

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MÁRIO HENRIQUE ALVES LIMA

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DA FUNCIONALIZAÇÃO DE
CELULOSE POR OXIPROPILAÇÃO**

SOROCABA – SP

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MÁRIO HENRIQUE ALVES LIMA

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DA FUNCIONALIZAÇÃO DE
CELULOSE POR OXIPROPILAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Aparecido Junior de Menezes

SOROCABA – SP

2020

Alves Lima, Mário Henrique

Obtenção de nanocelulose a partir da funcionalização da celulose por oxipropilação / Mário Henrique Alves Lima. -- 2020.
92 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Aparecido Junior de Menezes

Banca examinadora: Marcos Mariano, Mercês Coelho da Silva

Bibliografia

1. Nanocelulose Funcionalizada. 2. Oxipropilação. 3. Celulose. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Mário Henrique Alves Lima, realizada em 27/03/2020:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes
UFSCar

Prof. Dr. Marcos Mariano
EUROFARMA

Profa. Dra. Mercês Coelho da Silva
UNIFEI

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Aparecido Junior de Menezes Marcos Mariano, Mercês Coelho da Silva e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador, Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes, pela confiança depositada em mim.

Aos meus pais, José Mario e Helaine, e minha irmã, Marina, pelo amor incondicional.

Agradeço a Deus por ter me iluminado durante todos esses anos.

Aos professores Alexandre e Adriana pelas sugestões dadas na qualificação que enriqueceram o trabalho, e em especial a Prof.^a Adriana por todo apoio e atenção.

Agradeço ao Vitor Milicchio, Pedro Yuri e Marcos Mariano em especial pela gentileza, e a Eurofarma pelas análises realizadas.

A Suzano Papel e Celulose pela polpa de celulose e pela obtenção da nanocelulose no microfibrilador.

A UFSCar campus Sorocaba, PPGCM e a todos os professores, funcionários e técnicos.

Aos amigos e companheiros de UFSCar Sorocaba Amanda e Lucas pela ajuda e apoio essencial durante o mestrado, meu muito obrigado.

Aos amigos de graduação que se tornaram amigos de uma vida, em especial Rafael Sobieski, Daniel Valim, Beatriz Simonyi, Guilherme Piassa (Queixo), Wesley Silva (Pimpão);

Aos amigos de mestrado, em especial ao Fábio Soares por todo companheirismo.

A Flávia Lima pelo imensurável apoio.

Aos amigos de longa data de Laranjal e Tietê, em especial Felipe e Ivan, com quem sempre recebi apoio e me acompanham por essa longa caminhada.

Enfim, agradeço às pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram na elaboração desse trabalho.

*“Carpe diem. Seize the day, boys.
Make your lives extraordinary.”*

Dead Poets Society

RESUMO

ALVES LIMA, M. H. Obtenção de nanocelulose a partir da funcionalização da celulose por oxipropilação. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Centro de Ciência e Tecnologia para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de nanocelulose funcionalizada por meio da reação de oxipropilação. Para tanto, a celulose foi submetida a uma etapa inicial de ativação com uma solução de hidróxido de sódio, e em seguida a reação com óxido de propileno em diferentes valores de razão molar $[OP]/[OH_{\text{celulose}}]$, em autoclave, mantendo-se a temperatura constante em aproximadamente 135°C. Após a obtenção da celulose funcionalizada tem-se a obtenção da nanocelulose funcionalizada após a passagem da suspensão da mesma (2% em água destilada) por um moinho microfibrilador. A nanocelulose funcionalizada, bem como a polpa de celulose utilizada em todo o processo foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), visando analisar se a reação de oxipropilação foi efetiva, evidenciada por meio do surgimento de novas bandas características do enxerto das cadeias de poli-ol. As amostras também foram caracterizadas quanto ao seu ganho de massa, Análise Elementar (CHNS), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG). Os resultados obtidos são indicativos de que houve um decréscimo na intensidade das ligações de hidrogênio, pois em todas as condições de modificação utilizadas, a nanocelulose obtida apresentou dimensões semelhantes a nanocelulose não funcionalizada, requerendo um menor número de passagens pelo equipamento.

Palavras-chave: Nanocelulose funcionalizada, oxipropilação, celulose.

ABSTRACT

ALVES LIMA, M. H. Obtaining nanocellulose through functionalized cellulose by oxypropylation. 2020. Master in Material Science – Centro de Ciência e Tecnologia para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

The present study aimed to obtain functionalized nanocellulose through the oxypropylation reaction. Thereunto, the cellulose was submitted to an initial activation step with a sodium hydroxide solution, and then the reaction with propylene oxide in different values of molar ratio $[OP]/[OH_{\text{cellulose}}]$, in autoclave, maintaining the constant temperature at approximately 135°C. After obtaining the functionalized cellulose, the functionalized nanocellulose is obtained after passing its suspension (2% in distilled water) through a microfibrillator mill. Functionalized nanocellulose, as well as the cellulose pulp used throughout the process, were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), aiming to analyze whether the oxypropylation reaction was effective, evidenced by the appearance of new characteristic bands of the graft of the polyol chains. The samples were also characterized for their mass gain, Elemental Analysis (CHNS), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (DRX) and Thermogravimetry (TG). The results obtained are indicative that there was a decrease in the intensity of hydrogen bonds, because in all the modification conditions used, the nanocellulose obtained presented dimensions similar to non-functionalized nanocellulose, requiring a smaller number of passes through the equipment.

Keywords: Functionalized nanocellulose, oxypropylation, cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparativo de dimensão de uma árvore até a sua respectiva molécula de celulose.	20
Figura 2: Unidade repetitiva da celulose (Celobiose) e suas extremidades.	21
Figura 3: Estrutura química da celulose, com representação das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.	22
Figura 4: Transformação entre os polimorfos da Celulose.	23
Figura 5: Distinção entre os alomorfos da celulose: celulose I α (A) e celulose I β (B).	24
Figura 6: Distinção entre moléculas de celulose I (a) e celulose II (b) a partir do padrão de ligações de hidrogênio.	25
Figura 7: Estruturas de (a) nanofibras de celulose (CNFs) e (b) nanocristais de celulose (CNCs), obtidos a partir de celulose.	27
Figura 8: Evolução do número anual de patentes mencionando as CNFs desde 2010.	29
Figura 9: Principais tratamentos mecânicos para produção das CNFs.	29
Figura 10: Reações da molécula de celulose em ordem horária: 1) Esterificação com ácido sulfúrico, 2) Esterificação com haleto de ácido carboxílico, 3) Esterificação com anidrido ácido, 4) Esterificação com epóxido, 5) Reação com cianato, 6) TEMPO, 7) Carboximetilação com ácido acético halogenado, 8) Silanização.	31
Figura 11: Estrutura molecular e 3D de uma molécula de OP.	33
Figura 12: Ângulos de ligação de um carbono sp ³ , tetraédrico e em um epóxido.	33
Figura 13: Diferentes formas de um ataque ocorrer em um epóxido simétrico.	34
Figura 14: Representação esquemática de uma reação: A) S _N 1 e B) S _N 2.	35
Figura 15: Grupos hidroxilas de um polissacarídeo mais acessíveis após sua oxipropilação.	36
Figura 16: Ativação das hidroxilas da celulose com uma base.	36
Figura 17: Diferentes formas de vibrações moleculares.	39
Figura 18: Mapa de forças entre amostra e agulha em função da distância, caracterizando os diferentes modos de trabalho de um AFM.	41
Figura 19: Diagrama de funcionamento de um AFM.	42

Figura 20: Representação das curvas de TG/DTG.	43
Figura 21: Representação da Lei de Bragg.....	44
Figura 22: Exemplo de difratograma de Raios-X e visualização dos ângulos de Bragg.....	45
Figura 23: Difratograma de Raios-X de vários polimorfos de celulose: celulose tipo I, celulose II, celulose III e III _{II} , celulose IV _I e celulose IV _{II}	46
Figura 24: Fluxograma das etapas de pré-tratamento (funcionalização) que antecedem a etapa mecânica.	49
Figura 25: Ultra Turrax digital IKA-T25 utilizado para homogeneizar a suspensão 2% de celulose.	50
Figura 26: Fluxograma das etapas para obtenção da nanocelulose funcionalizada.	51
Figura 27: Moinho microfibrilador, Grinder, Masuko Sangyu.	51
Figura 28: Etapa de pré-funcionalização.....	55
Figura 29: Obtenção da celulose oxipropilada e o crescimento da cadeia do poliols.....	55
Figura 30: Celulose funcionalizada, razão molar 1:3, logo após ser retirada do reator.	56
Figura 31: Celulose funcionalizada com maior razão molar de OP (1:5), logo após ser retirada do reator.....	56
Figura 32: Reação de obtenção do homopolímero a partir do óxido de propileno em meio básico.	57
Figura 33: Representação do crescimento da cadeia de poliols na celulose.	57
Figura 34: Diferença de coloração entre a suspensão 2% de nanocelulose (branco) e a nanocelulose funcionalizada com diferentes razão molar.....	58
Figura 35: Gráfico do Ganho de Massa (%) versus Razão molar [OP]/[OH celulose].	59
Figura 36: O espectro da polpa de celulose utilizada na oxipropilação.....	62
Figura 37: Comparativo FTIR entre a celuloses funcionalizada em diferentes razões molares de OP com a polpa de celulose.	63
Figura 38: Comparativo FTIR entre a celuloses (I) e a celulose funcionalizada 1:1 (II).....	64
Figura 39: Difratograma para a polpa de celulose utilizada no processo.	65

Figura 40: Difratoograma comparativo para a celulose e a nanocelulose funcionalizada.	66
Figura 41: Micrografia de AFM para a nanocelulose não funcionalizada com maior ampliação na região em destaque.	68
Figura 42: Micrografia de AFM para a nanocelulose funcionalizada na razão molar de 1:1 com ampliação na região em destaque e tamanho das fibras. ...	69
Figura 43: Micrografia de AFM para a nanocelulose funcionalizada na razão molar de 1:1 com ampliação na região em destaque e tamanho das fibras. ...	70
Figura 44: Micrografia de AFM para a nanocelulose funcionalizada na razão molar de 1:3 com ampliação na região em destaque.....	71
Figura 46: Curva TG/DTG para a nanocelulose não funcionalizada.	71
Figura 47: Curva TG/DTG para a nanocelulose não funcionalizada.	73
Figura 48: Curva TG para as amostras de nanocelulose funcionalizada em comparação com a não funcionalizada com ampliação na região em destaque.	73
Figura 49 : Comparativo para a curva DTG para a nanocelulose funcionalizada e não funcionalizada.	74
Figura 50: Difratoograma para a polpa de celulose.....	90
Figura 51: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:0,3.	90
Figura 52: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:0,5.	91
Figura 53: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:0,8.	91
Figura 54: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:1.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Processos empregados na obtenção de nanocelulose e as estruturas típicas do nanomaterial.	26
Tabela 2: Proporção das amostras de acordo com sua ativação e razão molar.	48
Tabela 3: Proporção das amostras com menor razão molar OP/OH celulose.	48
Tabela 4: Número de ciclos no Grinder para as diferentes suspensões.	50
Tabela 5: Valores de ganho de massa médio da celulose oxipropilada (%)	58
Tabela 6: Valores de ganho de massa médio da celulose oxipropilada (%)	59
Tabela 7: Valores de CNHS obtidos para cada amostra.	60
Tabela 8: Principais bandas presentes na celulose.	62
Tabela 9: Cristalinidade das amostras.	66
Tabela 10: Cristalinidade das amostras.	67
Tabela 11: Distribuição dos diâmetros das CNFs na micrografia.	69
Tabela 12: Temperatura inicial (T_i) e Temperatura final (T_f) de cada evento térmico.	72
Tabela 13: Valor máximo de temperatura de decomposição para cada amostra.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
AGU	Unidade de Anidrogucose
CNC	Nanocristais de Celulose
CNF	Nanofibras de Celulose
CS	Tamanho do Cristalito
DTG	Termogravimetria Derivada
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HMP	Homopolímero
MFC	Celulose Microfibrilada
NFC	Celulose Nanofibrilada
nm	Nanômetro
OH	Hidroxila
OP	Óxido de Propileno
RPM	Rotações por Minuto
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	Celulose	20
3.2	Nanocelulose	26
3.3	Óxido de Propileno	33
4	FUNDAMENTAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	38
4.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	38
4.2	Microscopia de Força Atômica	40
4.3	Termogravimetria	42
4.4	Difração de Raio-X	44
4.5	Análise Elementar (CHNS)	47
5	MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.1	Determinação das amostras	48
5.2	Obtenção da celulose	48
5.3	Oxipropilação	49
5.4	Obtenção da nanocelulose	50
5.5	Análise Elementar (CHNS)	52
5.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	52
5.7	Microscopia de Força Atômica	52

5.8	Termogravimetria	53
5.9	Difração de Raio-X	52
6	RESULTADOS	54
6.1	Reação de Oxipilação	54
6.2	Ganho de Massa	58
6.3	Análise Elementar (CHNS).....	60
6.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	61
6.5	Difração de Raio-X	64
6.6	Microscopia de Força Atômica	68
6.7	Termogravimetria	71
7	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77
	APÊNDICE.....	90

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso indiscriminado de recursos naturais e matérias-primas não renováveis vem causando preocupação, não apenas no meio científico, mas na sociedade como um todo, conforme o impacto no meio ambiente vem se tornando cada vez mais visível no dia a dia.

No centro das atenções, está o plástico, produto da reação de pequenas moléculas (monômeros) interligadas de forma repetitiva com propriedades que vão desde alta resistência mecânica, transparência, baixa toxicidade, sendo amplamente utilizado em uma vasta gama de aplicações, desde embalagem de alimentos até na indústria aeroespacial (FELDMAN, 2008).

No entanto, a poluição decorrente, principalmente do seu descarte indiscriminado chama a atenção. Já que por se tratar de um derivado do petróleo e, portanto, não biodegradável, causando diversos impactos não apenas no âmbito econômico, mas também social pelo fato da poluição tornar locais pouco atraentes para o turismo, até os impactos ambientais diretos como o emaranhamento de animais marinhos em embalagens plásticas que ameaçam a vida selvagem (SHEAYLY, et al., 2007).

Estima-se que no mundo todo já foram produzidos cerca de 8.300 milhões toneladas de plásticos. Aproximadamente 79% de todos os resíduos plásticos produzidos acabam em aterros sanitários ou no próprio meio ambiente, resultando em até 2,41 milhões de toneladas de resíduos plásticos poluindo os oceanos todo ano (GEYER, 2017).

Neste contexto, os polímeros naturais vêm despertando grande interesse da comunidade científica, não apenas devido à sua biodegradabilidade, sendo degradados através da ação de enzimas e/ou deterioração química associada a organismos vivos, mas também pela disponibilidade como matéria-prima renovável (SADASIVUNI et al., 2019; PADINJAKKARA et al., 2017; VROMAN et al., 2009).

A celulose, o polímero natural mais abundante na Terra, representando cerca de 1,5 trilhão de toneladas da produção anual total de biomassa, sendo considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima para a crescente

demanda por produtos ecológicos e biocompatíveis (KLEMM et al., 2005). Inúmeras vantagens justificam o crescente interesse em seu uso, como seu caráter renovável, disponibilidade, boas propriedades mecânicas, baixa densidade, abrasividade modesta e biodegradabilidade (GANDINI et al. 2005).

Entre algumas aplicações atribuídas à celulose como material fibroso ou granular são destaque: aplicação em embalagens biodegradáveis (LAVOINE et al., 2012), materiais compósitos (SIMON et al., 1998; BLEDZKI e GASSAN, 1999; REDONDO et al., 2003; SILVA e SILVA, 2005; BULLIONS et al., 2006; OKSMAN et al., 2016; MARIANO et al., 2014), reforço de compósitos para a construção civil (SAVASTANO et al., 2000), fonte de biomassa para a produção de combustível (SPATARI et al., 2005) e até compósitos à base de nanocelulose para remoção de contaminantes da água (TSHIKOVHI, 2020), reafirmam a importância desta biomassa como matéria-prima alternativa aos derivados de petróleo.

A nanocelulose, estrutura derivada da celulose que possui pelo menos uma das dimensões menor que 100nm, vêm se apresentando como um material promissor e ganhando destaque no meio acadêmico pelas suas propriedades (ROL et al., 2018). Sendo composta por duas formas estruturais, as nanofibrilas de celulose (CNF) e os nanocristais de celulose (CNC), representando uma nova classe de nanomateriais com vasta aplicabilidade em diferentes domínios.

A obtenção das nanofibrilas de celulose requer tratamentos mecânicos intensivos, com o uso de moedores, refinadores e homogeneizadores a alta pressão, o que acaba por implicar em um alto gasto de energia envolvido na sua obtenção. Isso se deve à presença de um elevado número de hidroxilas em sua molécula, promovendo intensa ligação de hidrogênio. Entretanto, apesar desses grupos hidroxilas conferirem um alto caráter hidrofílico à celulose, ela permanece insolúvel em água.

Com isso, tratamentos químico prévios ao tratamento mecânico tornam-se essenciais, a fim de facilitar o processo mecânico de fibrilação e tornando-o significativamente mais favorável em termos de consumo de energia e aplicação em grande escala (HENRIKSSON et al., 2007; ROL et al., 2018).

Dentre os pré-tratamentos, destaca-se a modificação química da superfície, ou funcionalização de materiais celulósicos, nos quais se objetiva a inserção de moléculas de baixa massa molar até substâncias oligoméricas e poliméricas na molécula de celulose, diminuindo assim a intensidade das ligações de hidrogênio entre as fibras.

Neste trabalho, será avaliado a aplicação do óxido de propileno no pré-tratamento da celulose com o objetivo de se obter celulose funcionalizada, por meio da reação de oxipropilação. A oxipropilação consiste na enxertia de cadeias carbônicas de polioliol, provenientes da polimerização do óxido de propileno nas fibras da celulose. Posteriormente ao tratamento mecânico, a nanocelulose será obtida com um menor número de ciclos de microfibrilação em função da menor intensidade das ligações de hidrogênio decorrente da sua funcionalização, tornando o processo mecânico de fibrilação significativamente mais atrativo em termos de gasto energético e possível aplicação em grande escala.

Dado o exposto, esta dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma: Neste capítulo, uma breve introdução sobre a problemática e a motivação para a realização deste trabalho. No capítulo 2 são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos. No capítulo 3 está contido toda a fundamentação teórica, ou seja, uma revisão bibliográfica a respeito da celulose, nanocelulose e sobre o óxido de propileno e a reação de oxipropilação em si. Já no capítulo 4, encontra-se uma breve fundamentação teórica de todas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras, enquanto no capítulo 5 estão os procedimentos e os materiais utilizados para as mesmas. Finalizando, no capítulo 6, são apresentados os resultados obtidos e a discussão elaborada sobre estes e, no capítulo 7, as conclusões dos mesmos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral a obtenção de nanocelulose funcionalizada, por processo mecânico, por meio da funcionalização da celulose através da reação de oxipropilação.

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar quimicamente as fibras de celulose via reação de oxipropilação.
- Promover o decréscimo no número de ciclos no moinho microfibrilador Masuko® Grinder para obter nanocelulose funcionalizada através da microfibrilação.
- Caracterizar as amostras de nanocelulose funcionalizada por Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG) e Análise Elementar (CHNS).

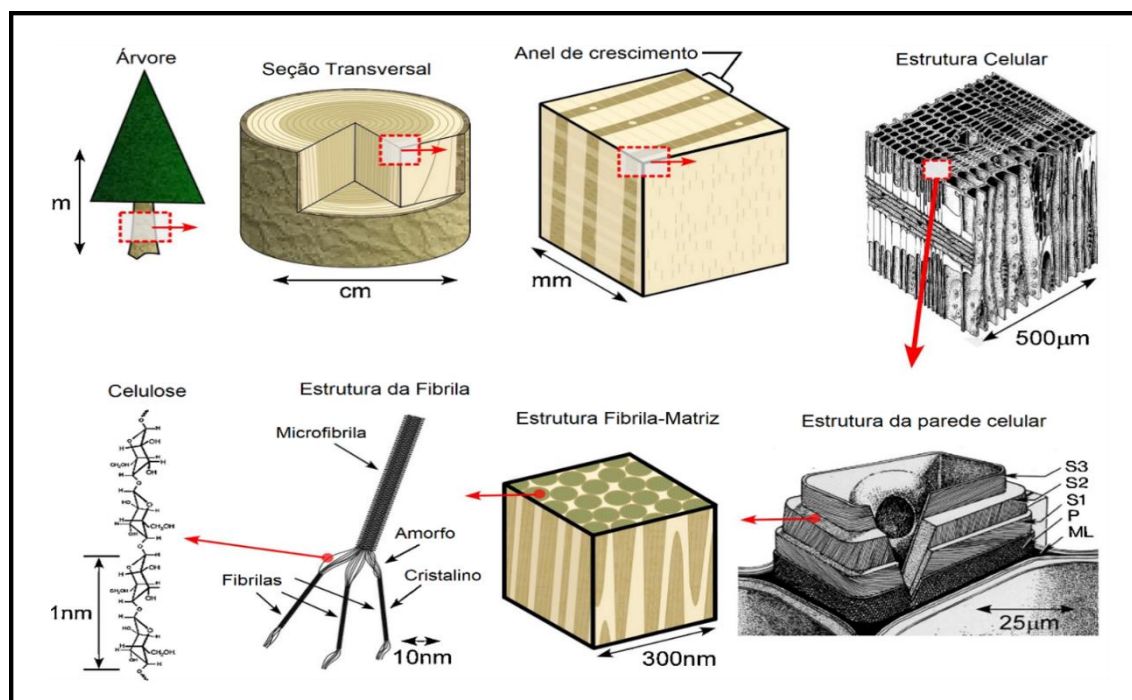
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Celulose

O termo “celulose” foi cunhado pela primeira vez por Anselme Payen, químico francês, ao estudar um sólido fibroso resistente, que se mantinha intacto mesmo após o tratamento de vários tecidos vegetais com ácidos e amoníaco, e após extração subsequente com água, álcool e éter. Ele ainda determinou a fórmula molecular como $C_6H_{10}O_5$, após análise elementar (KLEMM et al., 2005).

A celulose é o composto orgânico mais abundante na Terra, sendo o principal componente estrutural da parede celular das plantas superiores conforme pode ser observado na Figura 1. É um componente importante do algodão (95%), linho (80%), juta (60-70%) e madeira (40-50%) (LINDHORST, 2007), sendo que, em média, 40% do total de carbono existente em uma planta se encontra na estrutura da celulose (FENGEL, 1989). Além das plantas, a celulose também pode ser obtida por meio de bactérias, algas e fungos, mas em menor quantidade (FENGEL e WEGENER, 1984; KHALIL et al., 2014).

Figura 1: Comparativo de dimensão de uma árvore até a sua respectiva molécula de celulose.



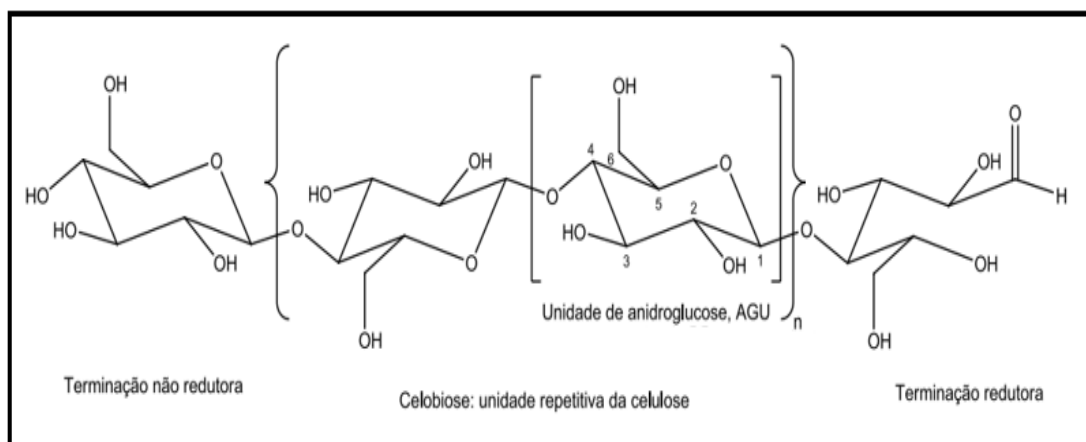
Fonte: Adaptado de Dufresne, 2011.

A celulose é composta por unidades de β -D-anidroglicopiranosose que se ligam entre si por meio dos carbonos 1-4, com ligações glicosídicas do tipo β -(1,4), formando uma unidade básica chamada de celobiose, que consiste na ligação de duas moléculas de anidroglicose (MENEZES et al., 2007).

As unidades de celobiose interligadas formam as fibrilas elementares, que se transformam então em microfibrilas de celulose (compostas de fibrilas elementares) e, finalmente, em fibra de celulose, composta de microfibrilas, que são mantidas unidas por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (ACHYUTHAN et al., 2010).

As extremidades da molécula de celulose apresentam diferentes terminações, a extremidade não redutora apresenta um grupo C4-OH e permanece fechada, já a outra extremidade redutora apresenta um grupo C1-OH em uma estrutura aldeídica (CREDOU e BERTHELOT, 2014), como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Unidade repetitiva da celulose (Celobiose) e suas extremidades.



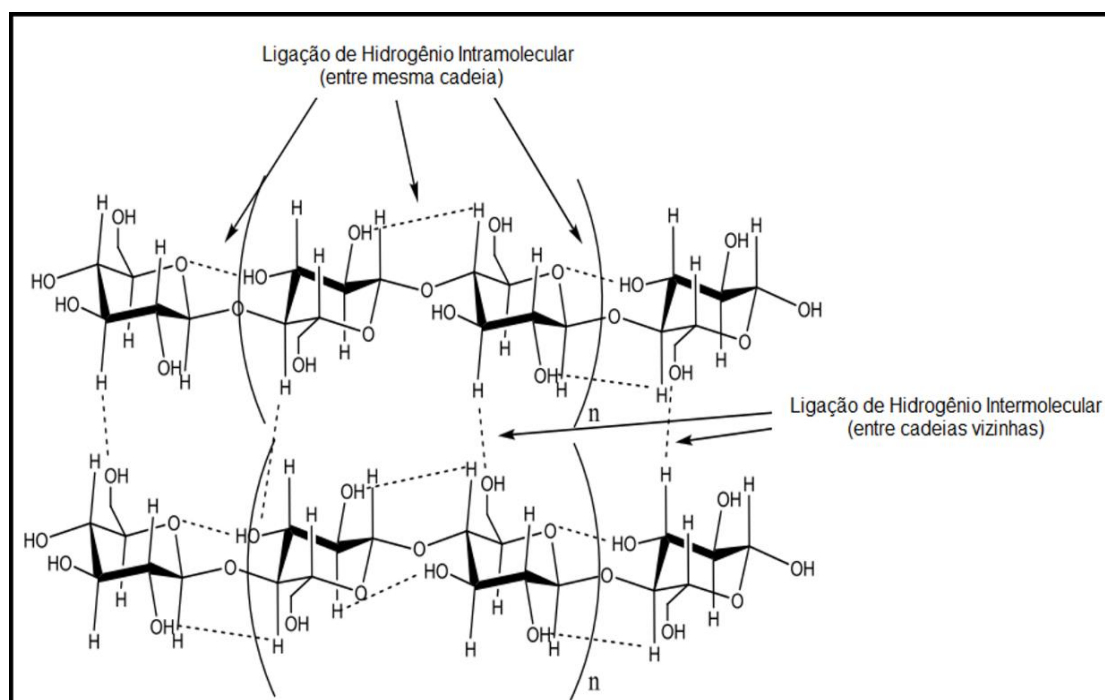
Fonte: Adaptado de Klemm, 1998.

Nas plantas, a biossíntese da celulose pode ser dividida em duas etapas. Em uma primeira etapa, ocorre a polimerização, pela qual as cadeias de glicose se unem pelas ligações glicosídicas, formando as cadeias glucânicas, que são responsáveis pela formação de diversos polímeros da glicose que se diferem apenas pela posição das ligações glicosídicas (GOODRIDGE et al., 2009). Em seguida, em uma segunda etapa, as cadeias glucânicas se associam para formar os domínios cristalinos (TAIPINA, 2012; BROWN et al., 1996).

Nas regiões de maior cristalinidade da molécula de celulose, as cadeias se encontram empacotadas e estabilizadas por ligações de hidrogênio. A intensidade das ligações de hidrogênio entre os planos, bem como a orientação das cadeias de celulose podem variar. O termo paralelo é usado quando as cadeias de celulose estão dispostas de tal modo que as ligações β 1-4 glicosídicas estão todas na mesma direção, enquanto que o termo antiparalelo é aplicado quando o sentido das ligações β 1-4 glicosídicas das cadeias de celulose empilhadas é alternado.

As hidroxilas encontram-se em interações que podem ser definidas de dois tipos: intermoleculares e intramoleculares, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3: Estrutura química da celulose, com representação das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

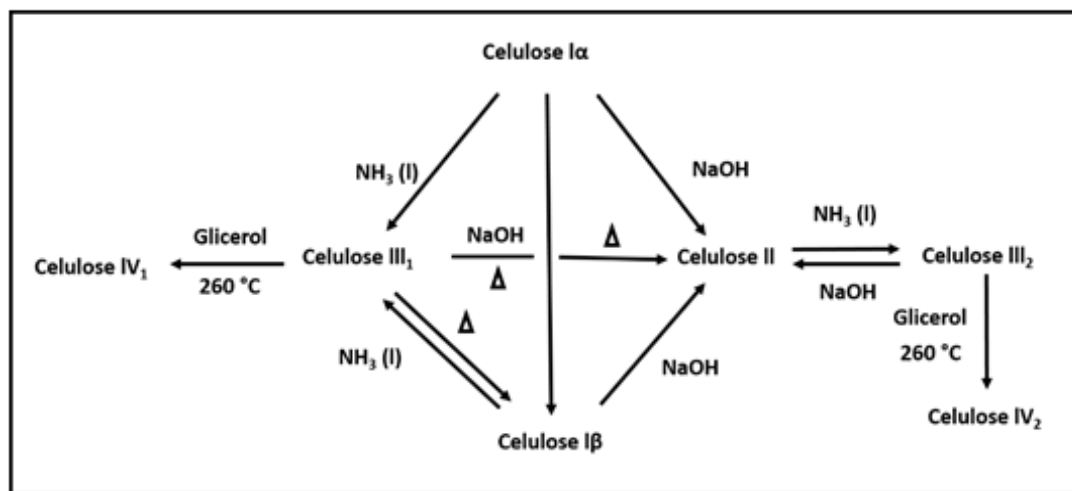


Fonte: Adaptado de Hamid et al., 2016.

As ligações intramoleculares são ligações que conferem rigidez e ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL, 1989). A celulose apresenta estrutura semicristalina e é um polímero altamente hidrofílico, sendo insolúvel em água (KLEMM et al., 2005; D'ALMEIDA, 2009).

Essa variação na intensidade da ligação de hidrogênio e na orientação das cadeias na estrutura da celulose é responsável pela formação de quatro diferentes polimorfos conforme Figura 4 (KADLA e GILBERT, 2000; YOUSSEF et al. 2010). Os polimorfos mais comuns e, portanto, mais estudados da celulose são os polimorfos do tipo I e II.

Figura 4: Transformação entre os polimorfos da Celulose.



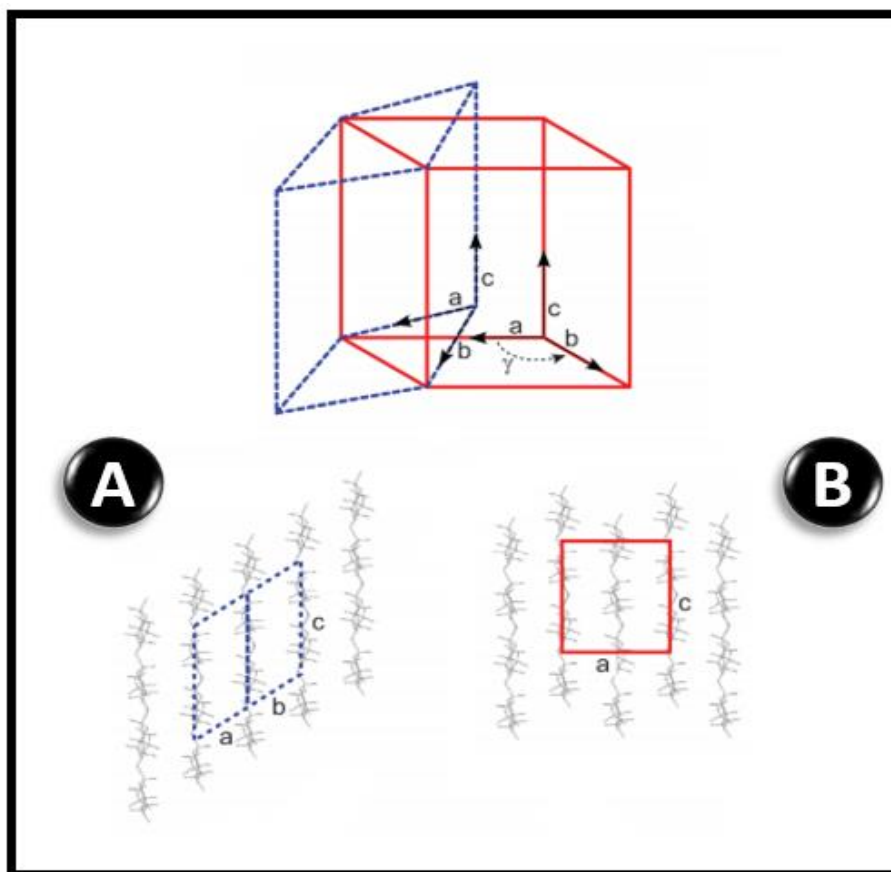
Fonte: D'Almeida, 2009.

Pode ser observado por análise através da difração de raios-X que a celulose apresentava duas formas cristalinas, que na época foram chamadas de celulose nativa e celulose mercerizada ou regenerada, no entanto, hoje em dia esses polimorfos são denominados de celulose tipo I e II (HERZOG e JANCKE, 1920a, b).

A celulose nativa, a forma mais encontrada na natureza, o polimorfo do tipo I, pode ser descrita por uma célula unitária triclinica, consiste em cadeias paralelas que formam folhas planas, conforme Figura 5, alinhadas lado a lado pelas ligações de hidrogênio (BIAN et al., 2014).

Entretanto, estudos de ressonância magnética nuclear de Carbono 13 em estado sólido demonstraram que a celulose nativa é uma mistura de dois alomorfos cristalinos distintos, celulose I α (estrutura triclinica) e celulose I β (estrutura monoclinica) que é a predominante forma encontrada em plantas superiores (algodão, madeira), já que por possuir uma ligação de hidrogênio a mais por resíduo de glicose torna este alomorfo a forma mais termodinamicamente estável (DINAND, 2008; ISOGAI et al., 1989).

Figura 5: Distinção entre os alomorfos da celulose: celulose I α (A) e celulose I β (B).



Fonte: Adaptado de Moon, 2011.

No entanto, através do tratamento da celulose do tipo I com uma base forte em elevadas temperaturas (esse tratamento alcalino é denominado processo de mercerização devido ao seu inventor John Mercer em 1844), essa estrutura pode ser rompida e convertida em celulose tipo II.

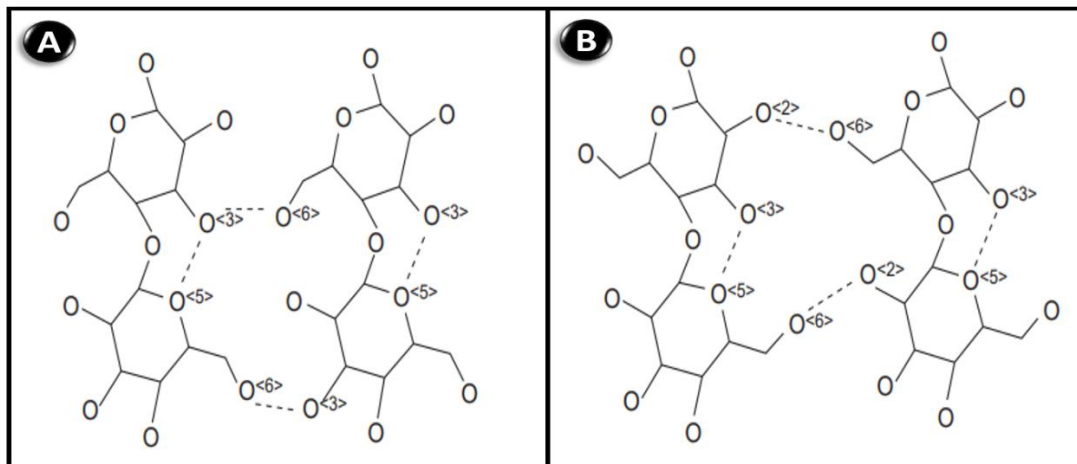
Já a celulose tipo III pode ser produzida por tratamento da celulose tipo I ou II com aminas orgânicas ou amônia, Hess e Trogus (1935) obtiveram e caracterizaram por raios-X a celulose III após o tratamento de celulose I com amônia não hidratada.

Hess e Kissig (1941) também estabeleceram o padrão de raios-X de celulose IV depois de tratamento com altas temperaturas a celulose III, uma vez que a celulose do tipo IV pode ser obtida por tratamento com glicerol ou álcali a altas temperaturas, ou apenas por tratamento térmico da celulose do tipo I ou II.

Alguns dos polimorfos são considerados mais relevantes que outros e, portanto, mais estudados entre os cientistas. É o caso dos polimorfos da celulose

tipo I e celulose tipo II (D'ALMEIDA, 2009). As moléculas de celulose do tipo I apresentam orientação paralela, enquanto as moléculas de celulose do tipo II apresentam orientação antiparalela, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6: Distinção entre moléculas de celulose I (a) e celulose II (b) a partir do padrão de ligações de hidrogênio.



Fonte: O'Sullivan, 1997.

Nas fibras naturais, a celulose se encontra com outros componentes, como a lignina e a hemicelulose (YANG et al., 2007). A celulose pode ser extraída por um processo conhecido como polpação, podendo ser mecânico ou químico. O processo mecânico consiste na polpa de celulose, conhecida como polpa mecânica, sendo obtida sem a eliminação da lignina. Já no processo químico, a separação das fibras de celulose é feita por meio do uso de produtos químicos, que agem principalmente sobre a lignina. O processo de polpação Kraft é o método mais comumente empregado no mundo para remoção de lignina; nesse processo, a madeira sob forma de cavacos é tratada em vasos de pressão, denominados digestores, com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), em pH acima de 12 (D'ALMEIDA, 1988; HON et al., 2001). Ao final do processo, a celulose é obtida em forma de polpa, com rendimento entre 50 e 60%, e tem a sua morfologia fibrosa preservada, enquanto as frações de hemiceluloses e ligninas são degradadas em diferentes extensões e removidas dos tecidos vegetais por dissolução nos licores de cozimento (FENGEL e WEGENER, 1984; SIXTA, 2006).

3.2 Nanocelulose

São designadas como nanocelulose as estruturas de celulose que possuam pelo menos uma das dimensões menor ou igual que 100nm. A utilização de celulose em escala nanométrica tem recebido muita atenção, devido a algumas de suas características, tais como: não-tóxica, biodegradável e biocompatível, sem efeitos adversos para a saúde e o meio ambiente, além do baixo coeficiente de expansão térmica, alta razão de aspecto, boas propriedades mecânicas e ópticas (SHARMA et al., 2019).

O primeiro nome adotado para o material fibroso obtido a partir da celulose foi celulose microfibrilada (MFC) (VARJONEN et al., 2011), que mais tarde foi dividida e classificada em duas categorias, denominadas: nanofibrilas de celulose (CNF) e nanocristais de celulose (CNC).

A nanocelulose pode ser obtida fazendo-se uso das mais variadas matérias-primas lignocelulósicas e por diferentes processos, podendo resultar em dimensões diferentes, como é possível ver na Tabela 1.

Tabela 1: Processos empregados na obtenção de nanocelulose e as estruturas típicas do nanomaterial.

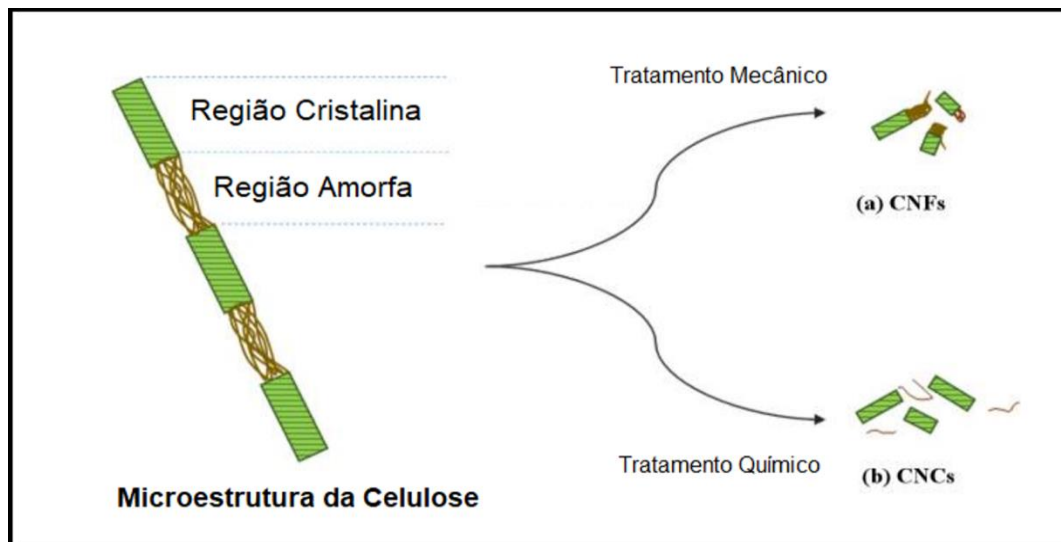
Processos de obtenção	Matéria-prima	Tipo de nanocelulose	Tamanho Típico (Diâmetro/ Comprimento)
Métodos mecânicos, com possibilidades de pré-tratamento químico ou enzimático	Madeira, bagaço de cana de açúcar, beterraba, tubérculo de batata, cânhamo e linho	Nanofibrilas de celulose	5-60 nm/ Vários micrômetros
Hidrólise ácida em meio aquoso	Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, casca de amoreira, bagaço de cana de açúcar	Nanocristais de celulose	5-70 nm/ 100-250 nm
Biossíntese bacteriana bactérias do gênero <i>Gluconacetobacter</i>	Açúcares e álcoois de baixo peso molecular	Celulose bacteriana	20-100 nm/ Diferentes tipos de rede de nanofibras

Fonte: Adaptado de Klemm, 2011.

Os CNCs são obtidos pela hidrólise química preferencialmente das regiões amorfas da celulose, enquanto as CNFs são obtidas submetendo uma

suspensão de celulose a um processo mecânico (ROL et al., 2018), como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7: Estruturas de (a) nanofibras de celulose (CNFs) e (b) nanocristais de celulose (CNCs), obtidos a partir de celulose.



Fonte: Adaptado de Shak et al., 2018.

Essas partículas de celulose de alta cristalinidade (monocristais quase sem defeitos), também reportados na literatura como nanowhiskers, whiskers, cristalitos ou cristais de celulose, são domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, na qual o ácido pode promover a clivagem hidrolítica de ligações glicosídicas nas regiões amorfas da celulose e isolar as estruturas cristalinas no formato de agulhas, designadas whiskers ou nanocristais de celulose (CANDANEDO et al., 2005).

Os CNCs recebem essa denominação devido às suas características, já que apresentam alta rigidez, resistência mecânica e baixa densidade, se comparados com outras matrizes poliméricas como, por exemplo, a fibra de vidro, sendo atualmente consideradas nanopartículas promissoras no preparo de nanocompósitos (BILBAO-SAINZ et al. 2011, SIQUEIRA et al. 2009, SIQUEIRA et al. 2011, STURCOVA et al. 2011, RUEDA et al. 2011).

Já as CNFs, descritas como um nanomaterial celulósico longo e flexível, sendo obtidas a partir da fibra de celulose por desintegração mecânica. O primeiro isolamento bem-sucedido de microfibrilas de celulose foi relatado há mais de 30 anos por Turbak et al. (1983), com um homogeneizador de laboratório

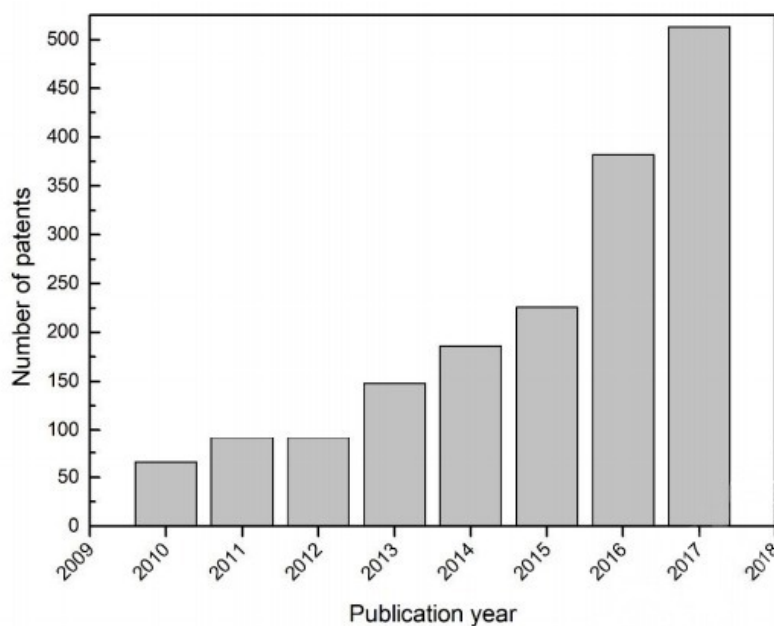
Gaulin, mas foi apenas 20 anos mais tarde que o uso desses materiais apareceu pela primeira vez (MISSOUM et al, 2013).

As CNFs vêm despontando como materiais promissores no desenvolvimento de embalagens, principalmente por não serem derivadas do petróleo e pela possibilidade de uso na chamada embalagem inteligente, que pode, por exemplo, detectar o grau de degradação dos alimentos pela mudança de sua cor (EICHHORN et al., 2010; KAJANTO e KOSONEN, 2012; ABDUL KHALIL et al., 2016). Outra aplicação recorrente das CNFs ocorre na indústria de papel, principalmente para aumentar densidade de impressão ou para modificar sua capacidade de retenção de superfície (LUU et al., 2011; BRODIN et al., 2014) e melhorar as propriedades físico-mecânicas (HASSAN et al., 2011; LENGOWSKI e BONFATTI JUNIOR, 2017), bem como para a aplicação em materiais compósitos (OKSMAN et al., 2016; MARIANO et al., 2014).

Desde que foram isolados pela primeira vez, as CNFs receberam uma grande variedade de terminologias: celulose microfibrilada, celulose microfibrilar, celulose microfibrilizada, celulose micro-fibrilada, celulose micro:fibrilada, celulose nanofibrilada, celulose nanofibrilar, nanofibrilas(s) de celulose, celulose microfibrilas(s) de celulose, nanofibras(s) de celulose. No entanto, os termos nanofibrilas de celulose (CNF) e celulose nanofibrilada (NFC) são os mais aceitos quando se refere esse tipo de celulose em escala nanométrica (CHARREAU et al., 2020; DUFRESNE, 2019).

Charreau et al. (2020) usou todas essas variações para documentar a evolução anual do número de patentes referentes às CNFs, como pode ser visto na Figura 8, e assim demonstrar o crescente interesse nos últimos anos em estudar essas estruturas.

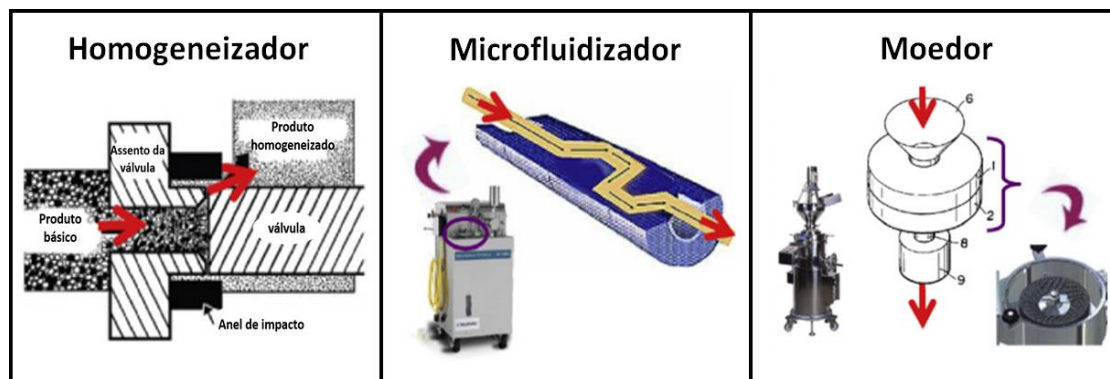
Figura 8: Evolução do número anual de patentes mencionando as CNFs desde 2010.



Fonte: Charreau et al., 2020.

As CNFs são tradicionalmente produzidas usando como método mecânico um homogeneizador (DINAND et al., 1999), um microfluidizador (TAIPALE et al., 2010; ZIMMERMANN et al., 2004), ou um moedor (também chamado de *Grinder*) (NECHYPORCHUK et al., 2015), conforme Figura 9.

Figura 9: Principais tratamentos mecânicos para produção das CNFs.



Fonte: Adaptado de Lavoine et al., 2012.

A produção de nanocelulose pela fibrilação mecânica usando um Grinder, também chamado de moinho microfibrilador, possui várias vantagens em comparação com outros meios de processos de nanofibrilação (NAIR et al., 2014). Esse equipamento opera com dois discos: um giratório e um fixo, com abertura ajustável entre eles, para que, através do atrito entre as fibras e os discos, ocorra a desfibrilação (ABE et al., 2007).

Durante a moagem, a fibrilação é obtida passando a solução de celulose pelo moinho microfibrilador, entre o disco de moagem estático e a pedra de moagem rotativa girando a ~1.500 rpm. O mecanismo consiste na quebra de ligações de hidrogênio por meio de forças de cisalhamento, geradas pelos discos de moagem do Grinder (IWAMOTO et al., 2007; SIRÓ, 2010).

Spence et al. (2011) realizaram um estudo comparativo preciso, analisando o consumo de energia e as propriedades físicas das microfibrilas de celulose produzidas por um homogeneizador, um microfluidizador e um moinho. Para polpas Kraft de madeira branqueada e não branqueada, eles compararam o consumo em função do tratamento mecânico, o número de ciclos (ou passagens), a pressão e a velocidade. Eles concluíram que os filmes produzidos pelo microfluidizador e o microfibrilador apresentaram propriedades físicas, ópticas e de interação com a água superiores às obtidas com o homogeneizador, sugerindo que estes materiais poderiam ser produzidos de uma maneira mais econômica em grande escala.

No entanto, a produção de nanofibrilas de celulose consome energia significativa devido ao grande número de grupos hidroxila presentes na molécula de celulose, o que acaba por gerar grandes interações por ligações de hidrogênio entre as nanofibrilas (ROL et al., 2018). Durante o processo, tornam-se necessárias inúmeras passagens pelo microfibrilador, para que ocorra toda a fibrilação mecânica das fibras de celulose para CNFs, com valores reportados variando de 4500–10000 kWh/tonelada de celulose (NAIR et al., 2014).

Os processos mencionados possuem obstáculos, ligados principalmente ao que se refere à escala de produção, sobretudo decorrentes do já mencionado custo energético, além da viabilidade técnica de produção. Existem algumas informações de abertura de empresas para produção de nanomaterial, em escala piloto no Canadá, Finlândia e EUA (MILANEZ, 2013).

A fim de superar esses desafios e desvantagens, existe um esforço mundial de pesquisa para reduzir o custo da nanocelulose, aumentando a produção para uma escala da indústria.

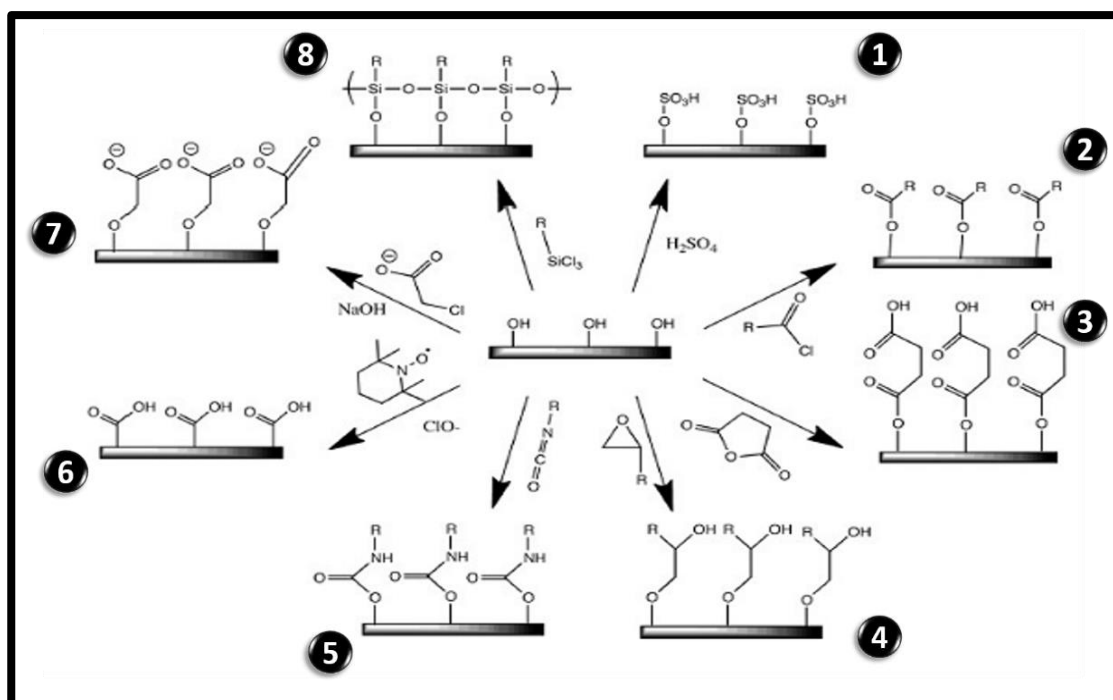
Com isso, métodos alternativos como pré-tratamentos da molécula de celulose vêm sendo estudados para modificação da celulose, e a sua

consequente funcionalização, conforme pode-se ver na Figura 10. Define-se como funcionalização o enxerto de novos grupos químicos na superfície ou dentro de uma profundidade limitada da molécula, a fim de gerar novas propriedades específicas em comparação com aqueles do material inicial.

Segundo Taipina (2012) a funcionalização pode ser classificada em duas principais categorias: adsorção do agente modificador na superfície do material celulósico ou a reação com moléculas para inseri-las covalentemente à superfície da celulose.

No caso da celulose, o principal foco é na redução da sua hidrofiliçidade, ou seja, o menor contato entre suas hidroxilas.

Figura 10: Reações da molécula de celulose em ordem horária: 1) Esterificação com ácido sulfúrico, 2) Esterificação com haleto de ácido carboxílico, 3) Esterificação com anidrido ácido, 4) Esterificação com epóxido, 5) Reação com cianato, 6) TEMPO, 7) Carboximetilação com ácido acético halogenado, 8) Silanização.



Fonte: Adaptado de Moon, 2011.

Para a obtenção de nanocelulose, especificamente as nanofibrilas, o pré-tratamento via oxidação da superfície da celulose, utilizando o radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO) em conjunto com hipoclorito de sódio ou brometo de sódio, é um dos processos de tratamento superficial mais eficientes e mais utilizados.

Em 1996, Chang et al. (1996) usaram pela primeira vez o sistema reagente TEMPO-NaClO-NaBr para oxidar amido, quitina, quitosana, celulose e outros polissacarídeos. Os resultados mostraram que o rendimento e a seletividade da reação eram altos, e a solubilidade em água do polissacarídeo aumentou bastante. O reagente (TEMPO) é um agente oxidante fraco, mas pode ser convertido por hipoclorito de sódio em cátion carbonil nitrogênio (um forte agente oxidante), que pode oxidar seletivamente os grupos hidroxila do carbono 6 na superfície da celulose em grupos aldeído e grupos carboxila (WANG et al., 2019).

No pré-tratamento de oxidação TEMPO, de fato como esperado, quando comparado o consumo de energia de ciclos repetidos de um homogeneizador de alta pressão (700-1400 MJ/kg), o pré-tratamento de oxidação mediado pelo reagente TEMPO diminui drasticamente o consumo para valores inferiores a 7 MJ/kg. As nanofibrilas dentro das fibras se separam umas das outras mais facilmente, devido às forças repulsivas dos grupos carboxilatos ionizados, que influenciam na redução da intensidade das ligações de hidrogênio (EICHHORN et al. 2001).

Entretanto, o pré-tratamento de oxidação pelo reagente TEMPO apresenta algumas desvantagens: primeiramente, o reagente possui custo elevado e ainda provoca uma grande despolimerização da cadeia da celulose, que após a oxidação possui propriedades mecânicas pobres, ademais, se apresente como um reagente extremamente tóxico, principalmente para a vida aquática, não podendo, assim, ser simplesmente descartado na rede de esgoto, acumulando-se continuamente no ambiente, o que levanta uma preocupação quanto à sua reciclagem, aumentando assim ainda mais os custos globais envolvendo seu uso (COSERI et al., 2018).

Os pré-tratamentos das fibras de celulose tornaram-se populares com o objetivo de reduzir a quantidade de energia necessária para se obter as fibrilas. Foi demonstrado que a energia o consumo pode ser bastante reduzido usando esses pré-tratamentos para valores em torno de 1.000 kWh/tonelada (SIRÓ e PLACKETT, 2010). Essa faixa de energia é comparável com a energia necessária para produzir polpa mecânica, processo no qual a madeira é

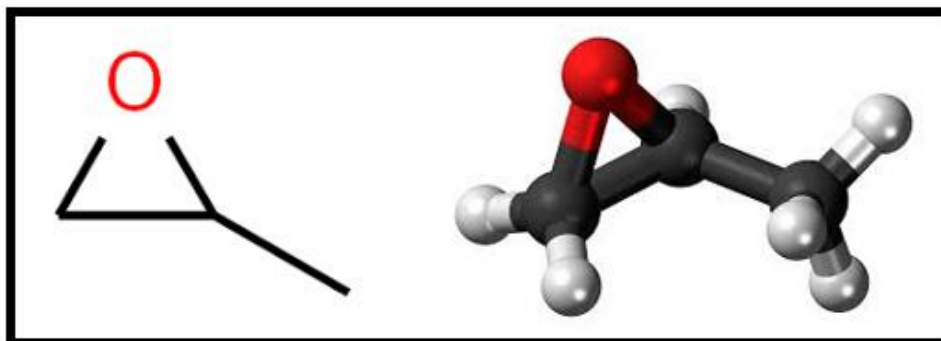
separada ou desfibrilada mecanicamente em polpa para a indústria de papel, portanto, sendo seu custo viável industrialmente.

Dentre os métodos, este trabalho focará na obtenção de nanocelulose funcionalizada utilizando o pré-tratamento com óxido de propileno.

3.3 Óxido de Propileno

O óxido de propileno (OP), é um epóxido ou oxirano e segundo nomenclatura da IUPAC, recebe a denominação de 2-metiloxirano. Dentre os derivados do propileno o OP se caracteriza como o terceiro mais utilizado pela indústria, depois do propileno e da acrilonitrila, sendo utilizado primariamente como um intermediário químico. Entre os produtores mundiais, destacam-se a Dow Chemical, Lyondell, Huntsman, BASF, Repsol e a Shell Chemical (SOARES, 2011). Sua estrutura molecular e representação 3D podem ser vistos a seguir:

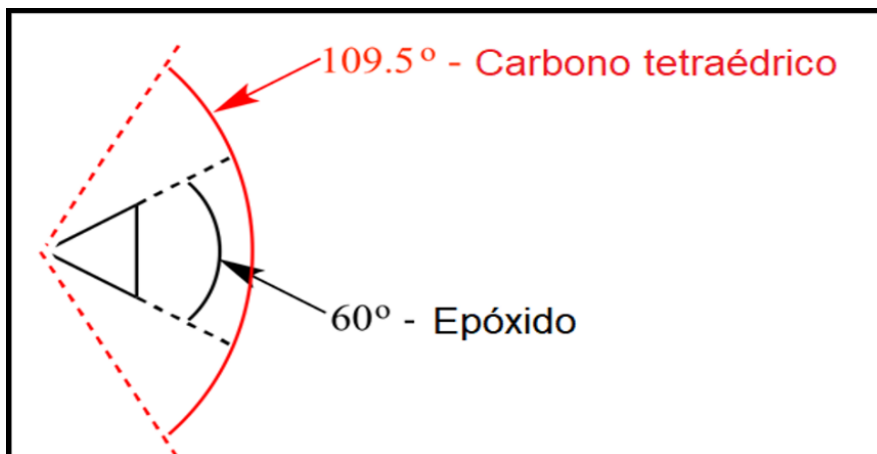
Figura 11: Estrutura molecular e 3D de uma molécula de OP.



Fonte: Adaptado de https://www.wikiwand.com/en/Propylene_oxide.

Os oxiranos são éteres cíclicos, extremamente reativos. Isso se deve ao ângulo de ligação entre os átomos do seu anel de 60° , bem menor do que o observado em um de um carbono tetraédrico $109,5^\circ$ ou de um éter de cadeia aberta 110° , sendo que essa pequena diferença entre os ângulos ocorre devido à maior eletronegatividade do oxigênio do que do carbono, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Ângulos de ligação de um carbono sp^3 , tetraédrico e em um epóxido.

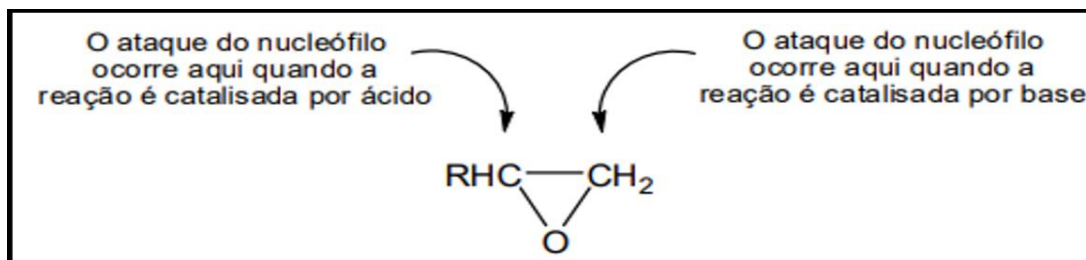


Fonte: Adaptado de www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/R/ring_strain.html.

A facilidade com que seu anel pode ser clivado faz com que epóxidos sejam muito atrativos para reações, podendo reagir tanto em meio ácido como em meio básico, condição essa em que os éteres de cadeia simples não reagem.

Em um epóxido simétrico, o ataque ocorre indiferente, no entanto, em um epóxido não simétrico o carbono que sofrerá o ataque do nucleófilo depende do meio reacional. Em meio ácido, o ataque se dá preferencialmente no carbono mais substituído enquanto, em meio básico o ataque ocorre no carbono menos substituído, conforme Figura 13.

Figura 13: Diferentes formas de um ataque ocorrer em um epóxido simétrico.



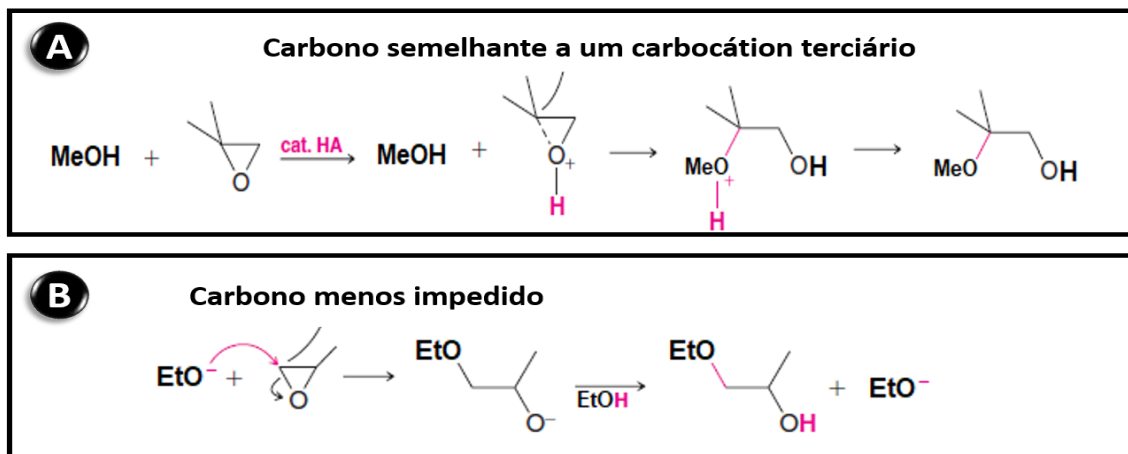
Fonte: Adaptado de Carey, 2010.

Em meio ácido, o átomo de carbono mais substituído carrega uma carga consideravelmente positiva, o que o torna semelhante a um carbocátion terciário. O nucleófilo, portanto, ataca este átomo de carbono, mesmo este sendo o átomo mais substituído. Deve-se ressaltar que, neste caso, a reação é fortemente

dependente dos fatores eletrônicos e não dos fatores estéricos, sendo esta considerada do tipo S_N1 (Figura 14A).

Já no meio básico, a reação é do tipo S_N2 , (Figura 14B), e os substratos primários reagem mais rapidamente por esse mecanismo devido o substrato ser menos estericamente impedido.

Figura 14: Representação esquemática de uma reação: A) S_N1 e B) S_N2 .

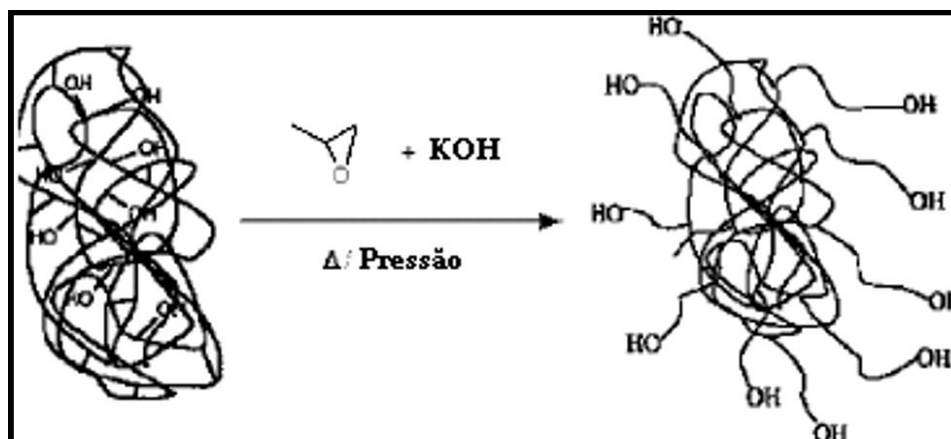


Fonte: Adaptado de Solomons, 2000.

De forma geral, a oxipropilação de polissacarídeos (celulose, amido, quitina, etc.) é um processo bem documentado no contexto de sua conversão em polióis, que podem ser apropriadamente utilizados como macromônômeros na manufatura de poliuretanos (GANDINI e BELGACEM, 1998, 2002; EVTIOUGUINA et al., 2000, 2001, 2002; PAVIER e GANDINI, 2000a, 2000b, 2000c; IONESCU, 2007) ou polímeros eletrólitos (VELAZQUEZ-MORALES et al., 1998). Este procedimento tem como objetivo aumentar o acesso aos grupos OH, Figura 15, desses materiais sólidos, geralmente de difícil penetração.

¹ Substituição Nucleofílica de primeira ordem (S_N1) é uma reação em duas etapas, uma lenta (determinante da velocidade da reação e dependente apenas da concentração de um dos reagentes) e outra etapa rápida, diferente da S_N2 em que a adição do nucleófilo e a eliminação do grupo abandonador se produz simultaneamente, ou seja, é dependente da concentração de ambos os reagentes.

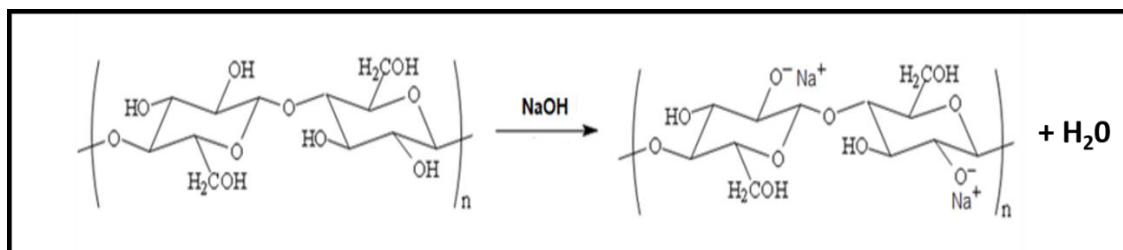
Figura 15: Grupos hidroxilas de um polissacarídeo mais acessíveis após sua oxipropilação.



Fonte: Adaptado de Evtiougina et al., 2002.

A oxipropilação consiste numa polimerização por abertura de anel. Dessa forma, as moléculas de óxido de propileno (OP) vão sendo sucessivamente adicionadas à biomassa a partir dos grupos hidroxilas do substrato (polissacarídeo) pelo catalisador básico. Essa ativação leva à formação de um íon alcóxido, o qual atua como iniciador aniônico para a polimerização do óxido de propileno (SOLOMONS, 2000), conforme pode ser visto na Figura 16.

Figura 16: Ativação das hidroxilas da celulose com uma base.



Fonte: Menezes, 2007.

A modificação de fibras celulósicas a partir da oxipropilação com óxido de propileno pode diminuir a intensidade das ligações de hidrogênio pela inserção das cadeias de poli óxido propileno originadas da polimerização do óxido de propileno na celulose.

Em relação à química de polímeros, a abertura de anel seguida de polimerização é uma forma de crescimento da cadeia, processo em que a extremidade do terminal de um polímero funciona como um centro reativo onde

unidades monoméricas se aglomeram, aumentando a cadeia por meio da propagação iônica.

A produção e a aplicação dos polióis a partir da oxipropilação de subprodutos industriais (das indústrias agroalimentares e agroflorestais), é uma das abordagens que vem ganhando enorme atenção. O primeiro resíduo industrial de base biológica a ser oxipropilado foi a lignina. (GLASSER e LEITHEISER, 1984). Desde então, diferentes biomassas ricas em OH foram modificadas por oxipropilação, como por exemplo, o resíduo de cortiça (EVTIOUGUINA et al., 2001), amido (MENEZES et al., 2007), quitosana e quitina (FERNANDES et al., 2008) e fibras de celulose (MENEZES et al., 2009; GANDINI et al., 2005). Além da aplicação na síntese de espumas rígidas de poliuretanos devido à importância destes materiais poliméricos em áreas como a construção civil, materiais de embalagem e a indústria automotiva (SOARES, 2011).

Além de que, a reação de oxipropilação é de fácil compreensão e não requer nenhum processo de separação ou solvente, seja de alta ou baixa toxicidade, com isso, todo o material do reator é removido como produto final desejado (EVTIOUGUINA et al., 2002). Sendo, portanto, um bom exemplo de um processo de química verde.

4 FUNDAMENTAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada para investigar materiais em fase gasosa, líquida ou sólida. Baseia-se na interação entre a radiação eletromagnética e as vibrações naturais das ligações químicas entre os átomos que compõem a matéria (SKOOG et al., 2005).

A espectroscopia FTIR fornece informações sobre fragmentos moleculares, a presença ou ausência de grupos funcionais específicos e pode fornecer uma visão ainda mais profunda na estrutura como as fibras (AHMAD et al., 2011). Sendo uma das técnicas mais comumente utilizadas para identificar diferentes grupos funcionais que constituem um composto, especialmente O-H, N-H, e C=O (SCAFI, 2005).

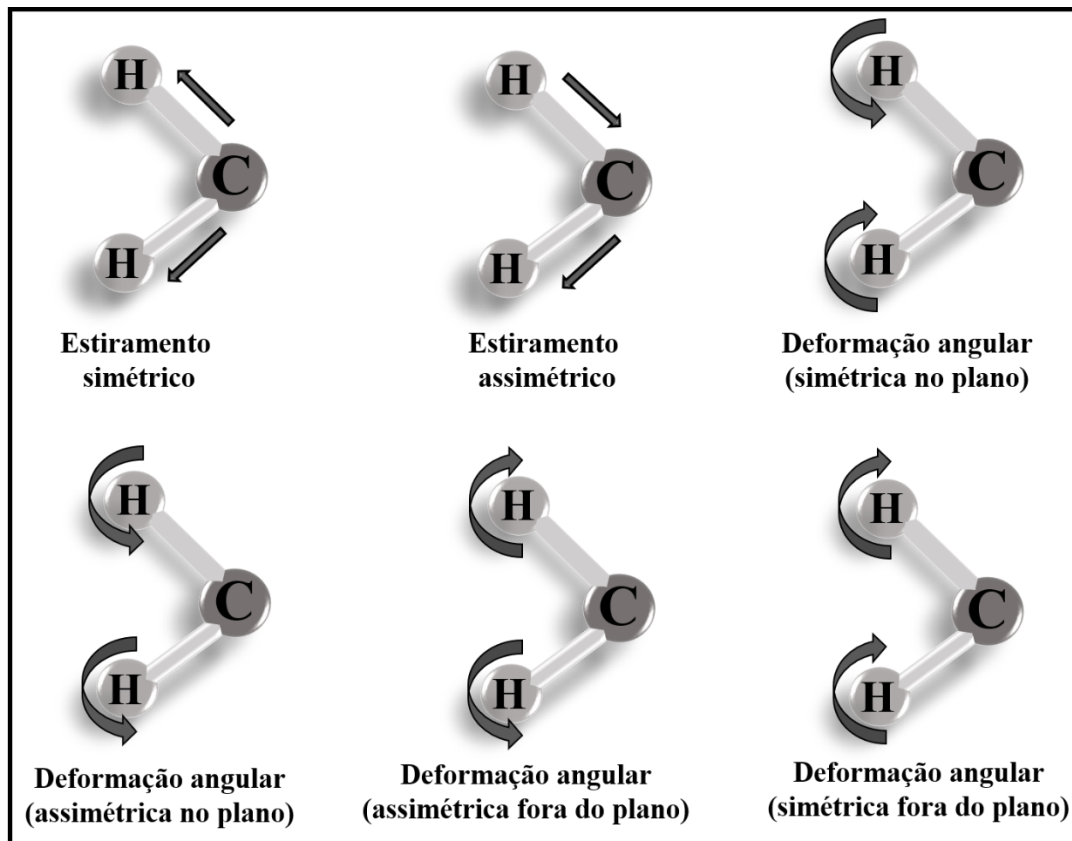
No entanto, nem todas as vibrações possíveis dentro de uma molécula resultarão em uma banda de absorção na região do infravermelho (IR). Para um material absorver radiação na região do infravermelho, duas condições devem ser satisfeitas: (1) deve haver coincidência (ressonância) entre as frequências da radiação infravermelha e vibração molecular; (2) a vibração natural deve causar mudança no momento de dipolo durante a vibração.

As frequências de vibração de uma ligação química dependem da rigidez dessa ligação (caracterizada por uma constante de proporcionalidade denominada constante de força) e das massas dos átomos em cada extremidade da ligação. Existem dois tipos de vibrações moleculares: uma que altera o comprimento da ligação (alongamento) e outra que altera o ângulo de ligação (flexão).

As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos das moléculas no plano que contém a ligação ou entre o plano que contém a ligação e um plano de referência. As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: simétrica no plano (*scissoring*), assimétrica no plano

(*rocking*), simétrica fora do plano (*wagging*) e assimétrica fora do plano (*twisting*), como mostrado na Figura 17, (PAVIA et al., 2010, OZAKI et al., 2007).

Figura 17: Diferentes formas de vibrações moleculares.



Fonte: Adaptado de Bruice, 2006.

O FTIR consiste, basicamente, na geração de um interferograma. Esses espectros são obtidos utilizando-se de um interferômetro pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma.

Para se obter um espectro de uma amostra, primeiramente é preciso registrar um espectro de fundo (background), que contém as absorções de moléculas presentes no ar (branco). Depois disso, outro espectro é gravado com as informações da amostra, em número de onda, portanto, após a aplicação da transformada de Fourier.

No entanto, este espectro contém absorções da amostra e das moléculas presentes no ar. A divisão do espectro da amostra pelo espectro de fundo remove todas as absorções contidas no branco de modo que os picos de absorção no espectro final sejam devidos somente à amostra.

4.2 Microscopia de Força Atômica

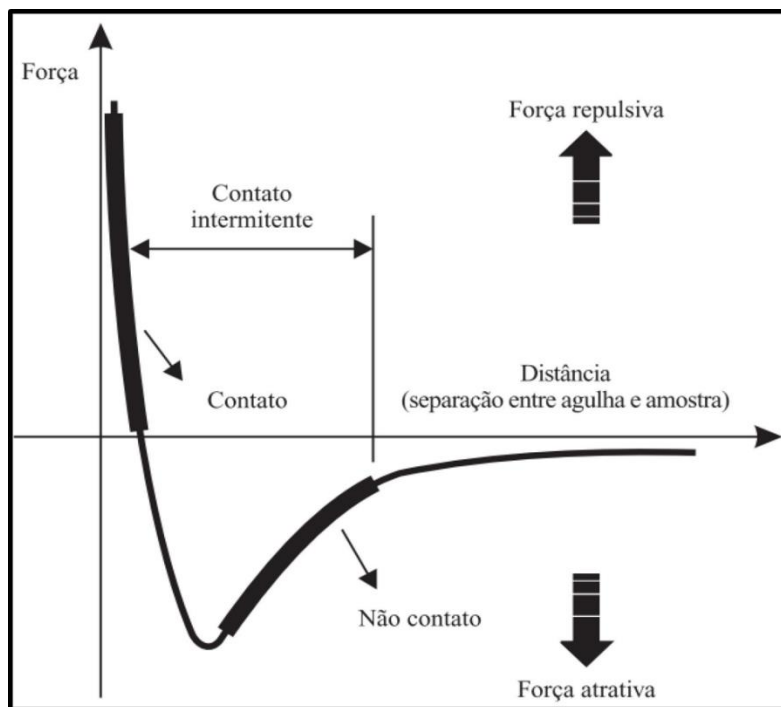
A Microscopia de Força Atômica (MFA) do inglês *Atomic Force Microscopy* (AFM) é uma técnica amplamente aplicada na caracterização de materiais não condutores, como é o caso dos polímeros (JANDT (1998); HODGES (2002)). Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) se tornou um dos equipamentos mais completos para estudo de materiais em micro e nano escalas.

A técnica se fundamenta nas deflexões de um cantilever, o qual possui em sua extremidade uma ponteira ou sonda com dimensões atômicas, ao interagir com os átomos que compõe a superfície da amostra analisada.

Para distâncias relativamente longas ($d > 1 \mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação entre a sonda e a amostra em um microscópio de força atômica. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50 \text{ nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra, tipicamente forças de Van der Waals. Conforme a sonda se aproxima da amostra, a força atrativa aumenta até que a separação seja da ordem de separação interatômica ($d \approx 0,5 \text{ nm}$). Nesse ponto, as fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nessa distância, a sonda está em contato físico com a superfície da amostra, conforme Figura 18 (NEVES et al., 1998).

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos: Não-Contato, onde a interação sonda-amostra é atrativa; Contato, com interação repulsiva; e Contato Intermitente, onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo.

Figura 18: Mapa de forças entre amostra e agulha em função da distância, caracterizando os diferentes modos de trabalho de um AFM.



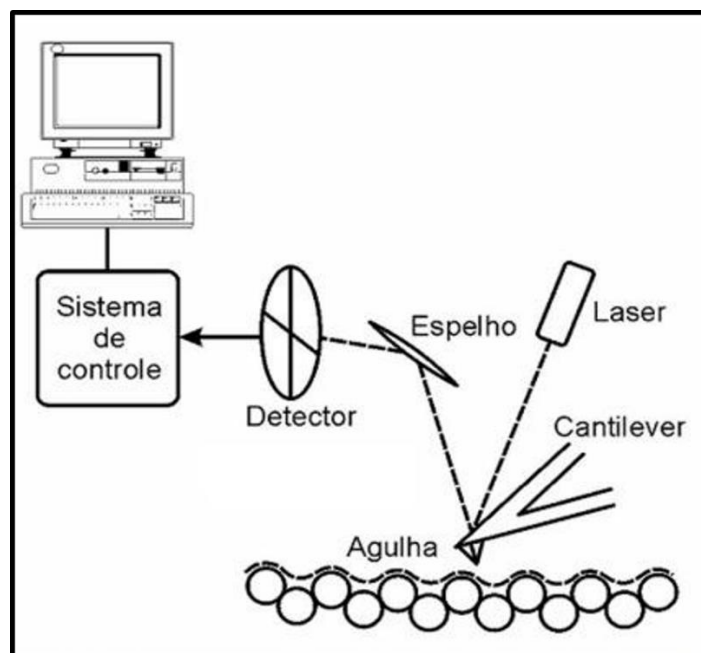
Fonte: Canevarolo, 2004.

A forma com que os diferentes modos de se obter uma imagem por AFM são aplicados pode variar em função de vários fatores como: a amostra a ser analisada, o tipo de cantilever utilizado, tipo de varredura. Normalmente, amostras de filmes finos e polímeros são caracterizadas nos modos de contato intermitente ou não-contato, em que as interações do cantilever com a amostra são menos severas, o que diminui a possibilidade de danos, tanto à amostra quanto à agulha (CANEVAROLO, 2004).

Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz) com precisão de Angstroms (\AA).

Durante esta varredura, é utilizado um sistema de alinhamento de modo que um feixe de laser incide sobre o cantilever e é refletido em um sensor, de quatro quadrantes, fornecendo informação de posição para o sistema de realimentação e controle. Este corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permite a obtenção da imagem, conforme esquema da Figura 19.

Figura 19: Diagrama de funcionamento de um AFM.



Fonte: Canevarolo, 2004.

A imagem obtida na análise AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do cantilever.

O AFM pertence a família dos microscópios de varredura por sonda (SPM), no entanto, sua maior resolução e menor custo quando comparado aos microscópio eletrônico de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) lhe dão um grande destaque. A favor do AFM está o fato que enquanto a grande maioria dos microscópios eletrônicos comerciais possibilitam aumentos de no máximo algumas centenas de milhares de vezes, com o AFM pode-se obter imagens com aumento de várias dezenas de milhões de vezes chegando efetivamente à obtenção de imagens em nível atômico (HERRMANN et al., 1997).

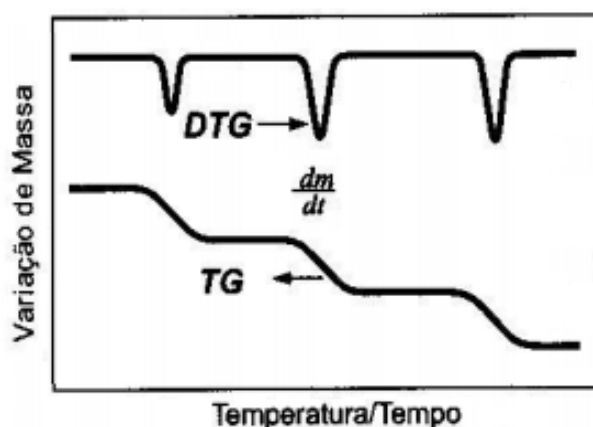
4.3 Termogravimetria

A termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é monitorada em função da temperatura ou do tempo quando submetida em um programa com controle de temperatura e atmosfera (LENÇO, 2010). Basicamente, o equipamento é composto por uma balança ultrasensível acoplada a um forno. As medidas podem ser realizadas em atmosfera inerte, gás nitrogênio ou argônio, ou até mesmo em atmosferas oxidantes, gás oxigênio ou ar sintético.

O equipamento pode operar de três formas diferentes, sendo: modo isotérmico ou estático, neste caso a massa da amostra é registrado em função do tempo mantendo a temperatura constante. Método quase-isotermal, neste caso a amostra é aquecida em uma razão de temperatura constante até que ocorra a detecção de uma perda de massa até atingir um limite de perda de massa pré-programado, ao atingir o TG mantém em condição isotérmica até que a perda de massa seja insignificante com isso voltando à condição de aquecimento até que o próximo evento seja detectado. E por último o método dinâmico, onde a amostra é aquecida em um ambiente cuja temperatura é alterada de maneira linear em relação ao tempo.

A Termogravimetria Diferencial (DTG), faz uso da derivada primeira da curva TG, ou seja, derivada da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou temperatura. Com isso, os “degraus” da curva se transformam em picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra como pode-se ver na Figura 20. Entre suas vantagens encontra-se a exatidão com que as curvas DTG indicam as temperaturas de início e do momento em que a velocidade de reação é máxima, a área dos picos corresponde à perda ou ganho de massa, por isso podem ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO, 2004).

Figura 20: Representação das curvas de TG/DTG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com isso, o TG se torna uma técnica muito importante no conhecimento da temperatura inicial e final da degradação térmica, auxiliando na investigação

da reatividade de materiais poliméricos, carbonosos, orgânicos e inorgânicos, biomassa vegetal entre outros (DEMIRBAS, 2004).

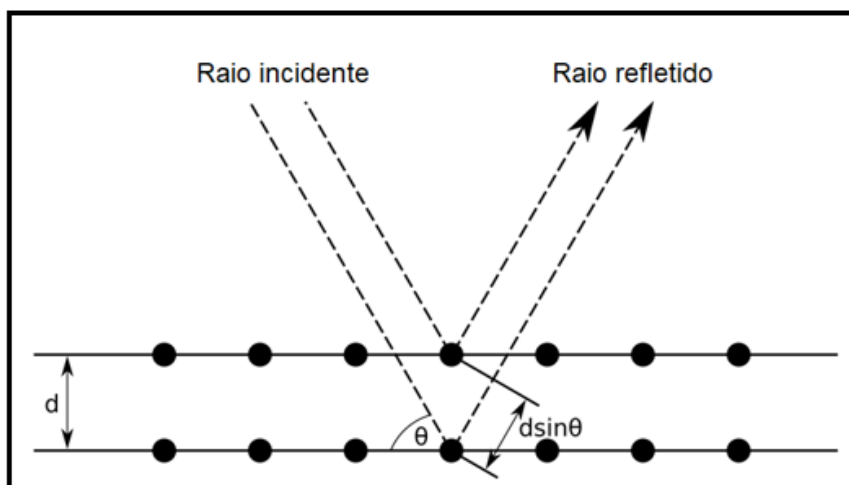
A termogravimetria é amplamente aplicada a estudos da degradação térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e de materiais como minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos etc.

4.4 Difração de Raio-X

A Difração de Raio X (DRX) é uma técnica não destrutiva que fornece informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica, composição química e propriedades físicas dos materiais como reconhecimento das fases cristalinas (polimorfismo) e orientação dos polímeros.

A Lei de Bragg defini que se dois ou mais planos forem considerados, as condições para a formação de um feixe difratado vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios X conforme pode-se observar na Figura 21.

Figura 21: Representação da Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Hunter, 2012.

Essa diferença de caminho equivale à expressão:

$$d \sin\theta \quad (1)$$

em que d é a distância interplanar para o conjunto de planos e θ é o ângulo de incidência, medido entre o feixe incidente e os planos atômicos.

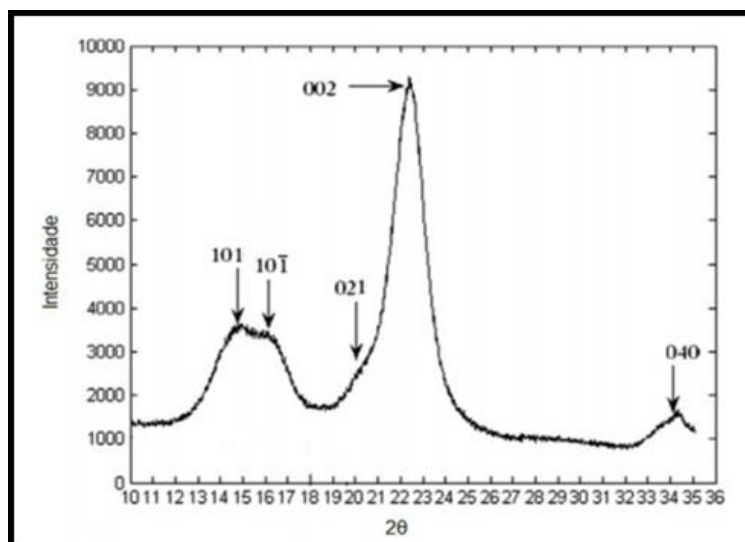
Se ambos os planos refletirem os raios X em fase, a diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios X deve ser um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, a condição para que ocorra a difração se dá pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (2)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação X (monocromática) e n é um número inteiro (1, 2, 3...) correspondente à ordem de difração dos planos do cristal em questão (FORMOSO, 1984).

Para determinação do índice de cristalinidade a partir desta técnica, é necessário distinguir os sinais devido às regiões cristalinas e as porções amorfas das amostras. Na figura 22 os planos cristalinos da unidade espacial da celulose estão representados por picos de diferentes intensidades no difratograma.

Figura 22: Exemplo de difratograma de Raios-X e visualização dos ângulos de Bragg.



Fonte: Adaptado de Bansal et al., 2010.

Pode-se observar que a principal característica que diferencia cada uma de suas formas polimórficas é a difração próxima aos seguintes ângulos de Bragg (2θ): 23° (plano 002) 21° (plano 021), 17° (plano $10\bar{1}$), 15° (101), uma vez que o arranjo diferenciado das cadeias de celulose na fase cristalina reflete em mudanças acentuadas no valor de 2θ (HERMANS e WEINDINGER, 1948, 1949 e 1951).

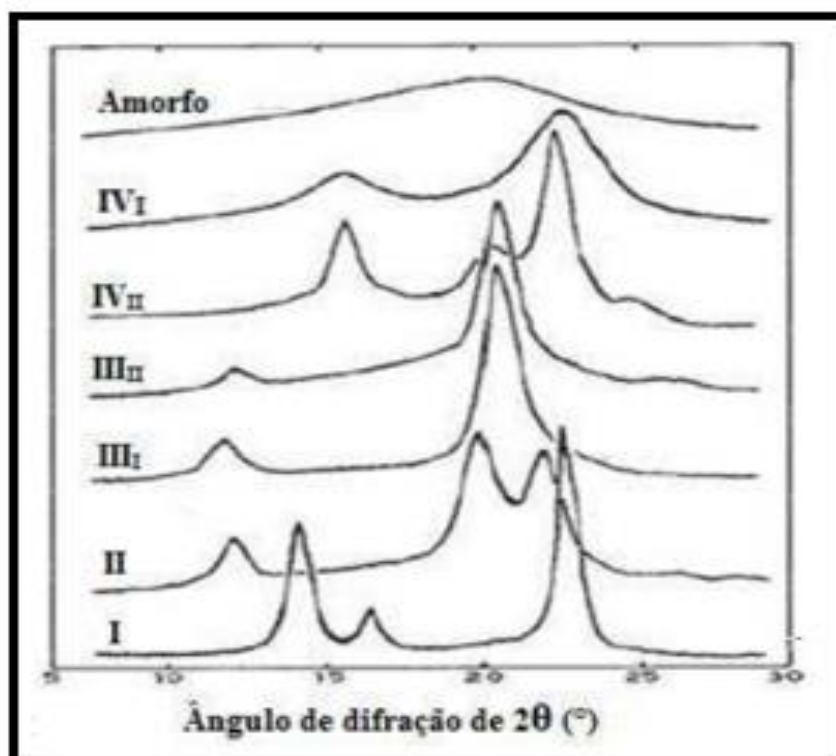
Dito isso, a estrutura supramolecular do polímero deve ser considerada como um sistema de duas fases; uma fase cristalina (ordenada) e uma fase amorfa (desordenada), com isso pode-se estimar o índice cristalino de acordo com a equação (3), que é determinado através da relação entre os picos de intensidade máxima e mínima adjacente.

$$IC = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

Onde: IC é o índice de cristalinidade, I_{002} é a altura do pico 002. I_{AM} é a altura mínima, localizada entre os picos 002 e 101

A utilização desta expressão parte da hipótese de que a intensidade de difração do material amorfo em 18° e 23° seja igual e que a celulose cristalina não difrate em 18° (Segal et al. 1959, apud Thyngensen et al. 2005).

Figura 23: Difratoograma de Raios-X de vários polimorfos de celulose: celulose tipo I, celulose II, celulose III e III_{II}, celulose IV_I e celulose IV_{II}.



Fonte: Adaptado de Bansal et al., 2010.

A celulose tipo I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101). Já para a celulose tipo II: 23° (plano 002) e 20° (plano $10\bar{1}$) e 13° (plano 101), que muitas vezes pode ser sobreposta pelo nível de ruído, conforme Figura 23 .

O pico de maior intensidade localizado por volta de 23° . Este valor de 2θ corresponde à fração cristalina mais a fração amorfa da amostra. Já a região por volta de 18° correspondente somente à região amorfa.

4.5 Análise Elementar (CHNS)

A Análise Elementar CHNS (Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre) consiste em uma técnica utilizada para a determinação das proporções entre os elementos químicos (CHNS) presentes na amostra estudada.

As análises por CHNS são utilizadas para identificar teores dos elementos acima citados nos compostos químicos (preferencialmente orgânicos) em amostras sólidas. Aplica-se em estudos envolvendo biomassas, solo, carvão, polímeros e produtos onde se a presença dos elementos.

Baseando-se no método de Pregl-Dumas, um calorímetro automatizado, a amostra com massa conhecida é levada a combustão completa uma temperatura de 900 a 1200°C na presença em excesso de Oxigênio, levando a formação de gases CO_2 , H_2O , NO_x SO_x . Esses gases são levados para fora da câmara de combustão por um gás de arraste de alta pureza e inerte, como o Hélio ou Argônio, passado cobre de alta pureza aquecido (aquecido a cerca de 600°C) situado na base da câmara de combustão ou em local separado forno. A função deste cobre é remover qualquer oxigênio consumido na combustão inicial e converter qualquer óxido de nitrogênio em gás nitrogênio (THOMPSON, 2008).

A quantificação dos elementos requer calibração para cada elemento usando padrões de alta pureza analítica de compostos como acetanilida e ácido benzoico.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Determinação das amostras

Para o desenvolvimento do projeto, foram inicialmente produzidas seis tipos de amostras, além do branco (A), as quais foram realizadas com triplicata de acordo com sua ativação e a razão molar de óxido de propileno em relação as hidroxilas da celulose, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Proporção das amostras de acordo com sua ativação e razão molar.

Amostras	Ativação	Reator	Razão molar [OP]/[OH _{celulose}]
A (BRANCO)	-	-	-
B	1 hora	-	-
C	1 hora	1 hora	-
D	1 hora	1 hora	1:0,8
E	1 hora	1 hora	1:1
F	1 hora	1 hora	1:3
G	1 hora	1 hora	1:5

No entanto, após análises dos resultados obtidos foram produzidas novas amostras com menor razão molar, conforme Tabela 3.

Tabela 3: Proporção das amostras com menor razão molar OP/OH celulose.

Amostras	Ativação	Reator	Razão molar [OP]/[OH _{celulose}]
NÃO FUNCIONALIZADA	-	-	-
H	1 hora	1 hora	1:0,3
I	1 hora	1 hora	1:0,5
J	1 hora	1 hora	1:0,8
K	1 hora	1 hora	1:1

5.2 Obtenção da celulose

A polpa de celulose branqueada de eucalipto, cedida pela Suzano Celulose e Papel, foi moída em uma solução com água destilada através de um moinho de facas visando o aumento da área superficial. Após ter sido moída, foi levada a uma estufa a vácuo a 60°C para ser seca até que possuísse massa constante.

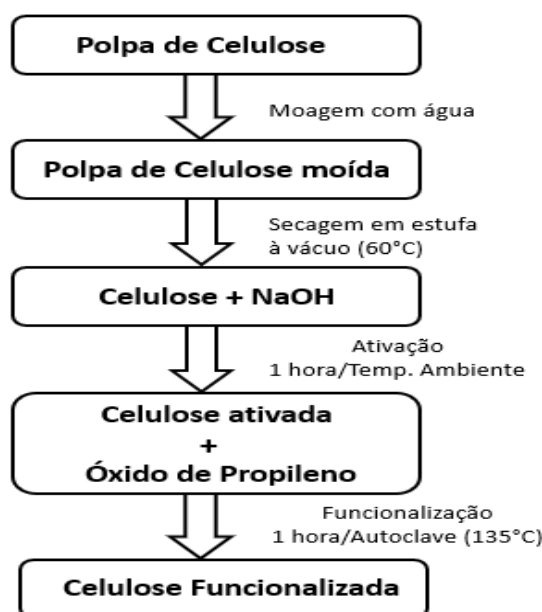
5.3 Oxipropilação

Inicialmente foram separados 10 g da celulose para um pré-tratamento (etapa de ativação) com uma solução de 7,4 g de hidróxido de sódio (razão molar de 1:1 para $[\text{NaOH}]/[\text{OH}_{\text{celulose}}]$) em 20 mL de água por uma hora em temperatura ambiente.

Após o pré-tratamento, a celulose ativada foi disposta em um reator autoclave de aço inoxidável. A autoclave vedada, equipada com um termopar, um manômetro e um sistema controlador de aquecimento, foi então aquecida por uma hora, mantendo-se a temperatura constante em cerca de 135°C, enquanto o aumento de pressão correspondente foi monitorado. A reação de oxipropilação foi revelada pelo aumento de pressão e temperatura, e o subsequente retorno à pressão atmosférica, próximo ao fim do intervalo de reação mesmo com a temperatura sendo mantida a constante.

No final de todo experimento, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente antes de ser aberta. Após o resfriamento do reator, a celulose oxipropilada foi levada a uma estufa a vácuo a 60°C até obter massa constante, e enfim foi pesada. A Figura 24 traz um fluxograma das etapas de pré-tratamento que antecederam a etapa mecânica.

Figura 24: Fluxograma das etapas de pré-tratamento (funcionalização) que antecedem a etapa mecânica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Obtenção da nanocelulose

Após os procedimentos descritos nas seções 5.2 e 5.3, foi preparada uma suspensão de cada amostra com uma concentração de 2% da massa total em água destilada com o equipamento IKA-T25 Digital Ultra Turrax. Conforme Figura 25, por 5 minutos (sendo os dois primeiros minutos a 12 RPM, os dois seguintes a 16RPM, e o minuto final a 20 RPM).

Figura 25: Ultra Turrax digital IKA-T25 utilizado para homogeneizar a suspensão 2% de celulose.



Fonte: IKA©.

Cada suspensão foi então processada no moinho de alto cisalhamento Grinder MasukoSangyu MKVA06-2 com o intuito de se obter a nanocelulose.

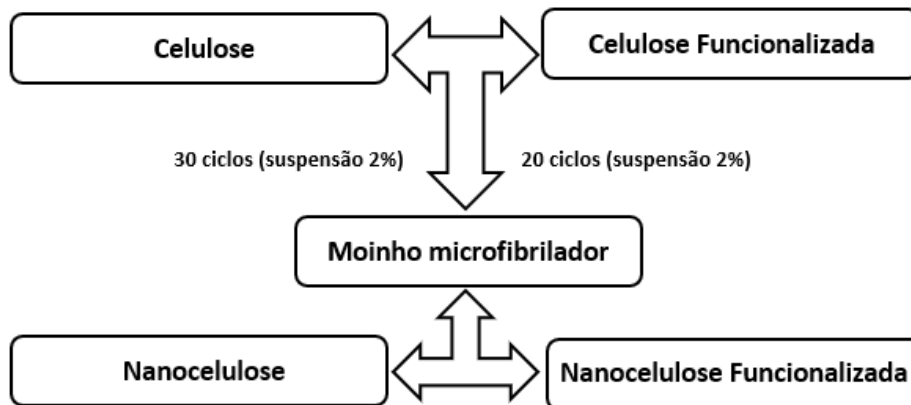
A suspensão 2% de celulose foi passada através do moinho triturador para microfibrilação até que ela obtivesse aparência de gel, variando a quantidade de ciclos por material conforme Tabela 4.

Tabela 4: Número de ciclos no Grinder para as diferentes suspensões.

Amostra	Número de Ciclos
Polpa de celulose	30
Celulose funcionalizada	20

As etapas em detalhes estão representadas no fluxograma na Figura 26 a seguir:

Figura 26: Fluxograma das etapas para obtenção da nanocelulose funcionalizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram necessários 30 ciclos para que a suspensão de celulose fosse caracterizada pela aparência de gel para a obtenção da nanocelulose no moinho microfibrilador utilizado que pode ser visto na Figura 27. Já para a celulose funcionalizada, mesmo em diferentes razões molares de OP/OH, o mesmo processo obteve resultado visual com apenas 20 ciclos, e esse valor foi mantido fixo para todas as amostras.

Figura 27: Moinho microfibrilador, Grinder, Masuko Sangyu.



Fonte: Masuko©.

5.5 Análise Elementar (CHNS)

A análise elementar foi realizada utilizando um analisador elementar EA1110-CHNS/O da CE Instruments na Central Analítica do DQ-UFSCar, São Carlos. As massas empregadas foram entre 3 e 5 mg.

5.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

As análises das primeiras amostras de nanocelulose funcionalizada (razão molar de OP/OH de celulose de 1:0,8, 1:1, 1:3 e 1:5) foram realizadas num espectrofotômetro modelo Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR, com varredura de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} no modo ATR no laboratório de biomateriais da PUC-SP, *campus* Sorocaba.

Já para as amostras preparadas posteriormente (razão molar de OP/OH de celulose de 1:0,3, 1:0,5, 1:0,8 e 1:1) foram realizadas num espectrofotômetro modelo i2S10 nicolet Thermofisher. Análise com 32 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} no modo ATR no laboratório da Eurofarma.

Os dados obtidos foram plotados e tratados com o software Origin.

5.7 Difração de Raio-X

As análises de DRX foram realizadas pelo equipamento MiniFlex-II da Rigaku (operado com 30kV e 15 mA), e velocidade de varredura de $0.02^\circ/\text{min}$, radiação do Cu Ka ($k = 1.5418\text{ \AA}$), no Laboratório da Eurofarma.

5.8 Microscopia de Força Atômica

As análises de AFM foram realizadas em um equipamento da marca Bruker, modelo Dimension ICON, com ponteira do tipo retangular de silício, no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), *campus* São Carlos.

As suspensões contendo a nanocelulose foram diluídas até a concentração de 0,05%, depositadas em mica previamente clivada, levadas a uma estufa a vácuo à 60°C por 1 hora e, posteriormente, analisadas.

Através do software NanoScope Analysis pode-se analisar as micrografias e determinar quanto o diâmetro das fibras de nanocelulose.

5.9 Termogravimetria

As análises de TG foram realizadas pelo equipamento Discovery series da marca TA Instruments sendo a análise realizada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio, no Laboratório da Eurofarma.

6 RESULTADOS

6.1 Obtenção da nanocelulose

A nanocelulose foi obtida através do processo mecânico fazendo-se uso de um moinho microfibrilador, no entanto, como já discutido anteriormente devido a força das ligações de hidrogênio entre as nanofibrilas da celulose. Com isso, torna-se necessário inúmeras passagens até que a fibrilação seja realizada a fim de obter um material característico com consistência de gel.

Com isso buscou-se a funcionalização da celulose através da reação de oxipropilação com diferentes valores de razão molar $[OP]/[OH_{\text{celulose}}]$. O pré-tratamentos buscando a funcionalização da biomassa pode reduzir o consumo de energia de 20.000 a 30.000 kWh/ton a 1000 kWh/ton (SIRÓ e PLACKETT, 2010).

A polpa de celulose, bem como a celulose funcionalizada, foram submetidas a fibrilação na forma de uma suspensão 2% até que se caracterizassem pela aparência de gel.

Com a celulose não funcionalizada foram necessários 30 ciclos no moinho microfibrilador para que se obtivesse a mesma consistência de gel que a celulose funcionalizada obteve com 20 ciclos, sendo mantido a mesma quantidade de ciclos para todas as amostras com diferentes valores de razão molar $[OP]/[OH_{\text{celulose}}]$.

6.2 Reação de Oxipropilação

Em geral, a reação é iniciada pela etapa de pré-funcionalização ou ativação do substrato (Figura 28), no caso a celulose é colocada em uma solução aquosa de NaOH (Base de Bronsted forte) para a ativação das hidroxilas, que é então desprotonada e a molécula é deslocada para formar água, um bom grupo abandonador² se comparado com o íon hidróxido, gerando assim um oxiânion

² São considerados bons grupos abandonadores bases fracas, e como a água é a base conjugada do íon hidrônio, H_3O^+ , ácido mais forte que pode existir na molécula de água; portanto, a água é considerada uma base fraca.

no correspondente ânion alcóxido (RO^-), o qual atua como iniciador aniônico para a polimerização do óxido de propileno.

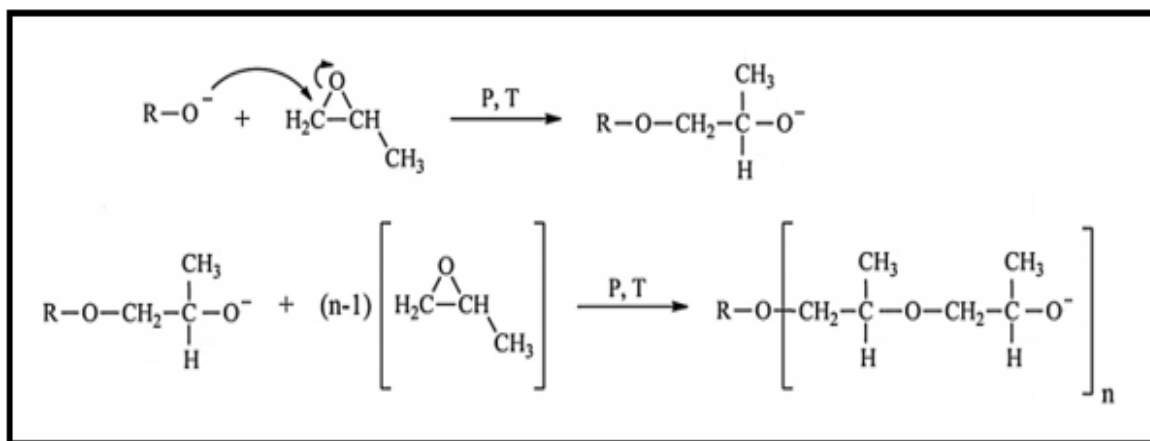
Figura 28: Etapa de pré-funcionalização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na reação de oxipropilação propriamente dita, o ânion alcóxido reage com o óxido de propileno (atacando o carbono menos impedido estericamente, como esperado para uma reação de abertura de anel epóxido assimétrico, em meio básico) ocasionando na abertura do anel do oxirano, formando assim um oxianion que continuará reativo no meio. Com isso, a extensão da cadeia continuará crescendo até que todo o óxido de propileno seja consumido ou a reação interrompida, por exemplo, pela diminuição da temperatura da autoclave. No final, a celulose oxipropilada é obtida, conforme pode-se ver na Figura 29, com o crescimento das cadeias de polioliol enxertadas na molécula de celulose.

Figura 29: Obtenção da celulose oxipropilada e o crescimento da cadeia do polioliol.



Fonte: Adaptado de Arbenz et al., 2015.

Ao terminar o processo a celulose funcionalizada é retirada do reator e levada em estufa para evaporação da humidade residual.

Para amostras iniciais, de maior valor de razão molar OP/OH da celulose, o produto obtido apresentou uma consistência de gel muito viscoso, conforme pode ser visto na Figura 30:

Figura 30: Celulose funcionalizada, razão molar 1:3, logo após ser retirada do reator.



Fonte: Próprio autor.

Devido à ocorrência inevitável de reações de transferência, dá-se simultaneamente a homopolimerização do óxido de propileno, nas amostras com maiores razões molares o material final apresentou-se bem mais viscoso e com coloração mais escura, como pode ser visto na Figura 31.

Figura 31: Celulose funcionalizada com maior razão molar de OP (1:5), logo após ser retirada do reator.

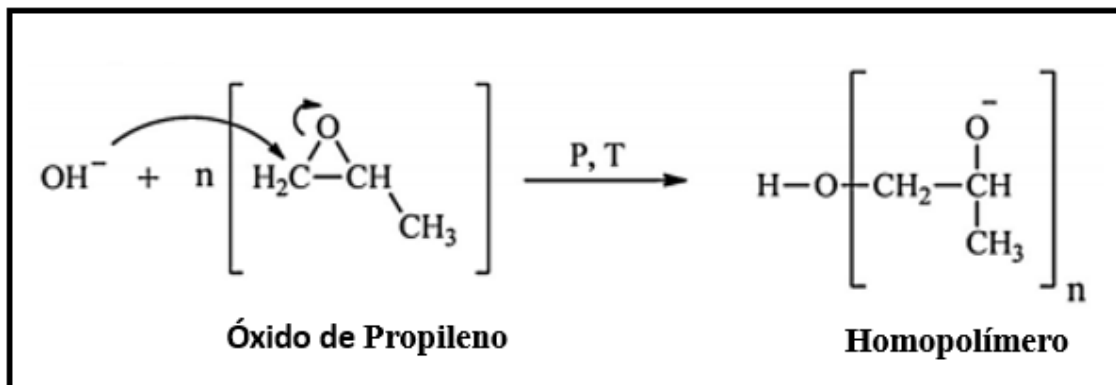


Fonte: Próprio autor.

O produto final é uma mistura de celulose oxipropilada, homopolímero e uma percentagem de resíduo (biomassa não convertida ou parcialmente

oxipropilada). A Figura 32 ilustra a equação química resultante da formação do polímero em meio básico.

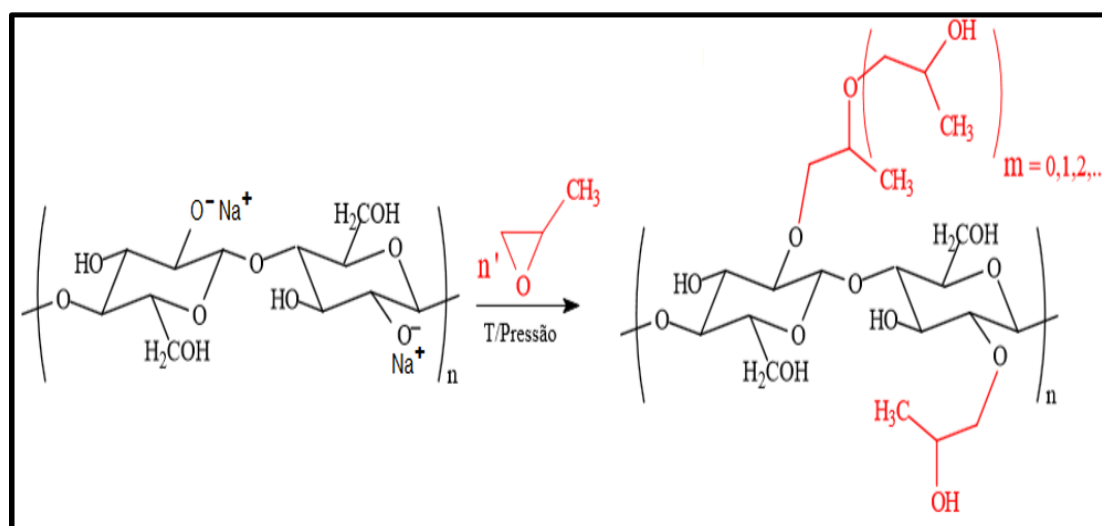
Figura 32: Reação de obtenção do homopolímero a partir do óxido de propileno em meio básico.



Fonte: Adaptado de Arbenz et al., 2015.

Com maiores valores de razão molar $[\text{OP}]/[\text{OH}_{\text{celulose}}]$, a celulose adquire uma consistência e aparência mais viscosa, isso se deve principalmente ao crescimento das cadeias de polioliol na molécula de celulosa altamente oxipropilada, como pode ser visto na Figura 33, além da contribuição do homopolímero como sub produto da reação de oxipropilação.

Figura 33: Representação do crescimento da cadeia de polioliol na celulose.

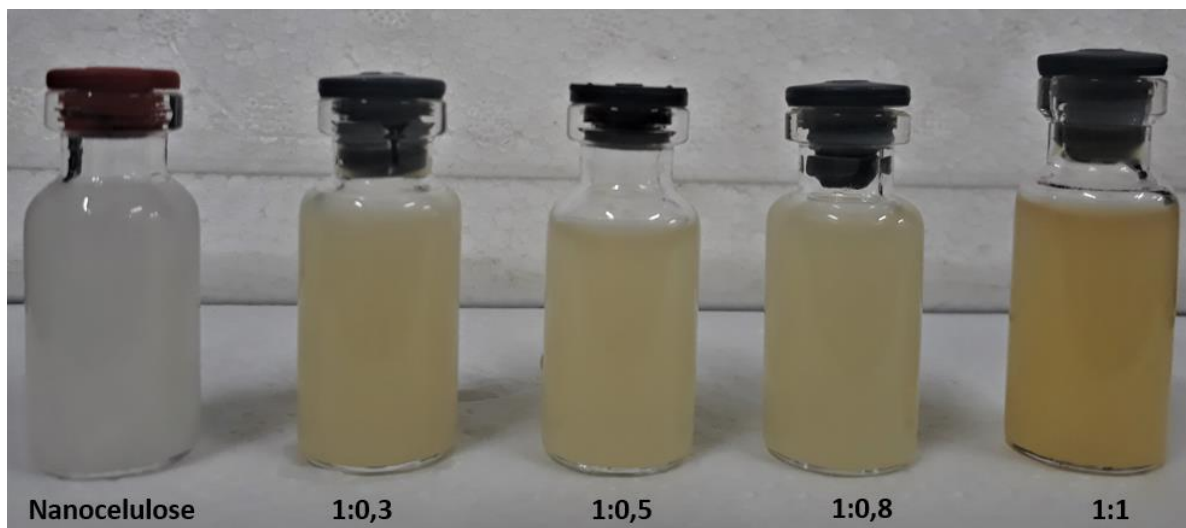


Fonte: Menezes, 2007.

Em razão disso, foram explorados valores com menores razão molar de OP/OH da celulose, como pode ser visto na Tabela 3, essas amostras também

adquiriram coloração bem mais clara como pode ser visto na Figura 34, e também se apresentaram com aparência menos viscosa devido ao menor valor de homopolímero incorporado a amostra.

Figura 34: Diferença de coloração entre a suspensão 2% de nanocelulose (branco) e a nanocelulose funcionalizada com diferentes razão molar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3 Ganho de Massa

O material foi pesado antes e após a reação de modificação química e o ganho de massa (GM) calculado de acordo com a Equação 1:

$$M = \left[\frac{M_f - M_i}{M_i} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde GM é o ganho de massa (%); M_i é a massa inicial da amostra antes da ativação (g), M_f - é a massa após a oxipropilação (g) (descontados a massa de NaOH utilizada para a etapa de ativação).

Tabela 5: Valores de ganho de massa médio da celulose oxipropilada (%).

Amostras (Razão Molar OH _{celulose} /OP)	1:0,8	1:1	1:3	1:5
Ganho de massa (%)	71,4 ± 11,0	113,4 ± 14,5	439,6 ± 8,8	502,2 ± 18,4

Conforme foram utilizados maiores valores para a razão molar de OP, o material começa a se apresentar na forma de um líquido viscoso, como pode ser observado nas Figura 30 e Figura 31. Isso se deve pela formação do homopolímero, polióxido de propileno, como sub produto da reação.

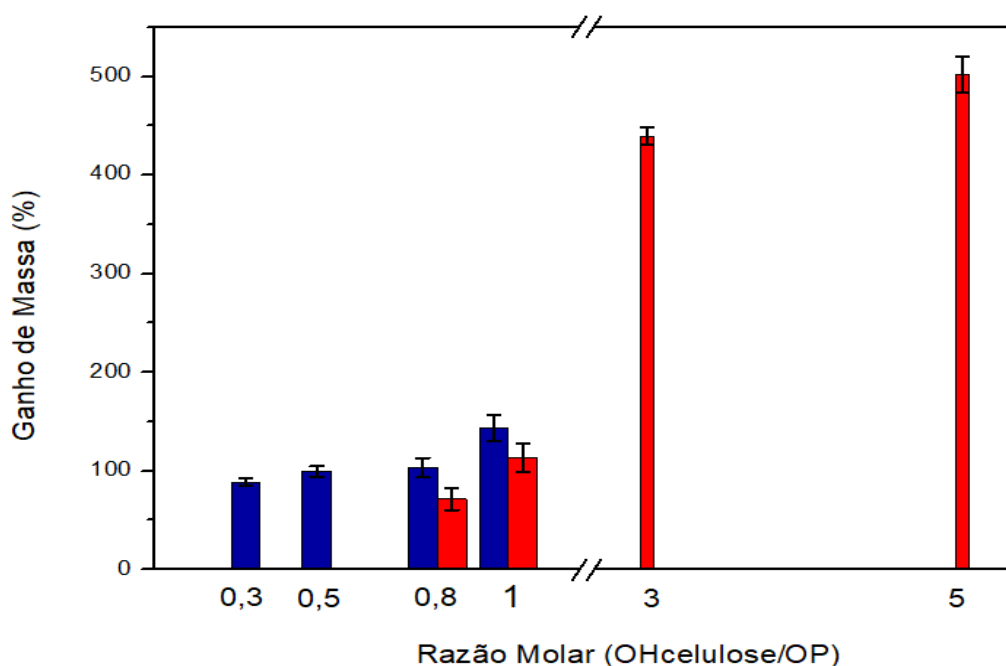
Com a análise dos resultados e com o que já foi discutido anteriormente, foram preparadas novas amostras, dessa vez com menores valores na razão molar OH da celulose e óxido de propileno. Os resultados de ganho de massa podem ser vistos na tabela a seguir:

Tabela 6: Valores de ganho de massa médio da celulose oxipropilada (%).

Amostras (Razão Molar OH_{celulose}/OP)	1:0,3	1:0,5	1:0,8	1:1
Ganho de massa (%)	88,8 ± 3,7	99,6 ± 5,2	103,2 ± 9,7	143,6 ± 13,1

Com os valores do ganho de massa, pode-se estabelecer uma relação entre o ganho de massa com a razão molar de óxido de propileno conforme pode ser visto na Figura 35, as primeiras amostras (maior razão molar) estão representadas em vermelho, já as amostras que sucederam estão representadas em azul:

Figura 35: Gráfico do Ganho de Massa (%) versus Razão molar [OP]/[OH celulose].



Através da Figura 35, gráfico de Ganho de Massa (%) em função da razão molar, pode-se observar um aumento significativo dessa propriedade para maiores valores de razão molar (em preto), isso se deve muito em função da reação de homopolimerização. Por essa razão, foram preparadas amostras utilizando uma razão molar menor (em vermelho) para que o ganho de massa não seja tão influenciado pela formação do homopolímero, que ainda assim será formado mas menor quantidade.

Menezes (2007) observou que para a razão molar [OP]/OH celulose] igual a 3, o valor no ganho de massa é próximo do valor medido para as amostras com razão molar [OP]/OH celulose] igual a 5, em um claro indicativo que a partir dessa proporção não ocorre mudanças significativas no ganho de massa, ou seja, que esse pode ser um valor limite de razão molar para essas condições de trabalho, que pode ser atribuído a perda de reagente para a formação de homopolímero.

6.4 Análise Elementar (CHNS)

Os resultados de análise elementar para a celulose e para as amostras após a oxipropilação:

Tabela 7: Valores de CNHS obtidos para cada amostra.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	*O (%)	O/C
Celulose	41,69	8,69	0	0	49,62	1,19
1:0,3	23,47	6,80	0	0	69,73	2,97
1:0,5	23,70	7,11	0	0	69,19	2,92
1:0,8	13,32	6,98	0	0	79,70	5,98
1:1	18,68	38,92	0	0	42,40	2,26

* Oxigênio = 100% - (%C +%H +%N)

Os valores usuais para os teores de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio são 44,0–45,0%, 6,0–6,5% e 48,5–50,0% respectivamente (WUESTENBERG, 2014).

Com isso, pode-se observar que os valores de CHO encontrado para a polpa de celulose estão próximos da literatura, e essa pequena diferença no valor de porcentagem pode ser devido a origem da polpa.

Teoricamente, a partir da unidade de anidroglicose, a razão de massa entre oxigênio e carbono átomos é de 1,11, o que corresponde a 49,4% e 44,4% para a fração de massa de oxigênio e carbono respectivamente (MISSOUM et al., 2012).

O valor experimental encontrado para a razão (O/C) foi de 1,19, valor bem próximo ao relatado na literatura. No entanto, ao se observar o valor de %C das amostras têm se uma diminuição acentuada, por outro lado razão (O/C) aumentou consideravelmente.

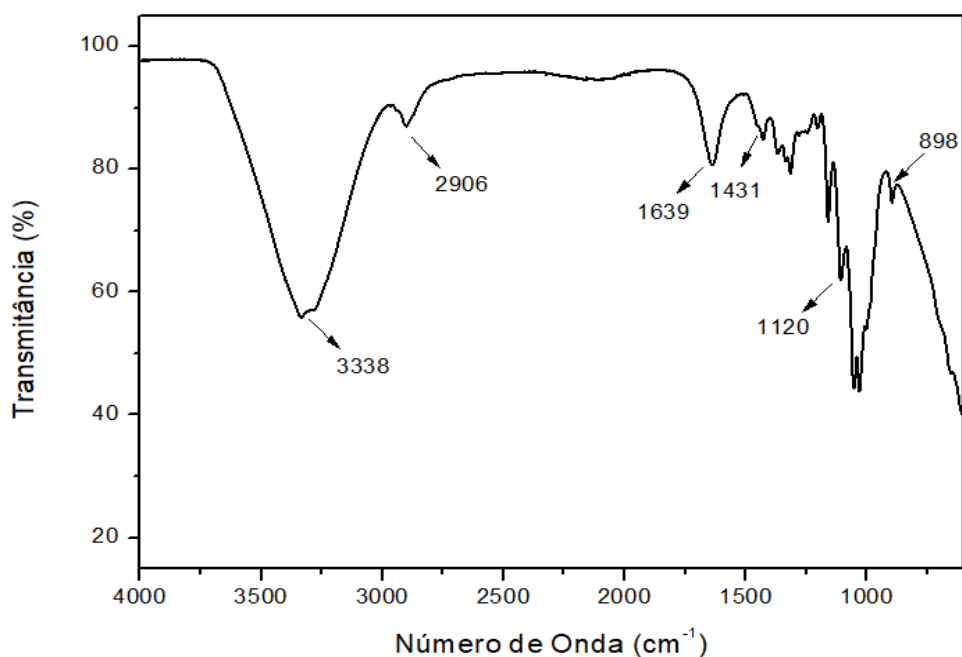
Esse fato pode ser explicado pela presença de impurezas ricas em conteúdo de oxigênio como o próprio homopolímero e até mesmo NaOH residual resultante da etapa de ativação.

Para a última amostra o valor de %H se apresentou bem mais elevado que o normal, isso se deve ao fato dessa amostra, já com maior razão molar, ser mais viscosa que as anteriores conforme já discutido no ganho de massa. Com isso, o valor obtido para última amostra difere tanto no valor de %H.

6.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A polpa de celulose utilizada para reação de oxipilação foi caracterizada por FTIR como pode ser visto na Figura 36.

Figura 36: O espectro da polpa de celulose utilizada na oxipropilação.



Pode-se observar a banda existente no intervalo de 3500 a 3200 cm^{-1} aproximadamente envolve estiramentos de grupos OH intramolecular, esse pico em 3338 cm^{-1} inclui também vibrações de ligação de hidrogênio inter e intramolecular da celulose (POPESCU et al., 2011).

A banda a 2900 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento de CH de todos os constituintes de hidrocarbonetos nos polissacarídeos. Já as bandas de absorção em 1431, 1367, 1334, 1027 cm^{-1} e 898 cm^{-1} pertencem a vibrações de alongamento e flexão de -CH₂ e -CH, -OH e ligações C-O presentes na celulose e por último as ligações β -glicosídicas entre unidades glucânicas em 898 cm^{-1} características da celulose, conforme apresentado na Tabela 8.

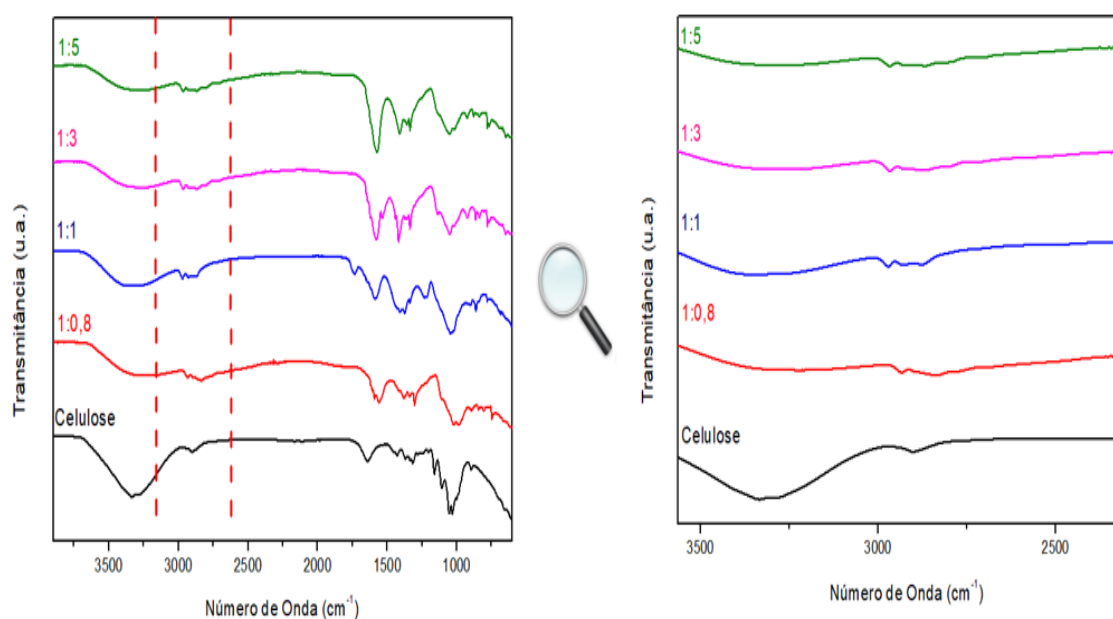
Tabela 8: Principais bandas presentes na celulose.

Vibração da Ligação	Número de Onda (cm^{-1})
*vOH	3338
vCH	2900
H ₂ O absorvido	1639
** δ CH ₂	1430
vC-C- vC-O	1120-1103
β -glicosídicas	898

*v = alongamento; ** δ = deformação

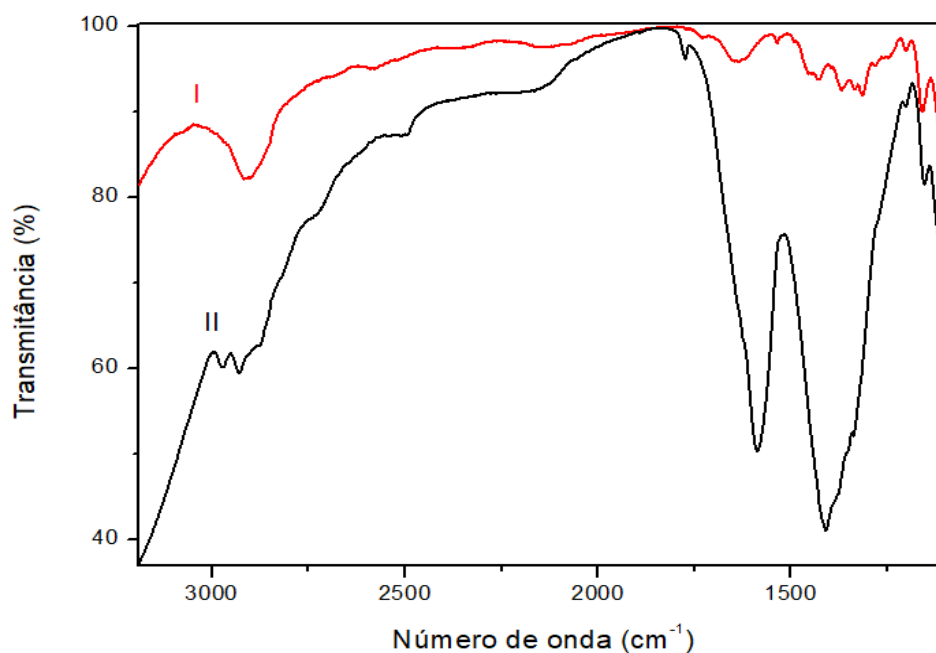
Na comparação entre os espectros de infravermelho das amostras de celulose modificada e não modificada, que podem ser observadas na Figura 37, é possível perceber que mesmo com uma pequena razão molar de OP, a intensidade da banda de alongamento de OH, em torno de 3500 cm^{-1} , apresentou diminuição significativa, como era desejado após a modificação da celulose.

Figura 37: Comparativo FTIR entre a celuloses funcionalizada em diferentes razões molares de OP com a polpa de celulose.



A diferença mais significativa está no aumento na faixa da região alifática CH ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$), com a aparição de um novo pico (2970 cm^{-1}) associado aos grupos metil devido ao enxerto de unidades de OP, caracterizando o sucesso da reação de oxipropilação da celulose conforme pode ser visto com mais detalhes na Figura 38. Também é possível notar o aumento e alargamento do pico entre 1171 a 1076 cm^{-1} associado as vibrações por alongação da ligação C-O-C de grupos éter associado à inclusão do polióxido de propileno, bem como o pico em torno de $1375-1380\text{ cm}^{-1}$ também atribuído ao grupo metil do polioli incorporado ao material. Pode-se verificar ainda uma diminuição significativa na banda de OH em torno de 3500 cm^{-1} decorrente da incorporação das cadeias do polioli nas fibras da celulose e conseqüente diminuição das ligações de hidrogênio a ela associada.

Figura 38: FTIR comparativo entre a polpa de celuloses (I) e a celulose funcionalizada 1:1 (II).



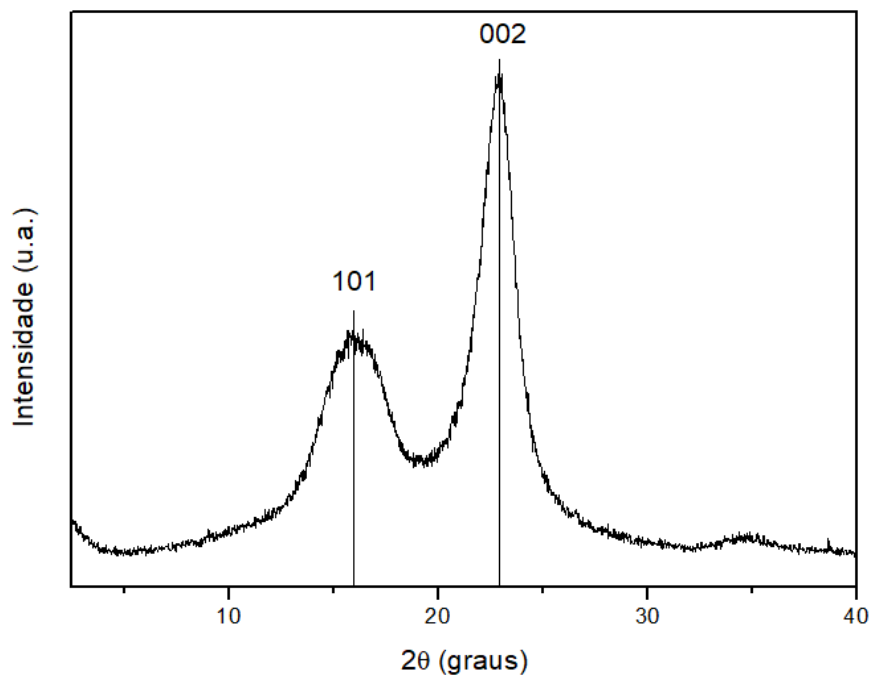
Comparando isoladamente o espectro da nanocelulose funcionalizada com o da polpa de celulose, Figura 38, podemos destacar em mais detalhes o aparecimento do pico em 2980 cm^{-1} associado ao grupo CH_3 das unidades de OP incorporadas na celulose por oxipropilação. Esse novo pico caracteriza o sucesso da reação como já salientado anteriormente.

6.6 Difração de Raio-X

As amostras de nanocelulose e nanocelulose funcionalizada nas diferentes razões molares foram submetidas à análise de DRX para que fosse possível calcular o índice de cristalinidade.

Ao analisar o DRX da nanocelulose não funcionalizada separadamente, para 2θ em aproximadamente 15° pode-se observar o plano cristalográfico 101 e para $2\theta = 23^\circ$ o plano cristalográfico 002, característico da celulose tipo I, conforme Figura 39.

Figura 39: Difratograma para a polpa de celulose utilizada no processo.



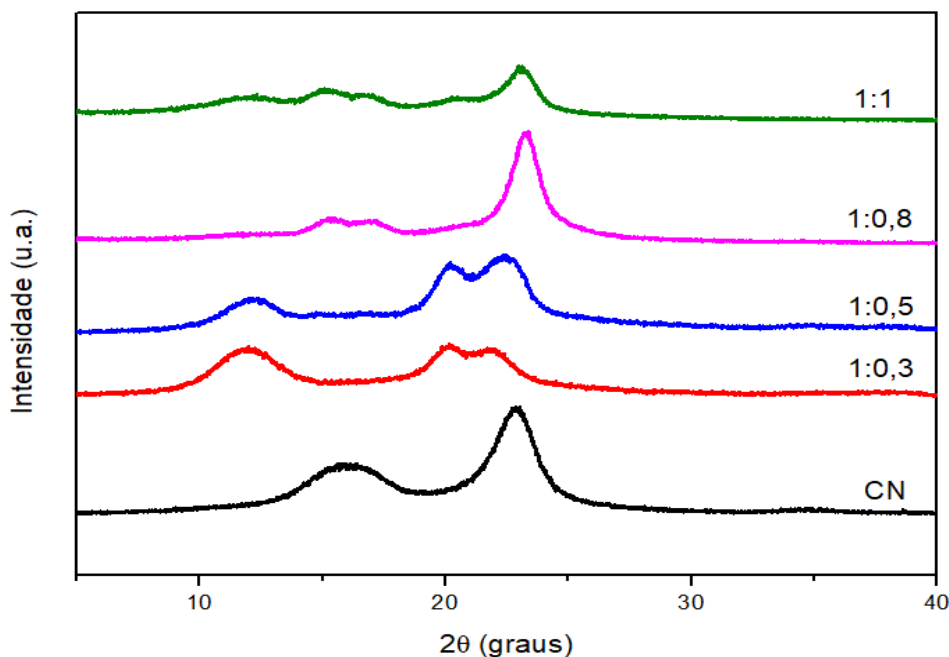
Já para as amostras de nanocelulose funcionalizada, conforme Figura 40, nas razões molares 1:0,3 e 1:0,5 pode-se observar 2θ em aproximadamente 12° o plano cristalográfico 101 e $2\theta = 20^\circ$ plano $10\bar{1}$ referente a celulose tipo II e em $2\theta = 23^\circ$ o plano cristalográfico 002, característico da celulose tipo I (FORD et al., 2010). Portanto, nessas amostras pode-se notar uma mistura de polimorfos de celulose I e II.

É sabido que quando submetida a soluções alcalinas fortes a celulose tipo I pode converter em seu alomorfo, a celulose tipo II.

Já para a nanocelulose funcionalizada na razão molar 1:0,8 2θ em aproximadamente 15° pode-se observar o plano cristalográfico 101 característico da celulose tipo I, já para a 1:1 observa-se também um pico em observar 2θ em aproximadamente 12° típico da celulose tipo II, caracterizando também uma mistura dos dois polimorfos, os gráficos com mais detalhes encontram-se em anexo (Apêndice).

Esses padrões são típicos de materiais semicristalinos com um alo amorfo e picos cristalinos (FLAUZINO NETO et al., 2013).

Figura 40: Difratograma comparativo para a celulose e a nanocelulose funcionalizada.



Pode ser vista que a estrutura semicristalina original dos picos observados na nanocelulose (celulose tipo I) foram preservados, mas após a reação de oxipropilação houve uma redução da cristalinidade para as amostras de menor razão molar, refletida por mudanças nos padrões de difração, que passaram de picos bem definidos na amostra da nanocelulose a mal definidos nas outras amostras. Isto é devido a presença das cadeias de poliol, que quando enxertada na superfície das fibras promovem redução parcial da estrutura semicristalina.

Na Tabela 9 estão os valores obtidos para o índice de cristalinidade (IC) pela relação entre a fase cristalina $2\theta = 22^\circ$ e a fase amorfa em $2\theta = 18,5^\circ$ como pode ser visto na equação 3.

Tabela 9: Cristalinidade das amostras.

AMOSTRA	$I_{(002)}$ ($\times 10^3$ u.a.)	I_{AM} ($\times 10^3$ u.a.)	ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (%)
NANOCELULOSE NÃO FUNCIONALIZADA	3,12	0,79	74,7
1:0,3	1,57	0,63	59,9
1:0,5	2,39	0,70	70,7
1:0,8	3,11	0,37	88,1
1:1	1,52	0,46	69,7

O aumento no valor do índice de cristalinidade para as amostras de razão molar 1:0,8 em relação a celulose não funcionalizada, e essa mesma amostra e amostra de razão molar 1:1 quando comparadas com 1:0,3, pode ser explicado pelo fato que a desfibrilação induz a um aumento da cristalinidade. Conforme já relatado para madeira, palha de arroz e tubérculo de batata em comparação com fibras purificadas não tratadas (CHENG et al., 2007; ABE e YANO, 2009; CHENG et al., 2009a), isso se deve pela degradação parcial e remoção de celulose amorfa durante o tratamento mecânico.

A análise do padrão de DR-X permite estimar o tamanho dos cristalitos (CS) de celulose a partir da largura do pico em torno de $2\theta = 22,5^\circ$. Isso pode ser feito utilizando a fórmula de Scherrer:

$$CS = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), $\Delta\theta$ é a largura do pico à metade da altura máxima (FWHM – Full Width at Half Maximum, em radianos) e θ é o ângulo de Bragg para a reflexão (002).

Tabela 10: Tamanho de cristalito das amostras.

Amostra	$\Delta\theta$	θ	Tamanho de cristalito (nm)
Nanocelulose não funcionalizada	2,16	23,02	3,37
1:0,3	3,90	20,16	1,92
1:0,5	4,11	22,36	1,79
1:0,8	1,44	23,38	5,08
1:1	1,67	22,98	4,38

Fazendo-se uso da equação de Scherrer, Andersson et al., (2003) obteve um tamanho médio dos cristalitos de $3,2 \pm 0,1$ nm para a celulose de abeto da Noruega. Já Szymańska-Chargot, et al., (2018) obteve um tamanho de cristalito de 2,28 nm para a celulose pura obtida do bagaço de maçã.

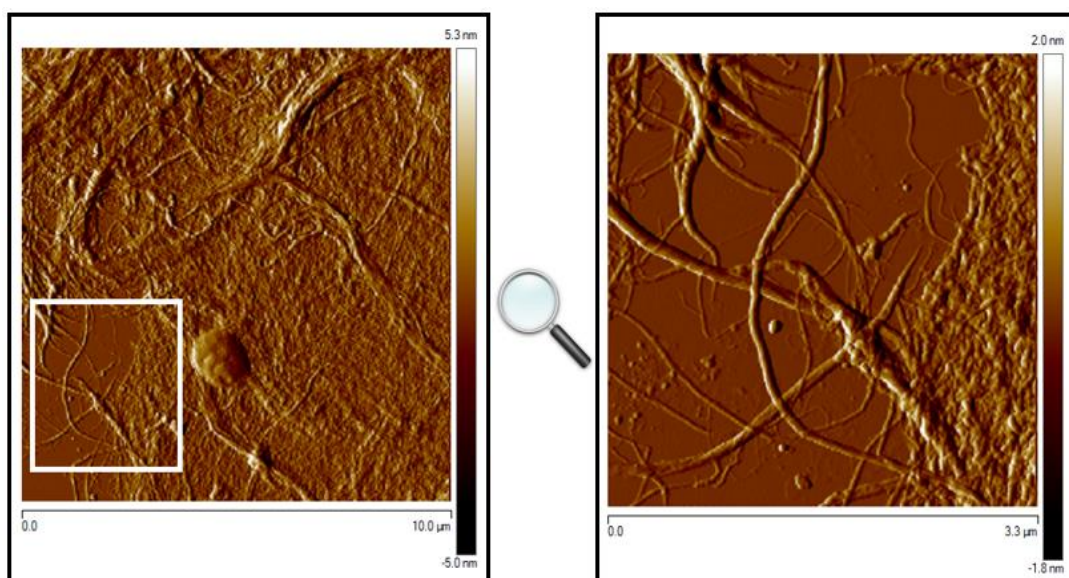
O aumento do índice de cristalinidade das amostras de razão molar 1:0,8 e 1:1 também é visto no tamanho aparente do cristalitos da celulose,

demonstrando como boa evidência de que a porção amorfa da celulose é mais facilmente degradada e removida durante o tratamento mecânico para obtenção da nanocelulose.

6.7 Microscopia de Força Atômica

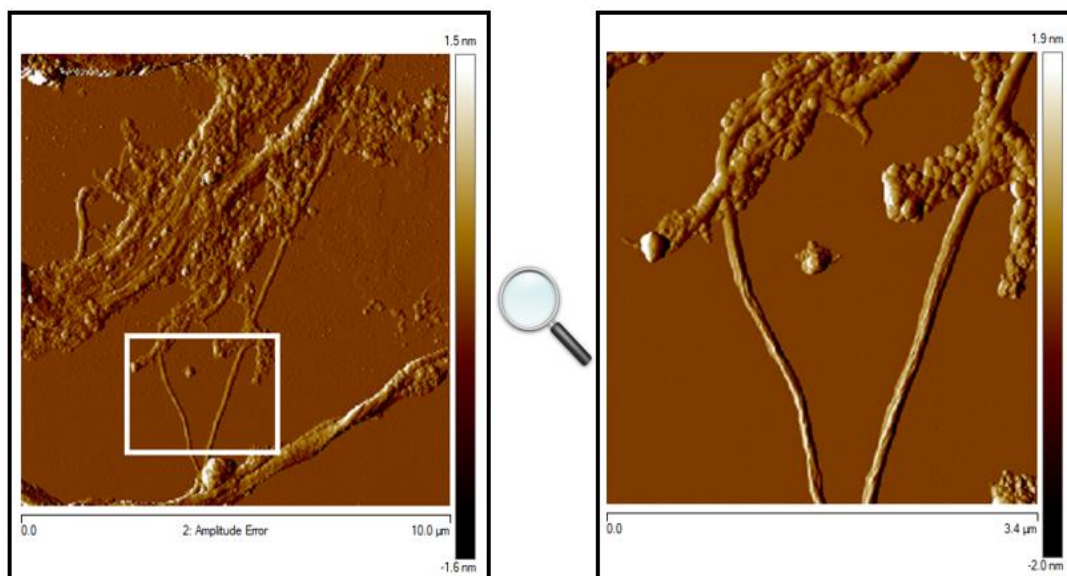
Analisando as imagens de AFM obtidas das amostras, primeiramente foi caracterizada a nanocelulose não funcionalizada (branco) conforme Figura 41 a seguir:

Figura 41: Micrografia de AFM para a nanocelulose não funcionalizada com maior ampliação na região em destaque.



A nanocelulose funcionalizada também foi caracterizada para que fosse possível uma análise mais detalhada das fibras. As CNCs foram obtidas como pode-se ser visto na Figura 42.

Figura 42: Micrografia de AFM para a nanocelulose funcionalizada na razão molar de 1:1 com ampliação na região em destaque.



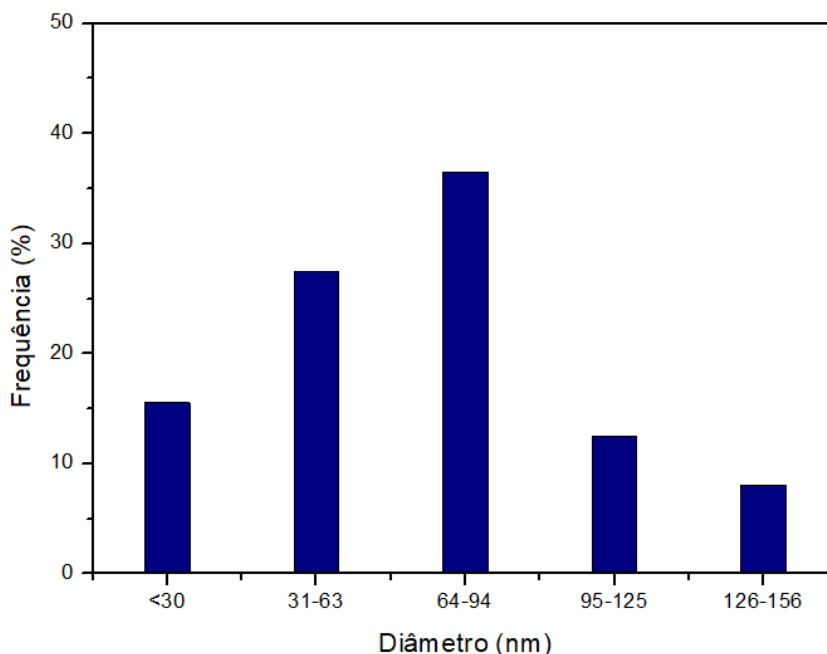
Através das imagens de micrografia de AFM, foi possível caracterizar as CNFs quanto ao diâmetro, para a análise foi utilizada a nanocelulose funcionalizada na relação 1:1 OP/OH (Tabela 11).

Tabela 11: Distribuição dos diâmetros das CNFs na micrografia.

Diâmetro (nm)	Frequência (%)
1-30	15,5
31-63	27,5
64-94	36,5
95-125	12,5
126-156	8,0

Com os valores do diâmetro das nanofibrilas, pode-se criar um histograma com os valores observados conforme Figura 43:

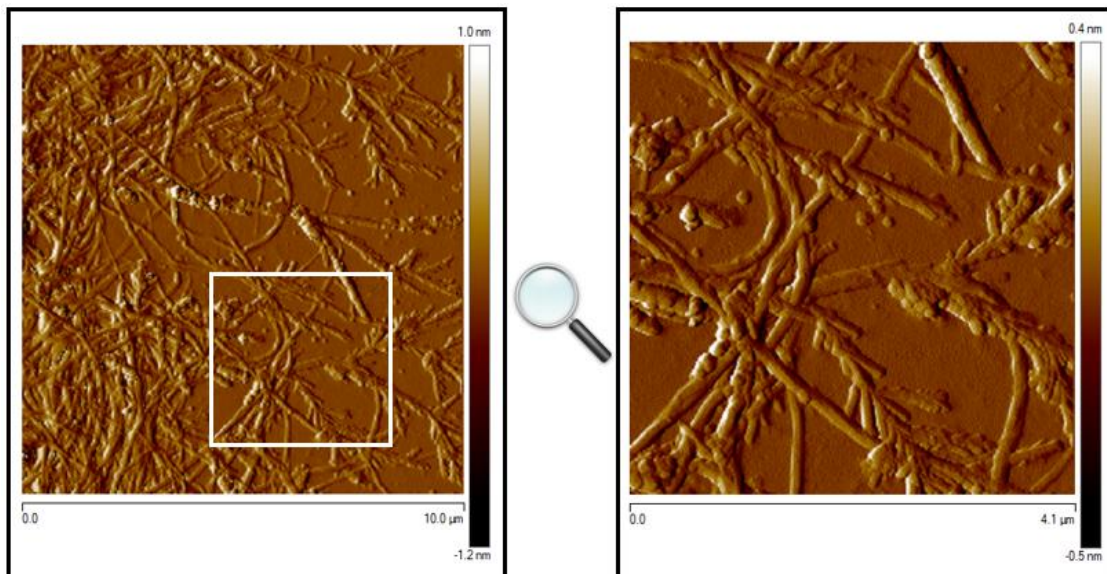
Figura 43: Micrografia de AFM para a nanocelulose funcionalizada na razão molar de 1:1 com ampliação na região em destaque e tamanho das fibras.



Agrupamentos individuais de nanofibrilas e microfibrilas podem ser observado nas micrografias de AFM conforme já observados por Dufresne (2019). Às vezes, fragmentos maiores e fibras não fibriladas são observados. Segundo o mesmo autor, o processo de fabricação e a fonte de celulose influenciam a distribuição do diâmetro de partículas do CNF, no entanto, geralmente está na faixa de 2 a 100nm. Já de acordo com Abdul Khalil et al. (2012), as CNFs tipicamente obtidas por tratamento mecânico possuem de 20-50nm de diâmetro e 500-2000nm de comprimento.

Para maiores valores de razão molar de OP/OH da celulose, verifica-se a presença de uma camada termoplástica aderida as fibras conforme pode ser visto na Figura 44.

Figura 44: Micrografia de AFM para a nanocelulose funcionalizada na razão molar de 1:3 com ampliação na região em destaque.

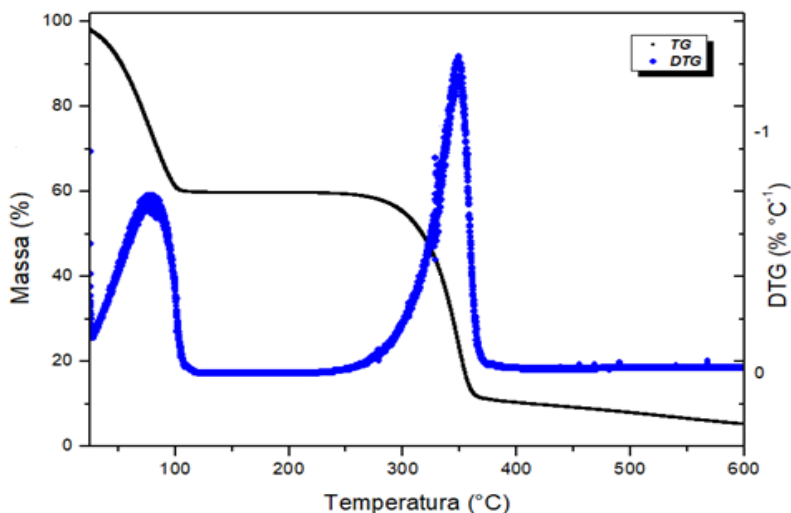


Essa camada é atribuída a presença de polióxido de propileno e homopolímero residual na amostra, como já discutido anteriormente.

6.8 Termogravimetria

A termogravimetria foi empregada para avaliar as alterações na estabilidade térmica da celulose, antes e após as reações de oxipropilação. A análise termogravimétrica obtida para a polpa de celulose pode ser vista na Figura 45:

Figura 45: Curva TG/DTG para a nanocelulose não funcionalizada.



Pode-se observar por meio da análise da curva TG/DTG que a celulose apresentou eventos típicos com temperatura de degradação acima de 200 °C, decorrente do processo de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas.

Esses eventos térmicos podem ser divididos em três diferentes estágios: O primeiro, entre 25 e 100°C, está relacionado com a desidratação das amostras. O segundo estágio, em torno de 275°C, está associado à degradação da estrutura química da celulose sendo que nessa etapa observa-se maior perda de massa. No terceiro e último estágio, que ocorre em torno de 400°C e se estende até próximo a 600°C está relacionado ao processo de carbonização da celulose.

Esse três eventos térmicos de perda de massa da celulose durante o aquecimento (evaporação da água, oxidação da celulose e oxidação de resíduo carbonáceo) são também observados na literatura (BERNABÉ et al., 2012; GAAN et al., 2009).

Tabela 12: Temperatura inicial (T_i) e Temperatura final (T_f) de cada evento térmico.

Evento	T_i (°C)	T_f (°C)	Perda de massa por evento (%)
1	25	112	37,47
2	229	382	47,80
3	400	600	7,06

A degradação da celulose que compreende a desidratação do biopolímero leva à decomposição das unidades de anidroglicose com a formação de dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO), restando cerca de 8% de resíduos carbonáceos em 600 °C. Na literatura pode-se verificar valores entre 5 e 10% para a massa residual de celulose em temperatura de 450°C (DI BLASI, 1998; YANG et al., 2007; SHEN et al., 2010).

A estabilidade térmica das amostras de nanocelulose antes e depois da oxipropilação é mostrado na Figura 46 e Figura 47 a seguir.

Figura 46: Curva TG/DTG para a nanocelulose não funcionalizada.

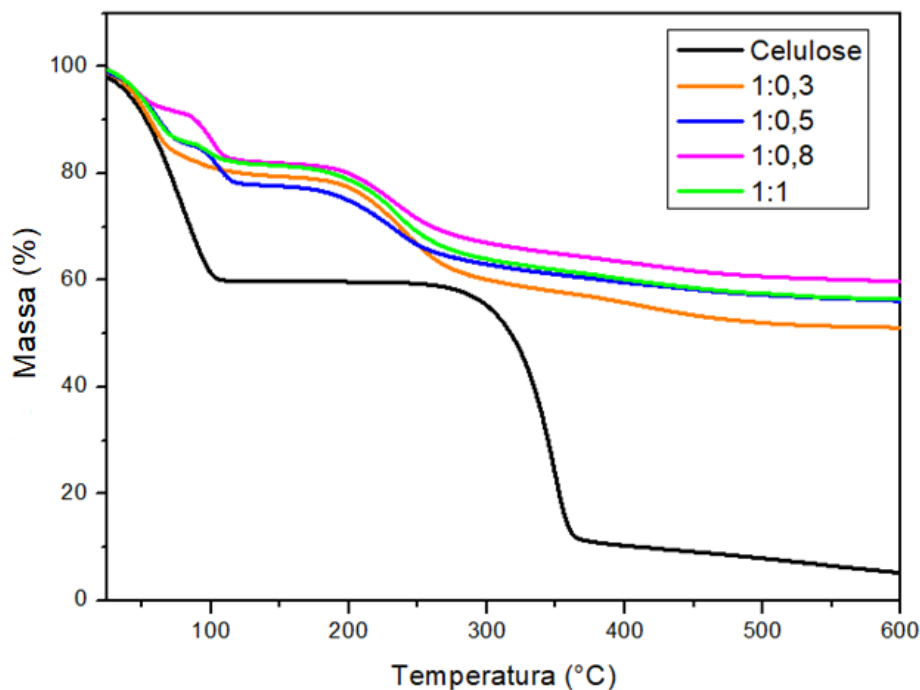
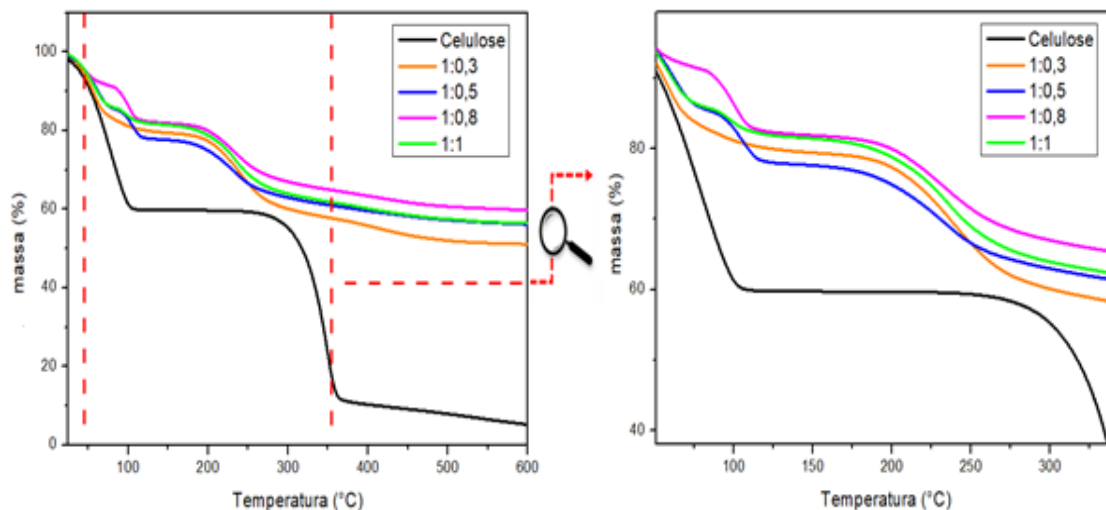


Figura 47: Curva TG para as amostras de nanocelulose funcionalizada em comparação com a não funcionalizada com ampliação na região em destaque.



As curvas TG apresentam um perfil típico esperado para materiais celulósicos, no entanto, observa-se um decréscimo na estabilidade térmica proporcionada pelo enxerto das cadeias de poliálcool quando comparada com a celulose não funcionalizada.

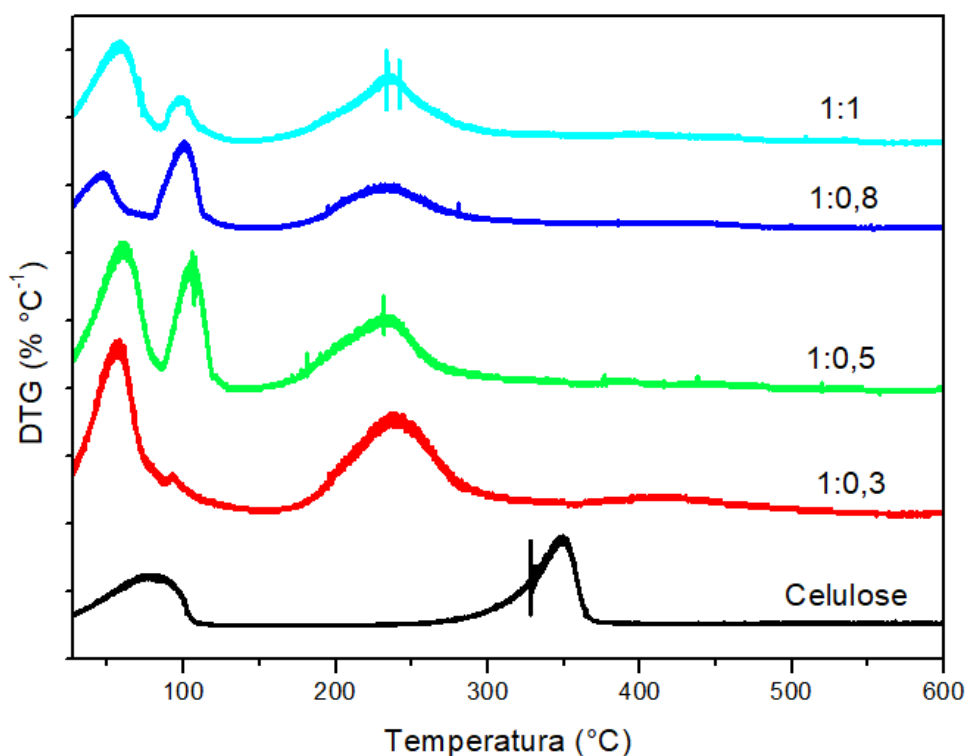
O primeiro estágio da perda de massa pode ser observada em torno de uma temperatura a 100 °C, que reflete o resíduo típico evaporação de umidade.

Uma grande quantidade de água é observada nas fibras como pode ser visto na Tabela 12. Uma explicação para isso segundo Mariano et al. (2018) é que devido a maior área superficial das fibras é fornecida mais disponibilidade para os grupos OH das moléculas de água interagir.

Já para a celulose funcionalizada, um segundo estágio de degradação é visto logo em torno de 110°C, como pode ser visto na curva DTG na Figura 48. Esse segundo estágio está relacionado com a degradação térmica do homopolímero do polióxido de propileno residual na amostra.

O terceiro estágio da celulose funcionalizada corresponde a degradação térmica da celulose funcionalizada em si.

Figura 48 : Comparativo para a curva DTG para a nanocelulose funcionalizada e não funcionalizada.



Tendo em vista que a temperatura de degradação da celulose diminui após as mesmas serem modificadas, o valor máximo de temperatura de decomposição das amostras funcionalizadas em comparação com a celulose pode ser visto na tabela a seguir:

Tabela 13: Valor máximo de temperatura de decomposição para cada amostra.

Amostra	T_{max} (°C)
Celulose	349
1:0,3	239
1:0,5	235
1:0,8	233
1:1	232

O valor de 349°C obtido para a temperatura de degradação da celulose está dentro do valor observado na literatura, com valores de temperatura compreendendo entre 315 e 400°C (YANG et al., 2007).

Esse decréscimo já era esperado na estabilidade térmica do material funcionalizado. Nas amostras com maior razão molar ocorre um maior enxerto das cadeias de poliálcool na celulose, bem como maior formação de homopolímero como já discutido anteriormente, por essa razão o valor máximo de temperatura de decomposição das amostras diminui, como esperado, dada a maior fragilidade térmica desse poliéster (MENEZES et al., 2007).

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados do trabalho, conclui-se que a funcionalização da celulose implicou em menos ciclos no microfibrilador para que se obtivesse a mesma consistência da celulose sem o pré-tratamento na obtenção da nanocelulose, portanto uma economia de energia se comparada com a obtenção da nanocelulose não funcionalizada.

Por meio das medidas de FTIR foi possível caracterizar a obtenção do produto oxipropilado e o sucesso da reação. Além disso, pode-se observar que mesmo para menores valores de razão molar de OP a intensidade da banda de OH já apresenta uma diminuição considerável da sua intensidade.

Os resultados para o ganho de massa apresentaram um valor elevado, isso se deve a reação paralela a oxipropilação da celulose e formação do homopolímero, com isso buscou-se trabalhar com menor razão molar e foram produzidas novas amostras. No entanto, ainda assim observa-se a formação do homopolímero. Isso foi corroborado pelos dados de análise elementar, a razão (O/C) aumentou consideravelmente nas amostras pela presença de impurezas ricas em conteúdo de Oxigênio como o próprio homopolímero e até mesmo NaOH residual resultante da etapa de ativação.

A cristalinidade das amostras funcionalizadas apresentou pequena queda para a menor razão molar quando comparada com o valor da celulose não funcionalizada, as outras amostras apresentaram valor bem próximo ou até mesmo, uma hipótese para isso se deve ao fato que a desfibrilação pode degradar parcial e até mesmo remover a porção amorfa da celulose durante o tratamento mecânico. Essa hipótese foi corroborada pelos valores obtidos para o tamanho aparente do cristalitos que seguiram a mesma tendência que os valores de cristalinidade.

Análises por AFM confirmaram a obtenção do material funcionalizado em escala nanométrica e a termogravimetria apresentou um perfil típico esperado para materiais celulósicos, no entanto, foi possível observar um decréscimo na estabilidade térmica das mesmas causado pelo enxerto das cadeias de polioli como já era esperado.

REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL H.; DAVOUDPOUR Y.; SAURABH C. K.; HOSSAIN MS, ADNAN AS, DUNGANI R. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. **Renew Sustain Energy Rev** 64:823-36, 2016.

ABE, K.; YANO, H. (2009). Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose** 16, 1017–1023.

ACHYUTHAN, K. E.; ACHYUTHAN, A. M.; ADAMS, P. D.; DIRK, S. M.; HARPER, J. C.; SIMMONS, B. A.; SINGH, A. K. Supramolecular Self Assembled Chaos: Polyphenolic Lignin's Barrier to Cost-Effective Lignocellulosic Biofuels. **Molecules**, 15, 8641–8688, 2010.

ANDERSSON, S., SERIMAA, R., PAAKKARI, T. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*). **J Wood Sci** 49, 531–537, 2003.

ARBENZ, A., AVÉROUS, L. (2015). Oxyalkylation of gambier tannin—Synthesis and characterization of ensuing biobased polyols. **Industrial Crops and Products**, 67, 295–304

AHMAD, Z., IIS, S., HALIM, Z. SARIFUDDIN, N. (2011) Effect of Fiber Length Variations on Properties of Coir Fiber Reinforced Cement-Albumen Composite (CFRCC). **IJUM Engineering Journal**, 12, 63-76.

BANSAL, P. HALL, M., REALFF, M. J., LEE, J. H., BOMMARIUS, A. S., Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: a new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. **Bioresource technology**, 101(12), 4461-4471. 2010.

BHARIMALLA, A., DESHMUKH, S., PATIL, P., VIGNESHWARAN, N. Energy Efficient Manufacturing of Nanocellulose by Chemo- and Bio-Mechanical Processes: A Review. **World Journal of Nano Science and Engineering**, 5, 204-212. 2015.

BERNABÉ, G., KOBELNIK, M., ALMEIDA, S., RIBEIRO, C., CRESPI, M. Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1), 589–595. 2012.

BIAN, J., PENG, F., PENG, X-P., XIAO, X., PENG, P., XU, F., (2014) Effect of [Emim]Ac pretreatment on the structure and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 100, 211-217.

BILBAO-SAINZ, C., BRAS, J., WILLIAMS, T., SÉNECHAL, T., ORTS, W., HPMC reinforced with different nano-particles, *Carbohydrate Polymers*, 86, 1549, 2011.

BLEDZKI, A.; GASSAN, J., Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* 24, 221–274.1999.

BROWN, R.; SAXENA, I., KUDLICKA, K., Cellulose biosynthesis in higher plants, *Trends in Plant Science*, 1, 149. 1996.

BRODIN F.; GREGERSEN O.; SYVERUD K. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material: A review. *Nord Pulp Pap Res J* 2014; 29:156- 66.

BULLIONS, T.; HOFFMAN, D.; GILLESPIE, R; PRICE-O'BRIEN, J.; LOOS, A.C., Contributions of feather and various cellulose fibers to the mechanical properties of polypropylene matrix composites. *Composites Science and Technology*. 66, 102–114. 2006.

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4 ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006

CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, G., Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions, *Biomacromolecule*, 6, 1048. 2005.

CANEVAROLO Jr., S. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, São Paulo, 2004.

CHANG P. S.; ROBYT J. F., Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidine oxoammonium ion. *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 15:819–830, 1996.

CHARREAU, H., CAVALLO, E., FORESTI, M. (2020). Patents involving nanocellulose: analysis of their evolution since 2010. **Carbohydrate Polymers**, 116039.

CHENG, Q., WANG, S., RIALS, T.G. LEE, S.H. (2007). Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. **Cellulose** 14, 593–602.

CHENG, Q., WANG, S. HAN, Q. (2009a). Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. Fibril characterization. **J. Appl. Polym. Sci.** 115, 2756–2762.

COSERI, S.; BILIUTA, G., Simionescu, B. C. Selective oxidation of cellulose, mediated by N-hydroxyphthalimide, under a metal-free environment. **Polymer Chemistry**, 9(8), 961–967, 2018.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: from biocompatible to bioactive material. **Journal of Materials Chemistry B**, 2(30), 4767–4788, 2014

D'ALMEIDA, M. **Celulose e papel**, Volume I: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, 2ª ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988a.

D'ALMEIDA, M. **Celulose e papel**, Volume II: Tecnologia de fabricação do papel. 2ª ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988b.

D'ALMEIDA, M.; SILVA, D. Cellulose Whiskers. **O Papel**. 70, 34-52. 2009

DI BLASI, C. D. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.47, n.1, p.43-64, 1998.

DINAND E.; CHANZY H.; VIGNON R. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. **Food Hydrocolloids**, 13:275-83,1999.

DINAND, E.; VIGNON, M.; CHANZY, H.; HEUX, L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. **Cellulose** – v. 9, p. 7–18, 2008.

DUFRESNE, A. (2019). Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. **Current Forestry Reports**. 5, 76–89.

EICHHORN, S.; BAILLIE, C.; ZAFEIROPOULOS, N., MWAIKAMBO, L. Y., ANSELL, M. P., DUFRESNE, A., ENTWISTLE, K. M., HERRERA-FRANCO, G. C., ESCAMILLA, P. J., GROOM, L., HUGHES, M., HILL, C., RIALS, T. G., WILD, P. M., REVIEW – Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**. 36: 2107-2131, 2001.

EICHHORN S. J., DUFRESNE A., ARANGUREN M, MARCOVICH NE, CAPADONA JR, ROWAN SJ. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal of Material Science**. 45:1-33, 2010.

EVTIOUGUINA, M.; BARROS, A. M.; CRUZ-PINTO, J. J.; PASCOAL NETO, C.; BELGACEM, N. M.; PAVIER, C.; GANDINI, A. The oxyarylation of cork residues: preliminary results. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 2, p. 187-189, 2000.

EVTIOUGUINA, M.; GANDINI, A.; PASCOAL NETO, C.; BELGACEM, N. M. Urethanes and polyurethanes based on oxypropylated cork: 1. Appraisal and reactivity of products. **Polymer International**, v. 50, n. 10, p. 1150-1155, 2001.

EVTIOUGUINA, M.; BARROS-TIMMONS, A.; CRUZ-PINTO, J. J.; PASCOAL NETO, C.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 1, p. 57- 62, 2002.

FELDMAN D. **Polymer History**. Designed monomers and polymers. 1;11(1):1-5, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 613 p, 1984.

FERNANDES, S., FREIRE, C., NETO, C., GANDINI, A., 2008. The bulk oxypropylation of chitin and chitosan and the characterization of the ensuing polyols. **Green Chemistry**. 10 (1), 93–97.

FORD, E., MENDON, S., THAMES, S., RAWLINS, J., 2010. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. **Cellulose**, 9(11), 18-23.

GLASSER, W., LEITHEISER, R., 1984. Engineering plastics from lignin. **Polymer Bulletin**. 12 (1), 1–5.

GOODRIDGE H, WOLF AJ, UNDERHILL DM. β -glucan recognition by the innate immune system. **Immunol Rev**; 230:38-50, 2009.

HERRMANN, P., SILVA, M., BERNARDES F^o, R., JOB, A., Colnago, Luiz A, FROMMER, J., MATTOSO, L. (1997). Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, 7(4), 51-61.

HERZOG, R. O., JANCKE, W., 1920a. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose. II. **Zeitschrift für Physik**, 3(5), 343-348.

HERZOG, R. O., JANCKE, W., 1920b. Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen.(1. vorläufige Mitteilung.). **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** (A and B Series), 53(10), 2162-2164.

HERMANS, P. H.; WEINDINGER, A. Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers: a background analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 19, p. 491-506, 1948.

HERMANS, P. H.; WEINDINGER, A. X-ray studies on the crystallinity of cellulose. **Journal of Polymer Science**, v. 4, p. 135-144, 1949.

HERMANS, P. H.; WEINDINGER, A. Crystallinity of cellulose after treatment with sodium hydroxide. **Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 5, p. 533-538, 1951.

HESS, K., TROGUS, C.,1935. Über Ammoniak-Cellulose (Vorläuf. Mitteil.). **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** (A and B Series), 68(10), 1986-1988.

HESS, K., KISSIG, H., 1941. Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). **Zietschrift Physikalische Chemie B**, 49, 235-239.

HUNTER, S. (2012). "Molybdenum Nitrides: Structural and Reactivity Studies." Tese de Doutorado, University of Glasgow.

GAAN, S., RUPPER, P., SALIMOVA, V., HEUBERGER, M., RABE, S., VOGEL, F. Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom. *Polymer Degradation and Stability*, 94(7), 1125–1134. 2009.

GANDINI, A.; BELGACEM, N. M. Recent advances in the elaboration of polymeric materials derived from biomass components. ***Polymer International***, v. 47, n. 3, p. 267-276, 1998.

GANDINI, A.; BELGACEM, N. M.; ZHAO-XIA, G.; MONTANARI, S. Lignins as macromonomers for polyesters and polyurethanes. In: HU, T. Q. ***Chemical modification, properties and usage of lignin***, New York: Kluwer Academic Plenum, 2002, p. 57.

GANDINI, A.; DA SILVA CURVELO, A.; PASQUINI, D.; MENEZES, A. J. Direct transformation of cellulose fibres into self-reinforced composites by partial oxypropylation. ***Polymer***, 46(24), 10611–10613. 2005.

GEYER, R.; JAMBECK, J.; Law, K.; Production, use, and fate of all plastics ever made. ***Science Advances***, 3(7), e1700782, 2017.

HAMID, S.; CHOWDHURY, Z.; KARIM, M.; ALI, M.; Catalytic isolation and physicochemical properties of nanocrystalline cellulose (NCC) using HClFeCl_3 system combined with ultrasonication. ***Bio Resources*** 11(2):3840–3855. 2016

HASSAN E.; HASSAN M.; OKSMAN K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase treated bagasse. ***Wood and Fiber Science***. 2011;43(1):76-82.

HENRIKSSON, M., HENRIKSSON, G., BERGLUND, L., LINDSTROM, T., An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, ***European Polymer Journal***, (2007), 43, 3434.

HODGES, C. S. ***Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids Advances in Colloid and Interface Science***, Amsterdam, v. 99 p. 13-75, 2002.

HON, D. N.-S., SHIRAISHI, N., **Wood and Cellulosic Chemistry**, Marcel Dekker, New York, 2nd Ed., 2001.

IONESCU, M.; TERSAC, G., Chemistry and Technology of polyols for polyurethanes. Rapra Technology, Shrewsbury, UK. **Polymer International**. 56, 820. 2007.

ISOGAI, A., USUDA, M., KATO, T., URYU, T., ATALLA, R., Solid-state CP/MAS carbon-13 NMR study of cellulose polymorphs, **Macromolecules**, 22, 3168. 1989.

ISOGAI, T., SAITO, T., IOGAI, A. (2010). TEMPO Electromediated Oxidation of Some Polysaccharides Including Regenerated Cellulose Fiber. **Biomacromolecules**, 11(6), 1593–1599.

JANDT, K. D. Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials. **Materials Science and Engineering R.: Reports**, Lausanne, v. 21, p. 221-295, 1998.

JORFI M, FOSTER EJ. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**. 2015; 132:41719/1-19

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, v. 34, p. 197, 2000.

KAJANTO I.; KOSONEN M. The potential use of micro and nanofibrillated cellulose as a reinforcing element in paper and board based packaging. In: **Tappi International Conference on Renewable Materials**. 5–7 June, 2012. Montreal.

KHALIL, H.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review. **Carbohydrate Polymers**. 2012, 87 (2), 963–979.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS. M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

KLEMM, D.; PHIPIPP, B.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**: fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VCH, v. 1, 1998.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie.**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

LAVOINE N, DESLOGES I, DUFRESNE A, BRAS J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers.** 90:735-64. 2012.

LENGOWSKI E. C., BONFATTI JUNIOR, E. A. Incorporação de amido anfótero e nanocelulose no papel. In: Anais da I Semana de Aperfeiçoamento em Engenharia Florestal da UFPR. I SEAFLOOR. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2017.

LINDHORST, T. Essentials of carbohydrate chemistry and biochemistry (3rd ed.), **Wiley-VCH**, Weinheim, Germany, 2007.

LUU, W. T., BOUSFIELD, D. W., KETTLE, J. (2011). “Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing,” in: PaperCon Conference, Covington, USA, pp.1152-1163.

MARIANO M, EI KISSI N, DUFRESEN A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.** 2014; 52:791-806.

MARIANO, M., EL KISSI, N., DUFRESNE A., Cellulose nanomaterials: size and surface influence on the thermal and rheological behavior, **Polímeros.** (2018)

MENEZES, A., PASQUINI, D., CURVELO, A., GANDINI, A. (2007). Novel Thermoplastic Materials Based on the Outer-Shell Oxypropylation of Corn Starch Granules. **Biomacromolecules**, 8(7), 2047–2050.

MENEZES, A. J. de (2007). “Preparação e Caracterização de Sistema Bifásico Mono- componente (SBM) a partir da Reação de Oxipropilação de Fibras Celulósicas e Amido.” Tese de Doutorado. USP-São Carlos, 144p.

MILANEZ, D. H., AMARAL, R. M. FARIA, L. I. L. de, GREGOLIN, J. A. R. Technological indicators of nanocellulose advances obtained from data and text mining applied to patent documents. **Materials Research**, 17(6), 1513–1522. 2014.

MISSOUM K, BELGACEM M., BRAS J (2013) Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. **Materials** 6:1745–1766

MISSOUM K, BELGACEM M., BARNES, J.-P., BROCHIER-SALON, M.-C., BRAS, J. (2012). Nanofibrillated cellulose surface grafting in ionic liquid. **Soft Matter**, 8(32), 8338.

MOON, R., MARTINE, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposite, **Chemical Society Review** (2011), 40, 3941.

NAIR S. S., ZHU J. Y., DENG Y., RAGAUSKAS A. J., Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. **Journal of Nanoparticle Research**. 2014.

NECHYPORCHUK O, PIGNON F, BELGACEM M. Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process, **Journal of Materials Science**. 2015; 50:531-41.

NEVES, B., VILELA, J., ANDRADE, M. (1998). Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, 44(290), 212-219.

O'SULLIVAN, A. C. **Cellulose**, 4(3), 173–207. 1997.

OKSMAN K, AITOMÄKI Y, MATHEW AP, SIQUEIRA G, ZHOU Q, BUTYLINA S,.Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. 2016; 83:2-18.

PAVIER, C.; GANDINI, A. Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction. **Industrial Crops and Products**, v. 12, n. 1, p. 1-8, 2000.

PAVIER, C.; GANDINI, A. Oxypropylation of sugar beet pulp. 2. Separation of the grafted pulp from the propylene oxide homopolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 1, p. 13-17, 2000.

PAVIER, C.; GANDINI, A. Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp - I. Kinetic study in solution. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 8, p. 1653-1658, 2000.

PADINJAKKARA, A., THANKAPPAN, A., SOUZA, JR., F. G., THOMAS. S., **Biopolymers and Biomaterials**. Sabu. 25. 2017

POPESCU, M., POPESCU, C., LISA, G. SAKATA, Z. (2011) Evaluation of Morphological and Chemical Aspects of Different Wood Species by Spectroscopy and Thermal Methods. **Journal of Molecular Structure**, 988, 65-72.

REDONDO, S.; GONÇALVES, M.; YOSHIDA, I., Eucalyptus Kraft pulp fibers as an alternative reinforcement of silicone composites. II. Thermal, morphological, and mechanical properties of the composites. **Journal of Applied Polymer Science**. 89 (14), 3739–3746, 2003.

ROL, F.; BELGACEM, M.; GANDINI, A.; BRAS, J., Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils, **Progress in Polymer Science**. Sci. 2018.

RUEDA. L., D'ARLAS, F., ZHOU, Q., BERGLUND, L., CORCUERA, M. Mondragon, I., Eceiza, A., Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane, **Composites Science and Technology**, 71, 1953, 2011.

SADASIVUNI KK, SAHA P, ADHIKARI J, DESHMUKH K, AHAMED MB, CABIBIHAN J-J. Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review. **Polymer Composites**.1–28, 2019.

SAVASTANO JR. H. “Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo.” Universidade politécnica de São Paulo, departamento de engenharia civil, dissertação (livre docência), São Paulo, 2000.

SCAFI, S.H.F. “Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo” 196 p. Tese de Doutorado em Química – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**,v.82, p. 39-45, 2010.

SILVA, M.C., SILVA, G.G., 2005. A new composite from cellulose industrial waste and elastomeric polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**. 98, 336–340.

SIRÓ, I. PLACKETT, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose** 17, 459–494.

SKOOG, D. A et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Madrid: Thomson-Paraninfo, 2005.

SHAK. K. P. Y., PANG, Y. L., MAH, S. K. Nanocellulose: Recent advances and its prospects in environmental remediation. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 9, 2479–2498. 2018.

SHARMA, A., THAKUR, M., BHATTACHARYA, M., MANDAL, T., GOSWAMI, S. Commercial Application of Cellulose Nano-composites - A review. **Biotechnology Reports**. 2019

SPATARI, S., ZHANG, Y., MACLEAN, H.L., Life cycle assesement of switchgrass-and corn stover-derived ethanol-fueled automobiles. **Environmental Science & Technology**. 39, 9750–9758, 2005

SOARES, B. I. (2011). “Valorização de subprodutos industriais por oxipropilação.” Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro, 97p.

SOLOMONS, T. W.; CRAIG, B. F. **Organic chemistry**. New York: John Wiley, 2000. 1258 p.

SZYMANSKA-CHARGOT, M., CIESLA, J., CHYLINSKA, M., Effect of ultrasonication on physicochemical properties of apple based nanocellulose-calcium carbonate composites. **Cellulose** 25, 4603–4621, 2018.

SHEAYLY, S. B., REGISTER, K. M. Marine Debris & Plastics: Environmental Concerns, Sources, Impacts and Solutions. **Journal of Polymers and the Environment**, 15(4), 301–305, 2007.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A., Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites, **Biomacromolecules**, 10, 425, 2009.

SIQUEIRA, G., MATHEW, A., OKSMAN, K., Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol-gel process to facilitate dispersion, **Composites Science and Technology** 71, 1886, 2011.

SIMON, J., MULLER, H.P., KOCH, R., MULLER, V., 1998. Thermoplastic and biodegradable polymer of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**. Stab. 59, 107–115

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. 1316p.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK J.; A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, 18(4), 1097–1111, 2011.

SOARES, B. I. G. “Valorização de subprodutos industriais por oxipropilação. Dissertação de mestrado em Engenharia Química.” Departamento de Química. Universidade de Aveiro, 2011.

STURCOVA, A., DAVIES, J. R., EICHHORN, S. J., Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers, **Biomacromolecules**, 6, 1055, 2005.

TAIPALE, T., ÖSTERBERG, M., NYKÄNEN, A., RUOKOLAINEN, J., LAINE, J., Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. **Cellulose**. 2010; 17:1005-20.

TAIPINA, M. O. “Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.

THYGENSEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, B. A.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 563-576, 2005.

THOMPSON, M. (Ed.) CHNS Elemental Analysers. AMC Technical Briefs The Royal Society of Chemistry, p. **AMC Technical Briefs** ed. 2008.

TSHIKOVHI, A., MISHRA, S., MISHRA, A. (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**.

TURBAK, A. F., SNYDER, F., SANDBERG, K. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science**. 1983; 37:815-27.

VARJONEN, S., LAAKSONEN, P., PAANANEN, A., VALO, H., HÄHL, H., LAAKSONEN T., LINDER, M., Self-assembly of cellulose nanofibrils by genetically engineered fusion proteins. **Soft Matter** 7, 2402, 2011.

VELAZQUEZ-MORALES, P. Le NEST, J.-F., GANDINI, A. Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether networks. **Electrochimica Acta** v. 43, 1275, 1998.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307-344, 2009.

WUESTENBERG, T. Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications, Wiley, 2014, 552p.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D., ZHENG, C., Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis, **Fuel**, 86, 1781, 2007.

YOUSSEF, H., LUCIAN, A., ORLAND, R., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, **Chemical Reviews**, 110, 3479. 2010.

ZIMMERMANN, T., PÖHLER, E., GEIGER T., Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. **Advanced Engineering Materials**. 2004; 6:754-61.

APÊNDICE

Figura 49: Difratoograma para a polpa de celulose.

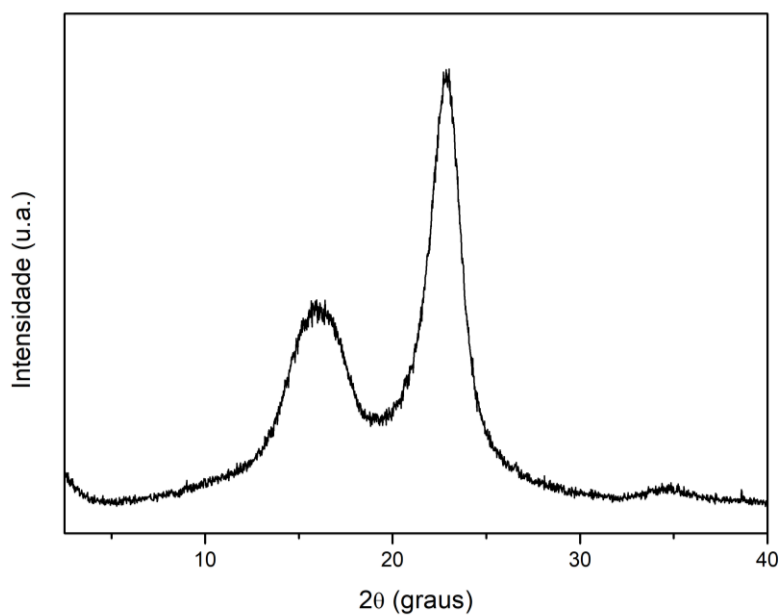


Figura 50: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:0,3.

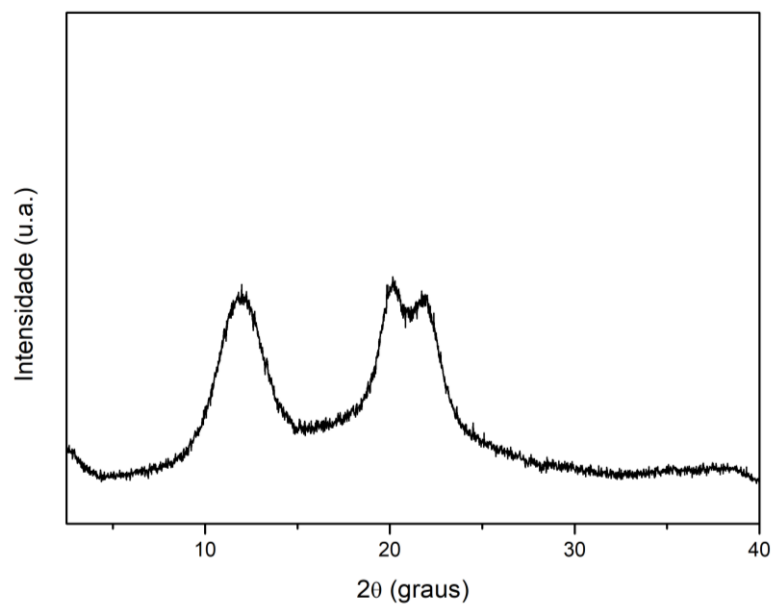


Figura 51: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:0,5.

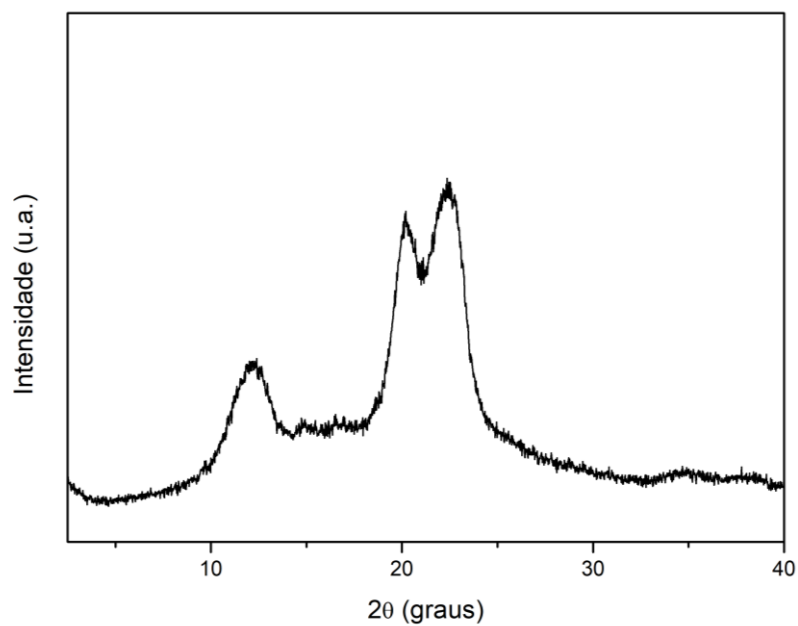


Figura 52: Difratoograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:0,8.

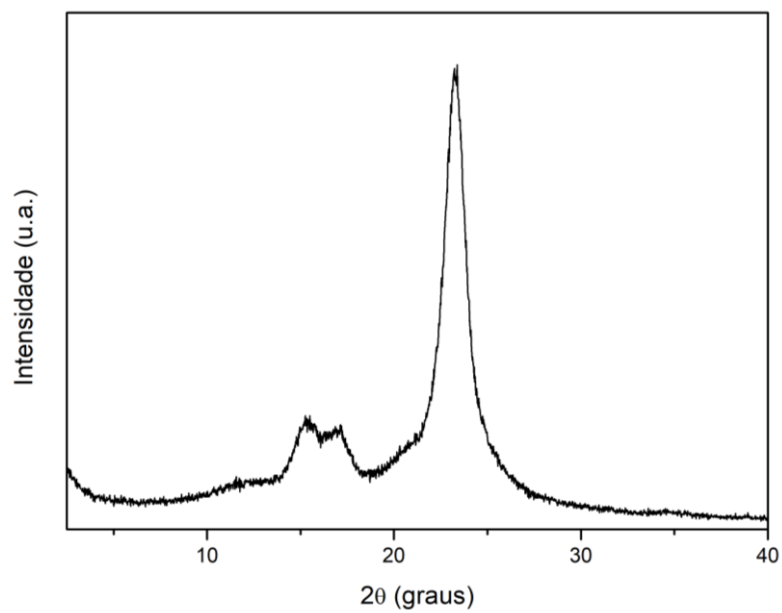


Figura 53: Difratograma para a nanocelulose funcionalizada razão molar 1:1.

