma fibra lignocelulósica e sua imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MEV).

É importante ressaltar que o conhecimento da estrutura interna e da sua composição química é essencial, dado que influência diretamente nas características, aplicações e nas escolhas dos tratamentos a serem utilizados de acordo com cada tipo de fibra (ALBINANTE, PACHECO e VISCONTE, 2013).

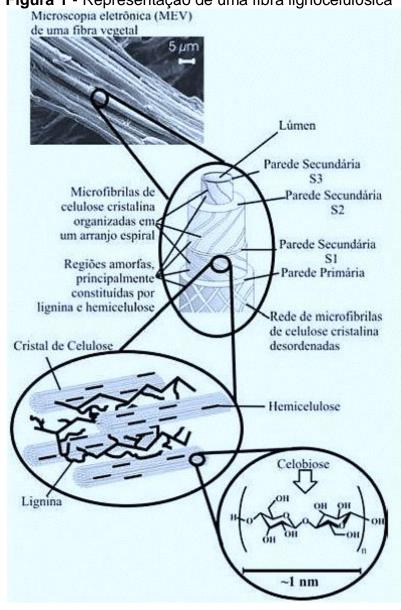


Figura 1 - Representação de uma fibra lignocelulósica

Fonte: SILVA, HARAGUCHI, et al., (2009)

3.1.1 Hemicelulose

A hemicelulose é constituída por grupos de polissacarídeos de cadeia linear ou ramificada, amorfa e de baixa massa molecular. Está presente na parede celular da planta, sendo formada por açúcares de pentose e/ou hexoses, ácidos urônicos e desoxiexoses (ALVES; 2011; CLARO; 2017). As pentoses são carboidratos de cinco carbonos que inclui a xilose e arabinose. As hexoses são carboidratos de seis carbonos que inclui a galactose, glucose e manose (SILVA, HARAGUCHI, *et al.*, 2009). A figura 2, apresenta os açúcares encontrados na hemicelulose.

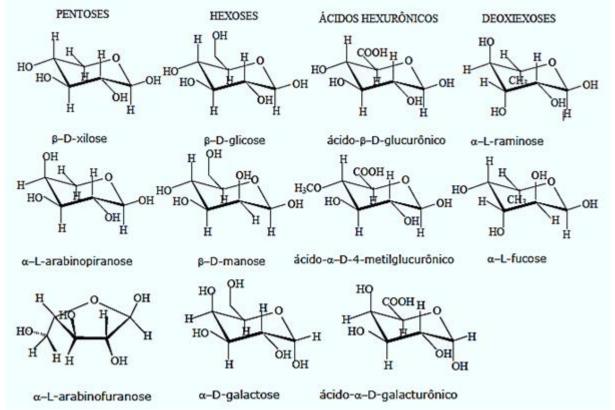


Figura 2 - Estruturas presentes na hemicelulose

Fonte: VIEIRA (2018)

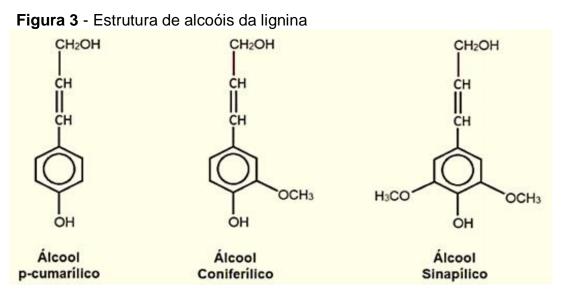
Também conhecida como poliose, é depositada nas microfibrilas de celulose, estando entre a celulose e a lignina. Sua função principal é ligar a celulose e a lignina. O contato com a celulose é realizado por pontes de hidrogênio e com a lignina por ligações covalentes. Exerce outras atribuições como, fornecedor de energia extracelular, retenção de água em sementes e fortalecimento da parede celular (CLARO, 2017; VIEIRA, 2018).

Mesmo sendo semelhante estruturalmente a celulose, a hemicelulose possui certas características que a distinguem da celulose. Sua composição é uma delas, já que é encontrada várias unidades de açúcares, menor grau de polimerização, possui apenas regiões amorfas, é solúvel em álcali (VIEIRA, 2018).

3.1.2 Lignina

Após a celulose, a lignina é o segundo polímero mais abundante na natureza. Confere suporte estrutural, impermeabilidade, proteção contra-ataque microbiano e

estresse oxidativo, além de funcionar como ligante natural das fibras. A lignina é um heteropolímero, formado a partir da polimerização de três monômeros de fenilpropano (álcool coniferílico, álcool cumárilico e álcool sinapílico), ilustrados na Figura 3, essas substâncias são álcoois de estrutura aromática que para a formação inicial da lignina estão ligadas por diversos tipos de ligações do tipo éter-éter ou carbono-carbono. Resultando em uma estrutura tridimensional, amorfa, altamente ramificada e com elevado grau de polimerização (VIEIRA, 2018; PINTO,2019).



Fonte: SOUZA (2014)

Esse polímero natural não é solúvel em água, é o último a ser adicionado na construção da parede celular, penetrando entre as fibrilas de celulose e hemicelulose. Sendo encontrado em grande proporção na camada secundária da parede celular das plantas (SANTOS, 2016).

Com estrutura molecular complexa, o isolamento da forma nativa ainda é muito difícil pois não foi estabelecido um método correto. O que dificulta o esclarecimento da sua estrutura química (SANTOS, 2016; SOUZA, 2014). A retirada da lignina do complexo celulose-hemicelulose-lignina apresenta elevada resistência devido a ocorrência da ligação covalente, sendo necessário que os tratamentos empregados sejam capazes de quebrar a ligação removendo não só a lignina, mas também a hemicelulose (SOUZA, 2014; VIEIRA, 2018).

3.2 Celulose

A celulose é um biopolímero facilmente encontrado na natureza. Estima-se que a natureza produza a cada ano, por meio de fotossíntese, cerca de 500 – 1000 bilhões de celulose pura. Geralmente em maior quantidade na parede celular das plantas, a celulose pode ser achada em algas, bactérias, fungos e animais. Em animais, é encontrado no animal marinho chamado tunicado, mais especificadamente na membrana (DUFRESNE, 2018; WUSTENBERG, 2015).

O Brasil é um dos principais produtores de celulose acompanhado de países como Estados Unidos, Canadá, Suécia e Finlândia (BARTOLOMEI, 2016). Sua posição privilegiada em relação a produção de celulose é em função da infraestrutura possuída para o agronegócio e pelo amplo plantio da espécie *Eucalyptus*, uma das principais fontes de celulose (BUFALINO, 2014). Outros exemplos de fontes de celulose encontrados na literatura são, juta, sisal, rami, resíduos agrícolas, palha de trigo e arroz, bagaço de cana-de-açúcar, casca de banana, fibra de coco, soja e entre outros. O algodão merece destaque porque contém o maior teor de cristalinidade, em torno de 70% (BENINI, 2011; JOHNSY e SN, 2015; SEEFELDT, 2012).

A celulose é um polissacarídeo composto por unidades de repetição chamadas de celobiose que são unidas por ligações β -1,4-glicosídica formando uma cadeia longa, linear e não-ramificada. A celobiose, por sua vez, é constituída por duas moléculas de glicose ou d-glucose, que são ligadas através do oxigênio entre si, e com fórmula empírica de $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que o n representa o valor que a unidade de repetição pode assumir, com valor mínimo de 200 e podendo ultrapassar 7.000 (BARTOLOMEI; SANTOS, 2016; PINTO, 2019). A celobiose é demonstrada na figura 4.

Figura 4 - Unidade de celobiose

Fonte: EICHHORN, DUFRESNE et al., (2010)

Possui seis grupos de hidroxilas que realizam ligações de hidrogênio intramolecular (ocorre entre as unidades de glicose da molécula) e intermoleculares (ocorre entre as unidades de glicose com moléculas adjacentes). Essas ligações são responsáveis pela rigidez da cadeia unitária e pela formação da fibra vegetal respectivamente. Além disso, as hidroxilas fornecem alta cristalinidade e caráter hidrofílico a celulose (CERRO, 2016; MAIA, 2017).

No geral a estrutura da celulose ocorre como um conjunto de fibras, em que as moléculas de celulose se reúnem em unidades maiores conhecidas como fibrilas elementares, que se agrupam e formam as microfibrilas, e estas, da mesma forma originam as fibras de celulose. É na fibrila de celulose onde encontra-se regiões arranjadas em estruturas ordenadas (cristalinas) e regiões desordenadas (amorfas). A região cristalina é compactada e estabilizada devido as fortes ligações de hidrogênio intra e intermolecular com estrutura rígida e inflexível, por outro lado, a região amorfa que está distribuída em segmentos ao longo da fibrila elementar, contém distorções causadas pelas tensões internas da fibra resultando em uma estrutura flexível e má formada. Por isso, a celulose é definida como um polímero semicristalino, com a região cristalina alternando com a região amorfa (BRINCHI, COTANA *et al.*, 2013; BUFALINO, 2014; HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010; SEIXAS, 2019).

Outra importante característica é que a celulose é polimorfa, ou seja, dependendo da origem, das condições de isolamento e dos tratamentos químicos submetidos a celulose poderá adotar diferentes arranjos cristalinos (WUSTENBERG, 2015). Foram identificados seis polimorfos I, II, III, III, IV, IV, que ocorrem devido a celobiose possuir seis hidroxilas e três oxigênios capazes de fazer ligações de hidrogênio pois são doadores e aceitadores responsáveis pelos diferentes arranjos que os anéis de d-glucose podem assumir e as mudanças conformacionais dos grupos hidroximetil (DUFRESNE, 2018).

A celulose I é a forma encontrada na natureza (nativa), composta pelas formas $I\alpha$ e $I\beta$, não é termodinamicamente estável e pode ser convertida em celulose II, termodinamicamente estável, por processos de regeneração e mercerização, por essa razão é conhecida como celulose "regenerada". A transição da celulose I para a celulose I não é reversível, e isso implica que a celulose I é uma forma estável em comparação com a celulose I que é metaestável. O polimorfo $I\alpha$ possui célula unitária triclínica, é encontrada em bactérias e algas, e pode ser convertida na forma $I\beta$ em

parte. Já o polimorfo Iβ possui célula monoclínica é encontrada em plantas e animais. A celulose III é obtida por meio de tratamento com amoníaco líquido ou ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). A celulose III₁é preparada a partir da celulose I e a celulose III₁a partir da celulose II. Essas transformações são reversíveis. Tratada em alta temperatura com glicerol a celulose III gera a celulose IV, os dois tipos, IV₁ e IV₁ são obtidas a partir da celulose III₁ e III₁, respectivamente (DUFRESNE, 2018; PÉREZ e MARZEAU, 2005).

3.3 Nanocelulose

A NC é um nanomaterial natural que pode ser extraída da parede celular da planta, em que uma das suas dimensões é menor que 100nm (PHANTHONG, REUBROYCHAROEN, et al., 2018).

Na literatura encontra-se diversas nomenclaturas para materiais celulósicos em escala nanométrica. Por exemplo, podendo ser encontrado vários sinônimos como, microcristais de celulose, whiskers de celulose, nanopartículas de celulose, nanocristais de celulose e entre outros. A falta de consenso a respeito de termos e expressões está ligada a ascensão das pesquisas sobre o tema nas áreas de Ciências dos Materiais, Ciências dos Polímeros e Química (MILANEZ, CONSERVA, *et al.*, 2014).

Por esse motivo, a Organização Internacional de Normalização (ISO) em conjunto com a Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose (TAPPI) propuseram a padronização da nomenclatura, abreviação e suas dimensões. Em que nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrila de celulose (CNF) constituem a nanofibra de celulose, são materiais com uma ou mais dimensões externas em nanoescala. E microcristais de celulose (CMC) e microfibrila de celulose (CMF), são materiais que apresentam estrutura interna ou superficial em nanoescala. Todas as classificações citadas anteriormente são abrangidas pelo termo NC. É importante citar que diversos trabalhos utilizam a CMC em laboratório para obter CNC pois ele é um material vendido comercialmente e muito utilizado nas indústrias farmacêuticas e alimentícias (MOON, MARTINI, *el at.*, 2011; TAPPI, 2011). Neste trabalho serão estudadas CNC e CNF.

3.3.1 Nanocristais de celulose (CNC)

Apresenta dimensões de 3 a 10 nm em largura e razão de aspecto maior que 5, as CNC são partículas em formato acircular com elevada cristalinidade, pureza e área superficial. O processo mais usado para a obtenção dos CNC é a hidrolise ácida, mas outros métodos também podem ser usados. O termo sinônimo encontrado na literatura é celulose nanocristalina. Outra nomenclatura frequentemente empregada é nanowhiskers ou whiskers de celulose. Seu uso significa que é uma forma agregada ou individual de CNC, produzida por hidrolise ácida em condições controladas gerando cristais com afinamentos nas extremidades como bigodes, e por essa aparência recebem o nome de whiskers (DITZEL, 2016; MOON, MARTINI, *et al., 2011;* TAPPI, 2011).

3.3.2 Nanofibrila de celulose (CNF)

Com dimensões de 5 a 30nm em largura e razão de aspecto maior que 50, as CNF são nanopartículas longas e flexíveis contendo regiões cristalinas e amorfas. São produzidas a partir de refino mecânico das fibras de celulose. Podem ser encontradas com a nomenclatura de celulose nanofibrilar. Na literatura encontra-se alguns trabalhos com o uso errado ou confuso da termologia CMF e CNF, a diferença entre eles é que CNF passa por um processo de fibrilação que tem como resultado partículas com diâmetros mais finos (MOON, MARTINI, *el at.*, 2011; TAPPI, 2011; SEEDELDT, 2012).

3.4 Obtenção da nanocelulose

O processo de obtenção da NC ocorre em duas etapas. A primeira fase é o prétratamento para a purificação da matéria-prima, ou seja, é nessa fase que acontece a remoção da hemicelulose e lignina. Geralmente, depende da fonte utilizada da fibra de celulose e da morfologia desejada para as partículas de celulose. Já a segunda fase consiste na remoção da parte amorfa da estrutura celulósica, sem que a parte cristalina seja atacada, e a quebra da celulose em escala nanométrica. É uma etapa importante, pois influência na forma e na nomenclatura da partícula. Os processos

mais encontrados na literatura são, métodos biológicos, mecânicos e químicos, em certos casos, para a melhor produção da NC pode-se fazer a combinação entre eles (MOON, MARTINI, *et al.*, 2011). Nesta revisão apenas o método químico será citado, na revisão de Santos, Lulianelli e Tavares (2016) encontra-se a descrição dos outros métodos.

3.4.1 Pré-tratamento

Para obtenção da NC, as fibras lignocelulósicas passam por diversos processos, tendo início no pré-tratamento, com o objetivo a separação da lignina, celulose e hemicelulose. Juntamente com a solubilização e remoção parcial ou completa da hemicelulose, lignina e outros componentes presentes. Alguns exemplos de pré-tratamentos encontrados na literatura são a polpação e o branqueamento (VIEIRA, 2018; PINTO, 2019).

A polpação é um tratamento químico responsável pelo isolamento da celulose. Seus principais tipos são: soda, kraft e sulfito. Essas três técnicas são conhecidas como polpação convencional, em que utilizam água como solvente e altas concentrações de reagentes químicos associados a temperatura e pressão. Tanto o tipo soda e Kraft, empregam hidróxido de sódio, porém a polpação Kraft possibilita o uso de solução de sulfeto de sódio. Esse processo emite compostos voláteis derivados da redução do enxofre. Para o tipo sulfito, utiliza-se soluções de ácido sulfuroso ou seus sais que produzem os íons sulfito. Nesse método, o produto gerado tem maior rendimento e alvura em relação ao procedimento de polpação anterior (PINTO, 2019; DITZEL, 2016).

Uma outra opção a polpação convencional é a polpação organossolve, criada na década de 1930, consiste na utilização de água e solventes orgânicos como etanol, metanol, acetona, ácido acético e outros. Diferente do método convencional, o organossolve é uma técnica menos agressiva ao meio ambiente devido à ausência de produtos sulfatados. Além disso, seus equipamentos são mais baratos e podem ser operados em plantas industriais menores (PINTO, 2019; SOUZA, 2014).

A polpa celulósica ainda não está completamente pura, pode conter cerca de 1 a 10% de teor de lignina e em alguns casos pode apresentar coloração escura. Sabese que o material celulósico com elevado grau de cristalinidade não possui coloração,

por essa razão o processo de branqueamento é utilizado, para aumentar o grau de alvura da polpa com a aplicação de agentes oxidantes como, cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro (HUBBE, ROJAS, *et al.*, 2008; SEIXAS, 2019). O branqueamento causa inconvenientes, pois as águas residuárias contêm compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos de alta toxidade, criando problemas ambientais. Por isso, processos alternativos foram criados, usando peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro para o chamado ECF (Elemental Chlorine Free) que significa livre de cloro molecular, e peróxido de hidrogênio com oxigênio e ozônio para TCF (Totally Chlorine-Free) ou totalmente livre de cloro para a produção da polpa de celulose (SEIXAS, 2019).

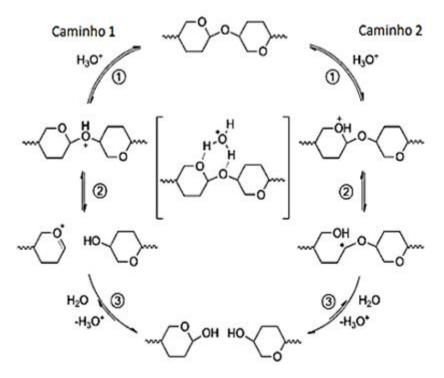
3.4.2 Método químico

No método químico, utiliza-se a hidrólise ácida, que consiste na penetração dos íons de hidrogênio, oriundo do ácido, na região amorfa e na quebra das ligações glicosídicas liberando nanopartículas de celulose com diferentes dimensões (OLIVEIRA, 2017). Na literatura, é a metodologia com maior número de citações entre os autores, dado que é um tratamento rápido e de baixo custo (BARTOLOMEI, 2016). Os principais aspectos a serem analisados quando se faz uso da hidrólise ácida são a concentração do ácido utilizado, tempo e a temperatura (SILVA e D´ALMEIDA, 2009).

Os ácidos mais empregados são, o ácido sulfúrico, clorídrico e alguns trabalhos relatam a utilização de ácido fosfórico e bromídrico. Contudo, o ácido sulfúrico e clorídrico é amplamente usado na preparação de NC. Enquanto a NC produzida por ácido clorídrico resulta em uma pobre estabilidade coloidal, com sua capacidade de dispersão comprometida. O ácido sulfúrico por outro lado, tem efeito inverso, promovendo a dispersão das nanopartículas graças a atuação dos grupos sulfetos que reagem com as hidroxilas, por meio do processo de sulfonação, em que perdem o hidrogênio. Gerando uma camada carregada negativamente causando a repulsão eletrostática. No final do processo a NC possui alta estabilidade coloidal e uma dispersão homogênea (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010; GRISHKEWICH, MOHAMMED, *el at.*,2017; OLIVEIRA, 2017).

De forma simplificada o mecanismo da hidrólise ácida ocorre em três etapas. Na primeira, um ácido conjugado é formado, em que um próton do catalisador ácido interage com o oxigênio glicosídico. Na segunda, um carocátion é obtido a partir da quebra da ligação C-O do ácido conjugado. Por fim, na terceira etapa adiciona-se água e libera-se um próton (BARROS, 2017). Nesse processo pode-se observar que a região cristalina tem maior resistência aos ataques químicos, isso significa que demora mais tempo para ser hidrolisada. Diferente da região amorfa que é rapidamente hidrolisada, esse comportamento ocorre devido a cinética das regiões serem diferentes (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010; SANTOS, LULIANELLI e TAVARES, 2016). A Figura 5 ilustra o mecanismo de hidrólise ácida.

Figura 5 - Mecanismo de hidrólise ácida



Fonte: BARROS (2017)

3.5 Aplicação da NC em compósitos de matrizes poliméricas

O estudo realizado por Favier e seus colaboradores em 1995 sobre aplicação de NC em compósito de matriz polimérica de poli (estireno-co-butil-acrilato) é considerada a pesquisa pioneira na área de reforço nanométrico em compósitos de matriz polimérica, foi a partir dela que diversos pesquisadores passaram a ter

interesse sobre o assunto. Seu pioneirismo contribuiu para que nos últimos anos uma diversidade de trabalhos sobre o tema seja encontrada na literatura (SILVA, HARAGUCHI, et al., 2009).

Compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constitui, obtendo a melhor combinação das propriedades. Geralmente é constituída pela matriz (fase continua) e pela carga (fase dispersa) (CALLISTER, 2007). Quando nanopartículas são incorporadas na matriz de um compósito, esse material passa a ser chamado de nanocompósito (SEEFELDT, 2012).

Os nanocompósitos possuem propriedades únicas em relação aos compósitos convencionais, pois por ter área superficial maior as nanocargas promovem a diminuição dos defeitos em comparação aos compósitos sem as cargas em escala nanométrica (KAMEL, 2007; SANTOS, 2016). Para que o produto seja realmente efetivo é preciso que a carga e a matriz tenham uma boa interação, o tamanho da carga é importante, a resistência aumenta com a redução do tamanho da partícula. Além disso, a dispersão das cargas também deve ser levada em consideração, cargas bem dispersas não formam aglomerados e não provocam concentração de tensão (SANTOS, LULIANNE e TAVARES, 2016).

Quando o produto é fraco, um dos principais problemas é a má interação entre a carga e a matriz. De forma geral, a NC exibe na sua estrutura o grupo hidroxila, apresentando um caráter hidrofílico, funcionando melhor em polímeros solúveis em água. Porém a maioria dos polímeros apresentam caráter hidrofóbico, resultando em uma interação incompatível entre a carga e a matriz. Outro problema ocorre com a interação dos grupos hidroxilas da superfície, as nanopartículas de celulose são atraídas entre elas, provocando a sua aglomeração. Como consequência, pode ocorrer a perda da nanoescala e a diminuição do reforço mecânico (BARTOLOMEI, 2016; TAIPINA, 2012).

A modificação da superfície ou funcionalização é utilizada para que NC seja aplicada em matrizes hidrofóbicas (TAIPINA, 2012). De acordo com Moon e seus colaboradores (2011), a funcionalização permite a adaptação química da superfície da partícula para facilitar a automontagem, a dispersão controlada e o controle da força de ligação entre partícula-partícula e partícula-matriz. Os processos citados na literatura são: sinalização, surfactantes, graftização, sulfonação, acetilação,

esterificação e entre outros (BARTOLOMEI, 2016; TAIPINA, 2012; HUBBE, ROJAS, et al., 2018).

As propriedades dos nanocompósitos estão diretamente ligadas com a NC, a matriz polimérica, que pode ser de origem natural ou sintética, e a interação entre a matriz e a nanocarga (SILVA, HARAGUCHI, *et al.*, 2009). Estudos relacionados acerca das propriedades desses materiais tais como propriedades mecânicas, de barreira e térmicas, foram realizados por vários autores.

Benaducci e Brancifortti (2016) reportaram que nanocompósitos de poliamida (PA) 6,6 contendo 1% em massa de nanofibras de celulose apresentam aumento médio de 16% no módulo elástico em relação a PA pura. Segundo os autores, esse resultado é comum, já que a celulose é um material de alta cristalinidade.

Seixas (2019) em seu trabalho envolvendo a preparação de nanocompósitos com a inserção de NC do bagaço da cana-de-açúcar em etileno acetato de vinila (EVA), observou que para a incorporação de 1% e 3% de carga houve um aumento de 5% e 42% na resistência à tração, em comparação ao polímero puro. Com a mesma quantidade adicionada, o aumento do módulo elástico foi de 20% e 45%. O autor atribui estes resultados ao índice de cristalinidade, ou seja, quanto maior a porcentagem de NC presente na fibra mais cristalina a fibra é, e assim mais resistente é o material.

Zenatti e seus colaboradores (2014) avaliaram as propriedades mecânicas do nanocompósito de borracha natural com diferentes porcentagens, 1%, 2%, 5%, 10% e 12% de nanofibras de celulose. Os melhores resultados obtidos foram para 10% de nanofibras, com essa pocentagem de carga o nanocompósito apresentou aumento no módulo elástico e na resistência à tração.

Paula e colaboradores (2015) prepararam bionanocompósitos com derivados de poli (ácido L-lactide) (PLLA). Esses bionanocompósitos apresentaram um aumento de aproximadamente 100% na resistência à tração em comparação ao PLLA puro.

Pracella e seus colaboradores (2014) avaliaram o bionanocompósito de PLA com CNC. Para uma melhor adesão interfacial foi realizado a funcionalização com metacrilato de glicidil. Os resultados evidenciaram que comparados com o nanocompósito de PLA/CNC, o nanocompósito com funcionalização apresentou melhorias na dispersão e na resistência a tração, com apenas 3% de CNC.

Além das propriedades mecânicas, existe um interesse crescente nas propriedades de barreira de nanocompósitos reforçados com NC para aplicação no setor de embalagens, pricipalmente na área de alimentos (SIQUEIRA, BRAS e DUFRESNE, 2010; BRINCHI, COTANA, *et al.*, 2013).

As investigações das propriedades de barreira estão concentradas na atividade de água (a_w), permeabilidade do vapor de água (P_w) e solubilidade.

Machado e seus colaboradores (2014) avaliaram as propriedades de barreira em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol e NC, a diminuição da aw com a adição de CNC era um valor desejado pois é desejavel que o valor seja menor que 0,6. Além disso, o autor observou que a presença dos nanocristais em maior concentração diminui a solubilidade dos polímeros em água.

Silvério e seus colaboradores (2014) prepararam nanocompósitos de metilcelulose e nanocristais de celulose da casca de soja caracterizando-as quanto as suas propriedades de barreira. Os resultados obtidos mostraram a redução da permeabilidade do vapor de água em comparação ao filme puro de metilcelulose. A incorporação de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% levaram a uma diminuição da P_w em 7,57%; 17,29%; 30,27%; 36,32% e 13,02%, respectivamente. Apenas a concentração de 10% não segue o mesmo padrão. Segundo os autores, a adição de NC dificulta a passagem de água levando a um processo de difusão mais lento, ou seja, uma menor permeabilidade.

A adição da NC também, afeta as propriedades térmicas dos materiais. A propriedade térmica é uma importante análise para a determinação da faixa de temperatura de processamento e uso de materiais (SIQUEIRA, BRAS e DUFRESNE, 2010).

Correia (2015) observou o comportamento das amostras de PLA com NC, relacionadas a temperaturas de início de degradação (T_{id}). Para 1% de NC, o valor de T_{id} é de 305°C, para 3% de NC o valor passa a ser 300°C, o mesmo valor de T_{id} é encontrado para PLA puro. A explicação do autor para essa pequena variação, é que a interação entre a matriz e 1% de NC dificulta, ligeiramente, a degradação do material.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No geral, o seguinte trabalho destaca as principais metodologias para a obtenção da NC nas formas de CNC e CNF, e seu emprego como carga em compósitos de matrizes poliméricas melhorando as propriedades do material.

Através do estudo e da análise de diversos materiais, tendo em vista a crescente quantidade de pesquisas sobre o tema nos últimos anos, foi possível compreender os benefícios que a NC gera para sua área.

Pode-se verificar que a NC é um nanomaterial que vem ganhando maior destaque por ser de origem renovável e causar menos impacto ao meio ambiente e ao mesmo tempo possuir características que o fazem ser útil em diversas áreas.

REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, 36, n. 1, Nov 2013. 114-122.
- ALVES, R. E. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharo de Materiais) Universidade de São Paulo. São Carlos. 2011.
- ARANTES, T. M. Nanocompósitos biocompatíveis de poliuretana com hidroxiapatita e nanocelulose. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Biodiversidade) Universidade Federal de Goiás. Goiânia. 2018.
- BARROS, L. P. R. C. Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduos de tecido tingido com corante índigo. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2017.
- BARTOLOMEI, S. S. Estudo de nanocompósitos formados por PLA e nanopartículas de celulose. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2016.
- BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Revista Matéria**, 21, n. 04, Fev/ Jun 2016. 898-905.
- BENINI, K. C. C. D. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2011.
- BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, n. 94, Jan 2013. 154-169.
- BUFALINO, L. Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madereiros da amazônia. Tese (Dotourado em Ciências e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2014.
- CALLISTER, W. D. J. Compósitos. In: CALLISTER, W. D. J. Ciências e engenharia dos materiais: uma introdução. 7. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons Ltd, 2007. p. 422-454.

- CERRO, J. C. Aplicação de nanocelulose em fibras não branqueadas para obtenção de papéis. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2016.
- CLARO, F. C. Elaboração e caracterização de filmes a partir de nanofibrilas de celulose vegetal. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2017.
- CORREIA, C. A. **Obtenção e caracterização de pla reforçado com nanocelulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015.
- DITZEL, F. I. Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2016.
- DUFRESNE, A. Cellulose and potencial reinforcement. In: DUFRESNE, A. **Nanocellulose:** from nature to high performance tailored materials. 2. ed. [S.I.]: De Gruyter, 2018. Cap. 1, p. 1-37.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: Current Internacional Research Into Cellulose Nanocomposites. **Journal of Material Science**, 1, n. 45, Jan 2010. 1-33.
- GRISHKEWICH, N. et al. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current Opinion in Colloid e Interface**, 29, Fev 2017. 32-45.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly and applications. **Chemical Review**, 110, Out 2010. 3479-3500.
- HUBBE, M. A. et al. Cellulosic nanocomposites: a review. **Bioresource**, 3, n. 3, Agosto 2008. 929-980.
- JOHNSY, G.; SN, S. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Dove Press Journal: Nanotechnology, Science and Application**, 8, Nov 2015. 45-54.
- JUNIOR, A. D. S. V.; COSTA, R. D. A.; GIANINI, H. Nanocompositos poliméricos a base de nanocristais de celulose. **Semiose**, 10, n. 01, Jul 2016. 54-70.
- KAMEL, S. Nanotecnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, 01, n. 09, Mar/Jun 2007. 546-575. Acesso em: 22 Novembro 2020.
- MACHADO, A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, p. 1275-1282, 2014. ISSN 8.

- MAIA, T. H. S. Compósitos e nanocompósitos de polietileno-celulose: efeito do tamanho e da compósição da fibra e do processamento nas propriedades óticas e mecânicas dos filmes. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2017.
- MILANEZ, D. et al. Análise de bases de dados e termos de busca para estudos bibliométricos e monitoramento científico em nanocelulose. **Em Questão**, 20, Jul / Nov 2014. 115-133.
- MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **The Royal Society of Chemistry**, 40, Jul 2011. 3941-3994.
- OLIVEIRA, M. Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2017.
- PAULA, E. L. D. et al. Hydrolytic degradation behavior of PLLA nanocomposites reinforced with modified cellulose nanocrystals. **Química Nova**, 38, 26 Junho 2015. 1014-1020. Acesso em: 05 Março 2021.
- PÉREZ, S.; MARZEAU, K. Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses. In: DUMITRIU, S. **Polysaccharides:** structural, diversity and functional versatility. 1. ed. [S.I.]: Marcel Dekker Inc, 2005. p. 69-98.
- PHANTHONG, P. et al. Nanocellulose: extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, 1, Maio 2018. 32-43.
- PINTO, L. D. O. **Produção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-de- açúcar e sua aplicação em filmes**. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2019.
- PRACELLA, ; HAQUE, M. M.-U.; PUGLIA, D. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bionanocomposites by means of reactive functionalization and bleding with PVAc. **Polymers**, 55, 2014. 3720-3728.
- SANTOS, F. A. D.; LULIANNE, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. The use of cellulose nanofillers in obtaining polymer nanocomposites: properties, processing and applications. **Materials Science and Applications**, 7, Mai 2016. 257-294.
- SANTOS, F. C. Nanocompósitos de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes. 2016.

- SEEFELDT, A. T. **Obtenção de nanocompósitos de poli (ácido lático) e nanocristais de celulose de casca de soja**. Monografia (Bacharel em Químico Industrial) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.
- SEIXAS, V. D. S. Obtenção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-deaçúcar e incorporação em eva. Tese (Doutora em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2019.
- SILVA, D. D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, São Paulo, 70, n. 07, Jul 2009. 34-52.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, 32, n. 03, Abr 2009. 661-671.
- SILVÉRIO, H. A. et al. Mechanical, thermal, and barrier properties of methylcellulose /cellulose nanocrystals nanocomposites. **Polímeros**, São Carlos, 24, n. 6, Nov /Dez 2014. 683-688.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, 02, 13 Dez 2010. 728-765.
- SOUZA, N. F. **Processo de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. Dissertação (Mestrado em Engenhara Química) Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2014.
- TAIPINA, M. D. O. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2012.
- TAPPI. Proposed new TAPPI standard: standard terms and their definition for cellulose nanomateria. **TAPPI**, 2011. Disponivel em: www.tappi.org/content/hide/draft3.pdf>. Acesso em: 29 Maio 2019.
- VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto iodegradada por "pycnoporus sanguineus"**. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Energia na Agricultura) Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho". Botucatu. 2018.
- WUSTENBERG, T. Cellulose. In: WUSTENBERG, T. Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: fundamentals and applications. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, 2015. p. 92-142. Acesso em: 16 Março 2021.
- ZENATTI, S. et al. Caracterização do Nanocompósitos de Nanofibras de Celulose e Borracha Natural. **Embrapa**, 2016. Disponivel em:
- https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/1004623. Acesso em: 27 Agosto 2019.