

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

FELIPE TULLIO BREDÁ

INFLUÊNCIA MORFOLÓGICA NAS PROPRIEDADES DA CELULOSE
NANOCRISTALINA HIDROLISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO E CLORETO DE
FERRO E SEU USO COMO MATRIZ DE HIDROGEL

PONTA GROSSA
2024

FELIPE TULLIO BREDÁ

INFLUÊNCIA MORFOLÓGICA NAS PROPRIEDADES DA CELULOSE
NANOCRISTALINA HIDROLISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO E CLORETO DE
FERRO E SEU USO COMO MATRIZ DE HIDROGEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.

PONTA GROSSA
2024

Breda, Felipe Tullio

B831 Influência morfológica nas propriedades da celulose nanocristalina
hidrolisada com ácido sulfúrico e cloreto de ferro e seu uso como matriz de
hidrogel / Felipe Tullio Breda. Ponta Grossa, 2024.
87 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.

1. Biotecnologia. 2. Celulose nanocristalina. 3. Hidrogel. 4. Hidrólise ácida.
5. Ultrassom. I. Pinheiro, Luís Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

FELIPE TULLIO BREDÁ

INFLUÊNCIA MORFOLÓGICA NAS PROPRIEDADES DA CELULOSE
NANOCRISTALINA HIDROLISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO E CLORETO
DE FERRO E SEU USO COMO MATRIZ DE HIDROGEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Ponta Grossa, 06 de dezembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 LUIS ANTONIO PINHEIRO
Data: 24/03/2025 09:41:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro (Orientador)
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 MARCO AURELIO DA SILVA CARVALHO FILHO
Data: 18/03/2025 15:24:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marco Aurelio da Silva Carvalho Filho
Doutor em Química
UNINTER – Centro Universitário Internacional

Documento assinado digitalmente
 JAREM RAUL GARCIA
Data: 18/03/2025 17:26:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
Doutor em Físico-Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder o dom da vida, a sabedoria e a dedicação necessárias para conseguir realizar este projeto.

Ao Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro, pela orientação e confiança em mim, no meu trabalho e no desenvolvimento e realização deste projeto de mestrado.

A minha mãe e ao meu pai, pela paciência, apoio e incentivo durante todo o tempo de duração do mestrado.

Aos meus amigos, por me ajudarem seja com um conselho, uma conversa despretensiosa ou alguma contribuição extremamente valiosa para a execução do projeto.

Ao meu “cãopanheiro” Simba, por sempre ficar ao meu lado (ou por cima dos meus pés, na maioria das vezes), me fazendo companhia e me dando apoio.

Ao departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, por disponibilizar o uso de seus laboratórios, equipamentos e materiais para a realização das atividades necessárias.

A InorFTIVE Reciclagem Tecnológica, por emprestar equipamentos, materiais e seus laboratórios para uso durante a etapa final deste trabalho.

A todos os técnicos do C-Labmu pela disponibilidade e auxílio na realização das caracterizações experimentais necessárias.

A CAPES, pelo auxílio concedido na forma de bolsa de mestrado.

Finalmente, a todos que, de maneira direta ou indireta, tiveram alguma contribuição ao se tratar da realização do trabalho aqui apresentado.

RESUMO

A celulose, por se tratar de um dos biopolímeros de maior abundância no nosso planeta, tem sua exploração e estudo em uma crescente nos últimos anos, especialmente quando se trata da obtenção de nanocelulose, um processo sustentável que obtém um material não nocivo para meio ambiente e que pode ser utilizado como reforço (ou até mesmo como matriz) visando a melhoria de propriedades de um material compósito específico.

Este processo envolve, dentre outras possibilidades, a hidrólise ácida, a qual pode ser realizada utilizando-se diferentes reagentes químicos (como o ácido sulfúrico ou sais inorgânicos [ácidos de Lewis]), de modo que esta mudança afeta diretamente a morfologia da nanocelulose obtida, assim como suas propriedades físico-químicas.

A nanocelulose, ainda, tem sido estudada como uma opção de menor toxicidade para obtenção de matriz de hidrogéis, os quais são estruturas poliméricas tridimensionais com elevadas propriedades de armazenamento de líquidos, podendo assim ter aplicações, principalmente, nas indústrias de biotecnologia e medicina.

Ao aliar a nanocelulose com agentes de reticulação e ultrassom, obtém-se uma matriz tridimensional, hidrogel, capaz de inchar e armazenar dentro de si diferentes líquidos, cuja esta capacidade (conhecida como Grau de Intumescimento) se mostra diretamente proporcional à intensidade da hidrólise empregada. O G.I. é diretamente proporcional às propriedades da matriz celulósica, sendo consideravelmente alto quando se trata da celulose microcristalina. Ao hidrolisar a celulose, este grau diminui consideravelmente, devido à natureza ácida dos ataques; porém, utilizar cloreto de ferro melhora o G.I. bastante, podendo este chegar a valores por volta da metade daquele da celulose microcristalina, possibilitando diversas aplicações diferentes.

Palavras-Chave: biotecnologia; celulose nanocristalina; hidrogel; hidrólise ácida; ultrassom.

ABSTRACT

Cellulose, when it comes to being one of the most abundant biopolymers on our planet, is being explored and studied a lot more the past few years, specially to obtain nanocellulose, a sustainable process that makes a non-harmful material for the environment, which can be used as a reinforcement/load (or even as a matrix), when it comes to inducing better properties on a certain material.

This process involves, among other possibilities, acid hydrolysis, which can be done using different chemical reagents (such as sulfuric acid or inorganic salts [Lewis' acids]), knowing that this change directly affects the morphology of the obtained nanocellulose, as well as their physicochemical properties.

Nanocellulose has also been studied as a lower toxicity option to obtain hydrogel matrixes, which are tridimensional polymeric structures with high capacity to store loads of different liquids, being able to be applied in different industries, such as biotechnology and medicine.

By combining nanocellulose with crosslinking agents and ultrasonication, a three-dimensional matrix, the hydrogel, is obtained, capable of swelling and storing different liquids within itself. This capacity (known as Swelling Index) is directly proportional to the intensity of the hydrolysis applied. The S.I. is directly related to the properties of the cellulosic matrix, being considerably high in the case of microcrystalline cellulose. However, when cellulose undergoes hydrolysis, this index decreases significantly, due to the acidic nature of the attacks. Nevertheless, the use of iron chloride greatly improves de S.I., potentially reaching values around half of those of microcrystalline cellulose, enabling various applications.

Keywords: acid hydrolysis; biotechnology; cellulose nanocrystals; hydrogel; ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura celulósica.....	15
Figura 2: Ilustração esquemática, partindo da celulose natural até a obtenção da nanocelulose.	16
Figura 3: Estrutura celulósica, antes e depois de ser atacada com H ₂ SO ₄	17
Figura 4: Diferentes açúcares encontrados na hemicelulose.	18
Figura 5: Ligações principais existentes entre as unidades básicas constituintes da lignina.	19
Figura 6: Esquema ilustrativo dos três componentes majoritários da biomassa lignocelulósica: celulose, hemicelulose e lignina.	21
Figura 7: Rotas de pré-tratamento e processamento da biomassa lignocelulósica...	22
Figura 8: Microscopias Eletrônicas de Varredura para a) celulose nanocristalina, b) celulose nanofibrilada e c) nanocelulose bacteriana.	23
Figura 9: Hidrólise seletiva, atacando as regiões amorfas presentes na estrutura celulósica.....	29
Figura 10: Moléculas de SO ₄ ligadas quimicamente à nanocelulose.	30
Figura 11: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa entre fibras naturais, celulose e nanocelulose.	31
Figura 12: Esquema reativo da hidrólise ácida à base de ácidos de Lewis.	33
Figura 13: Microscopias Eletrônicas de Transmissão para nanocelulose produto de a) hidrólise por ácido sulfúrico e b) hidrólise por ácido de Lewis.	34
Figura 14: Microscopia Eletrônica de Varredura referente ao hidrogel CAX (celulose/arabinoxilano).....	36
Figura 15: Desenho esquemático apresentando a obtenção de um hidrogel através da ultrassonificação de celulose.	39
Figura 16: Ácido cítrico atuando na reticulação da celulose.	42
Figura 17: Fluxograma de atividades a serem desenvolvidas.....	44
Figura 18: Distribuição de Tamanho de Partícula da CMC (Amostra 0).....	54
Figura 19: Potencial Zeta da CMC (Amostra 0).....	55
Figura 20: Valores de Potencial Zeta obtidos para cada uma das amostras hidrolisadas.	57
Figura 21: a) a CMC (Amostra 0), no aumento de 20kx; b) CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4) no aumento de 53kx; c) CNC – FeCl ₃ (Amostra 18), no aumento de 22kx...	58

Figura 22: Difractogramas de raios X da CMC (Amostra 0), da CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4) e da CNC – FeCl ₃ (Amostra 18).	59
Figura 23: Gráficos FTIR para a CMC (Amostra 0), a CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl ₃ (Amostra 18).	61
Figura 24: Curvas de TGA para a CMC (Amostra 0), a CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl ₃ (Amostra 18).	63
Figura 25: Curvas de DTG para a CMC (Amostra 0), a CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl ₃ (Amostra 18).	64
Figura 26: Intervalo de Regime Viscoelástico para a CMC (Amostra 0).	65
Figura 27: Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') para a CMC (Amostra 0).	66
Figura 28: Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') para a CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4).	68
Figura 29: Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') para a CNC – FeCl ₃ (Amostra 18).	69
Figura 30: a) Módulo de Armazenamento (G') e b) Módulo de Perda (G'') para a CMC (Amostra 0), a CNC – H ₂ SO ₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl ₃ (Amostra 18). ..	71
Figura 31: a) Hidrogel CMC pós banho ultrassônico de 30 minutos e b) hidrogel CMC sem banho ultrassônico.	72
Figura 32: Hidrogéis: CMC, A (100A.S.), B (75A.S./25C.F.), C (50A.S./50C.F.), D (25A.S./75C.F.) e E (100C.F.), devidamente preparados de acordo com suas respectivas formulações.	74
Figura 33: Análise gráfica comparativa do Grau de Intumescimento (médio, em %) dos diferentes hidrogéis.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de biomassa e suas diferentes composições químicas.	20
Tabela 2: Família de materiais nanocelulósicos.	25
Tabela 3: Parâmetros experimentais para hidrólise ácida, por Ditzel (2016).	44
Tabela 4: Parâmetros otimizados para hidrólise à base de cloreto de ferro III, por Kishimoto (2018).	45
Tabela 5: Relação entre molaridade e massa, em gramas, de H_2SO_4 e FeCl_3	46
Tabela 6: Porcentagem de CMC, CNC – H_2SO_4 e CNC – FeCl_3 utilizadas na fabricação dos diferentes hidrogéis.	48
Tabela 7: Diferentes parâmetros de hidrólise ácida (com apenas H_2SO_4 e com H_2SO_4 + FeCl_3) empregados nas análises experimentais.	53
Tabela 8: Valores de Tamanho de Partícula (médio) obtidos para cada uma das amostras hidrolisadas.	56
Tabela 9: Valores de picos de FTIR, em cm^{-1} , para a CMC (Amostra 0), a CNC – H_2SO_4 (Amostra 4) e a CNC – FeCl_3 (Amostra 18).	61
Tabela 10: Valores de T_{onset} , $T_{\text{máx}}$ e T_{offset} para a CMC (Amostra 0), a CNC – H_2SO_4 (Amostra 4) e a CNC – FeCl_3 (Amostra 18).	63
Tabela 11: Primeiros hidrogéis: análise do Grau de Intumescimento.	73
Tabela 12: Medidas de massa e Grau de Intumescimento dos Hidrogéis: CMC, A, B, C, D, e E.	75
Tabela 13: Análise comparativa de propriedades entre amostras dos diferentes hidrogéis.	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACES

A.C.	cido Cítrico
H ₂ SO ₄	cido Sulfúrico
PVA	lcool poli(vinílico) (Poli(vynil) Alcohol)
TGA	Análise Termogravimétrica
CMC	Celulose Microcristalina (Microcrystalline Cellulose)
CNC	Celulose Nanocristalina (Cellulose Nanocrystals)
CNF	Celulose Nanofibrilada (Cellulose Nanofibers)
FeCl ₃	Cloreto de Ferro III
DRX	Difraco de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G.I.	Grau de Intumescimento
DP	Grau de Polimerizao (Polimerization Degree)
MET	Microscopia Eletrnica de Transmisso
MEV-FEG	Microscopia Eletrnica de Varredura com Emisso de Campo de Elétrons
BNC	Nanocelulose Bacteriana (Bacterial Nanocellulose)
LODP	Subnível do Grau de Polimerizao (Level-off Degree Polimerization)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 CELULOSE	15
3.2 HEMICELULOSE	18
3.3 LIGNINA	19
3.4 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	20
3.5 NANOCELULOSE	22
3.6 PRÉ-TRATAMENTOS: POLPAÇÃO ORGANOSOLV E BRANQUEAMENTO	26
3.7 HIDRÓLISE ÁCIDA	28
3.8 HIDRÓLISE À BASE DE ÁCIDOS DE LEWIS	32
3.9 HIDROGEL	35
3.10 HIDROGEL CONTENDO NANOCELULOSE	37
3.11 RETICULAÇÃO	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAIS	43
4.2 MÉTODOS	43
4.2.1 Hidrólise Ácida	44
4.2.2 Centrifugação	47
4.2.3 Diálise	47
4.2.4 Ultrassom	48
4.3 CARACTERIZAÇÕES	49
4.3.1 Preparo das amostras	49
4.3.2 Potencial Zeta e Tamanho de Partícula	49
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49

4.3.4 Difração de Raios X (DRX)	50
4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
4.3.7 Comportamento Reológico	51
4.3.8 Grau de Intumescimento.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 CARACTERIZAÇÕES DA CELULOSE MICROCRISTALINA (CMC) E DAS CELULOSES NANOCRISTALINAS (CNC – H ₂ SO ₄ E CNC – FeCl ₃).....	53
5.1.1 Definição dos Parâmetros Ótimos de Hidrólise	53
5.1.1.1 Tamanho de Partícula e Potencial Zeta.....	54
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	57
5.1.3 Difração de Raios X (DRX)	59
5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	60
5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
5.1.6 Comportamento Reológico	65
5.2 TRATAMENTO VIA ULTRASSOM PARA OBTENÇÃO DE HIDROGEL E CARACTERIZAÇÕES ADEQUADAS	72
6 CONCLUSÕES.....	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

O estudo da celulose, assim como da nanocelulose, tem aumentado nos últimos anos, uma vez que este é um biopolímero de elevada resistência mecânica o qual pode proporcionar um aumento significativo nas propriedades de outros materiais, os quais podem ou não ser de natureza polimérica (1).

Sendo considerada por muitos um dos biopolímeros mais importantes e mais abundantes do planeta, a celulose pode ser encontrada em diversas fontes lignocelulósicas, como, por exemplo: algodão, soja, madeira, milho, entre vários outros. Adicionalmente, sua estrutura de fibras naturais pode ser utilizada para produzir partículas nanométricas, utilizando-se de processos mecânicos, ou também químicos, para efetuar a quebra e rearranjo das ligações químicas presentes nestas fibras (2-4).

Quando se trata de processos químicos, um dos mais utilizados é a hidrólise ácida. Neste procedimento, as propriedades da celulose nanocristalina (CNC) obtida são diretamente influenciadas pelas condições da hidrólise; por exemplo, um maior tempo de reação proporciona menores nanocristais; além disso, o uso de diferentes ácidos afeta as propriedades da suspensão obtida (por exemplo, o uso de ácido sulfúrico resulta em uma partícula de nanocelulose com morfologia de agulhas (*whiskers*), enquanto o uso de ácidos de Lewis, como o cloreto de ferro, resulta numa morfologia esférica para as partículas). O tamanho do nanocristal, suas dimensões e sua forma são também propriedades determinadas pela natureza da fonte celulósica utilizada (2-5).

Tanto a CNC quanto a CNF (celulose nanofibrilada) podem ser aplicadas de diversas maneiras devido à sua elevada versatilidade, como por exemplo: revestimentos, aplicações biomédicas, indústria energética e, especialmente, indústria química. Tanto as propriedades químicas quanto as físicas da nanocelulose possibilitam o seu uso em diversas matrizes hidrofílicas e hidrofóbicas, além de materiais híbridos, como aerogéis e hidrogéis (6-7).

A grande gama de métodos de processamento para a preparação de hidrogéis a base de nanocelulose é um ponto positivo e adiciona ao grande interesse e diferentes aplicações deste material. A preparação deste hidrogel ocorre a partir da adição da nanocelulose, seja ela CNC ou CNF, à uma solução polimérica previamente

preparada, visando obter uma estrutura de ligações cruzadas entre a matriz polimérica e a nanocelulose (7).

Um hidrogel também pode ser obtido exclusivamente à base de nanocelulose, a qual pode ser nanocristalina, nanofibrilada ou até mesmo bacteriana (BNC). Quando se parte da celulose nanocristalina, o hidrogel pode ser produzido através do uso de ultrassom. Neste, a celulose é colocada em solução com água ultra purificada e recebe o tratamento de ultrassom por um determinado espaço de tempo, podendo ou não ser utilizado de carga ácida para modificar a morfologia da nanocelulose e, conseqüentemente, do hidrogel obtido (8).

Hidrogéis são materiais constituídos por redes poliméricas tridimensionais, densamente reticuladas, as quais apresentam algumas frações com caráter hidrofílico e outras com caráter hidrofóbico, devidamente proporcionais entre si. Os métodos de polimerização adotados, a natureza dos agentes reticuladores e a presença de grupos funcionais na estrutura do hidrogel são parâmetros importantes para o controle da capacidade de inchamento deste material (9).

Devido à algumas certas vantagens, dentre as quais podemos enumerar a capacidade de inchamento dos hidrogéis, sua biocompatibilidade e isenção de toxicidade, hidrogéis são utilizados em um amplo número de aplicações, não somente na indústria farmacêutica, como também na indústria médica, de agricultura e sanitária, onde as suas características de adsorção e retenção são essenciais. É importante destacar, porém, que a biocompatibilidade destes materiais está diretamente ligada à sua composição; quando se originam de polímeros sintéticos, os hidrogéis apresentam um certo grau de toxicidade ao ser humano e à natureza. Este problema, porém, pode ser facilmente solucionado com a adição da nanocelulose (ao ser utilizada como reforço, diminui consideravelmente essa toxicidade) ou até mesmo o seu emprego como matriz do material propriamente dita (9-10).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter hidrogel à base de celulose nanocristalina (CNC) e avaliar a influência de diferentes métodos de processamento da celulose na morfologia e nas propriedades do hidrogel final. Para isso, a CNC será obtida a partir de processos de hidrólise, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou cloreto de ferro III (FeCl_3).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

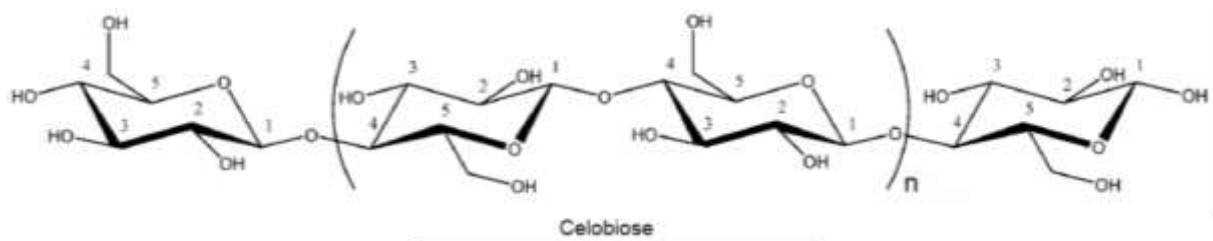
- Variar os mecanismos de ataque ácido (hidrólise ácida com H_2SO_4 e hidrólise à base de FeCl_3) utilizados para quebrar a estrutura celulósica;
- Analisar as mudanças de parâmetros (tamanho de partícula, estabilidade em solução, morfologia, estabilidade térmica e estrutura química) acarretadas por esta variação;
- Ultrassonificar cada uma das soluções hidrolisadas para obter diferentes hidrogéis;
- Analisar a estrutura e propriedades de cada hidrogel obtido;
- Comparar e correlacionar a variação dos ataques ácidos à celulose com possíveis mudanças evidenciadas nos diferentes hidrogéis.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CELULOSE

A Figura 1 representa a estrutura molecular da celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, cuja unidade de repetição é conhecida como celobiose. As ligações presentes na cadeia celulósica são responsáveis pela formação da parede celular da fibra vegetal, onde estas cadeias são interligadas devido à presença de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, ocasionando assim a formação de uma fibrila considerada elementar (5-11).

Figura 1: Estrutura celulósica.



Fonte: Adaptado de (11).

Sendo um dos biopolímeros mais importantes e mais abundantes de todo o planeta, a celulose é uma matéria-prima fundamental não somente para aplicações na indústria farmacêutica e óptica, como também para a fabricação de papel. Além disso, o uso de sua biomassa pode ser empregado como fonte de energia (11).

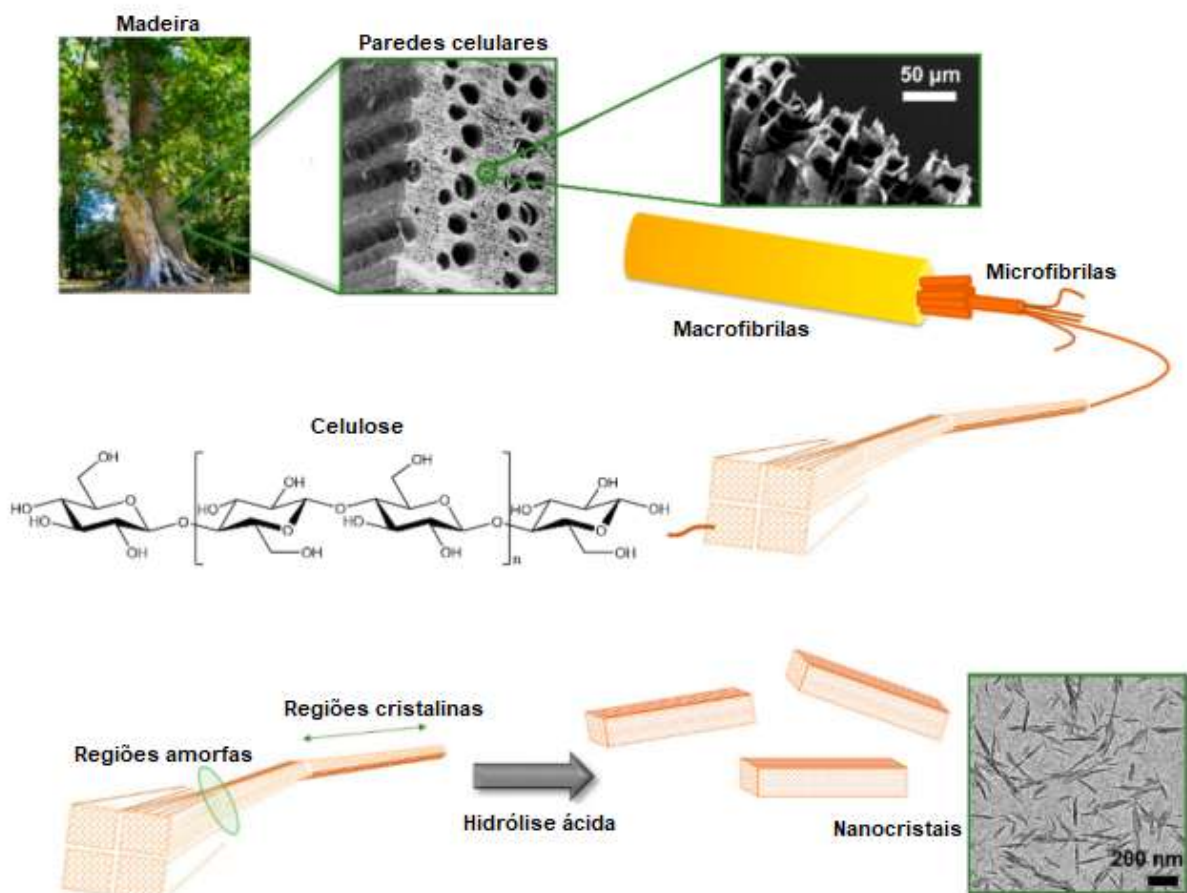
Na natureza, a celulose é um polímero estrutural que confere as suas propriedades mecânicas para plantas em geral. A sua estrutura de fibras proporciona a este biomaterial propriedades únicas como resistência e alta performance mecânica quando comparado a outros materiais similares (12).

A estrutura hierárquica de uma árvore pode ser apresentada partindo-se da escala macrométrica, até se chegar em uma escala nanométrica: uma árvore pode chegar a apresentar até mesmo mais de 100 metros de comprimento; os seus anéis de crescimento apresentam dimensões milimétricas; sua estrutura celular mede por volta de poucas dezenas de micrômetros; a celulose, juntamente da lignina e da hemicelulose, tem suas dimensões por volta de algumas dezenas de nanômetros. A

Figura 2 apresenta uma ilustração esquemática, partindo da celulose existente na parede celular da madeira, na natureza, até sua forma nanoestruturada, obtida após tratamento químico de hidrólise ácida (13-14).

Um dos atributos mais importantes dos materiais celulósicos e lignocelulósicos é a sua habilidade incomum de promover elevada resistência mecânica, ao mesmo tempo que possibilita um grau de flexibilidade para rebater grandes mudanças dimensionais ocasionadas por fenômenos de encolhimento ou inchamento, para o material onde estes biopolímeros estão presentes (12).

Figura 2: Ilustração esquemática, partindo da celulose natural até a obtenção da nanocelulose.

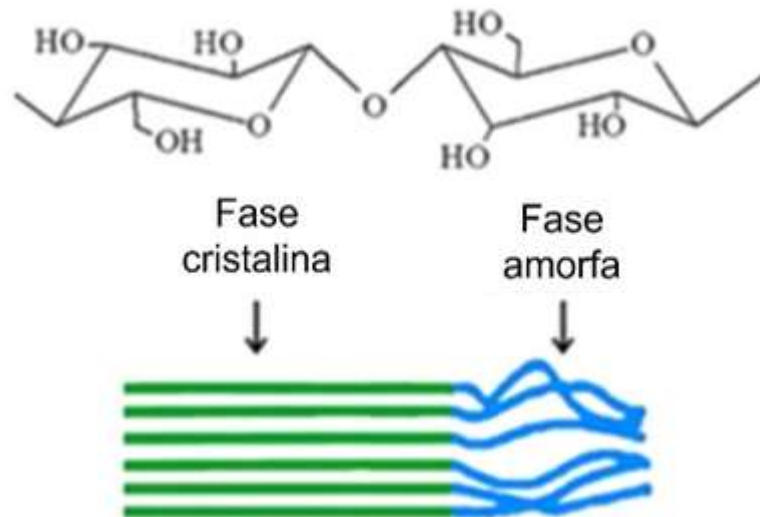


Fonte: Adaptado de (12).

Uma característica de destaque da celulose é o fato de sua estrutura apresentar, simultaneamente, regiões amorfas e regiões cristalinas; onde estas proporcionam proteção à célula vegetal assim como resistência contra agentes

externos que possam vir a causar a degradação da molécula. Por outro lado, isto não é observado naquelas, devido à menor orientação das suas moléculas e maior susceptibilidade à degradação. A seguir é possível observar, na Figura 3, a coexistência das fases cristalina e amorfa na estrutura celulósica (5-15).

Figura 3: Estrutura celulósica, antes e depois de ser atacada com H_2SO_4 .



Fonte: Adaptado de (15).

As regiões de orientação cristalina são criadas e estruturadas com base em ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio (as quais podem ser tanto inter quanto intramoleculares). Por outro lado, as regiões amorfas se estruturam na deficiência destas ligações de hidrogênio. Além disso, vale destacar que os teores das regiões cristalina e amorfa irão variar com base na biomassa celulósica utilizada (16).

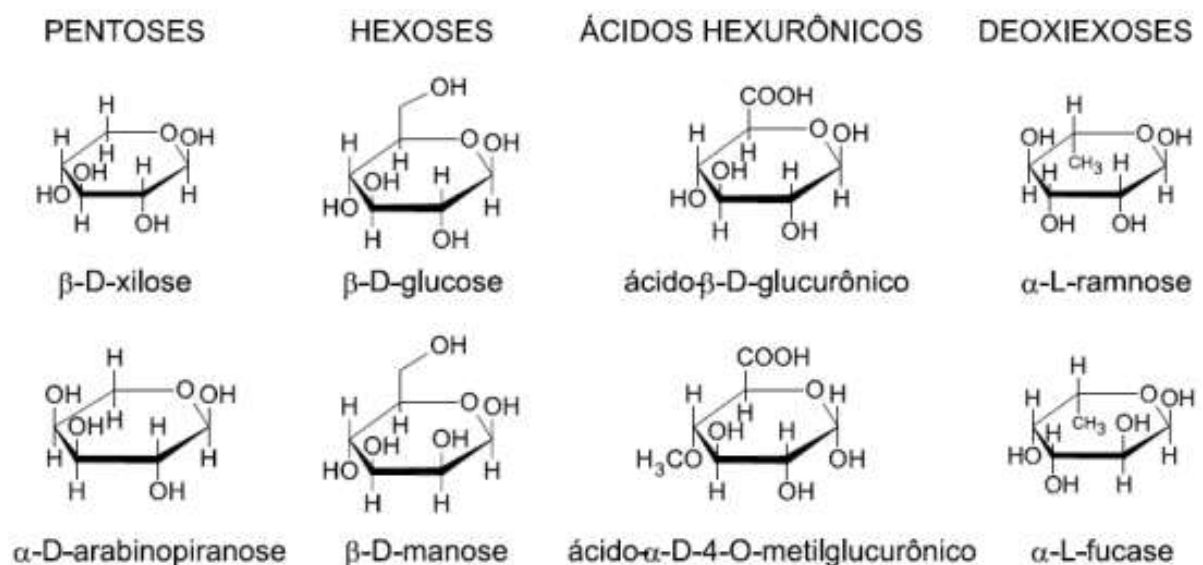
As fibrilas de celulose contêm ambas as regiões acima mencionadas e, dentre as duas, a região amorfa é preferencialmente degradada, visando a liberação de componentes de escala nanométrica, podendo isto ocorrer devido a processos de origem química, mecânica, enzimática, ou, também, combinações entre esses três (13).

3.2 HEMICELULOSE

Polissacarídeos que estão normalmente associados à celulose, estando presentes nas paredes celulares, são denominados de hemicelulose. Este é um componente responsável pela flexibilidade e pela elasticidade apresentada pela célula vegetal, sendo isto devido à existência de interações entre as suas cadeias e as cadeias da celulose e da lignina (5-17).

Estes polissacarídeos são constituídos por diferentes unidades de açúcares, pentoses, hexoses, ácidos urônicos, entre outros grupos. Alguns destes diferentes grupos estão ilustrados na Figura 4. É possível observar que alguns açúcares possuem cinco átomos de carbono, sendo chamados de pentoses; outros, por sua vez, são chamados de hexoses, por apresentarem seis átomos de carbono, dando origem, respectivamente, à polímeros denominados pentosanas e hexosanas (5-18).

Figura 4: Diferentes açúcares encontrados na hemicelulose.



Fonte: Adaptado de (18).

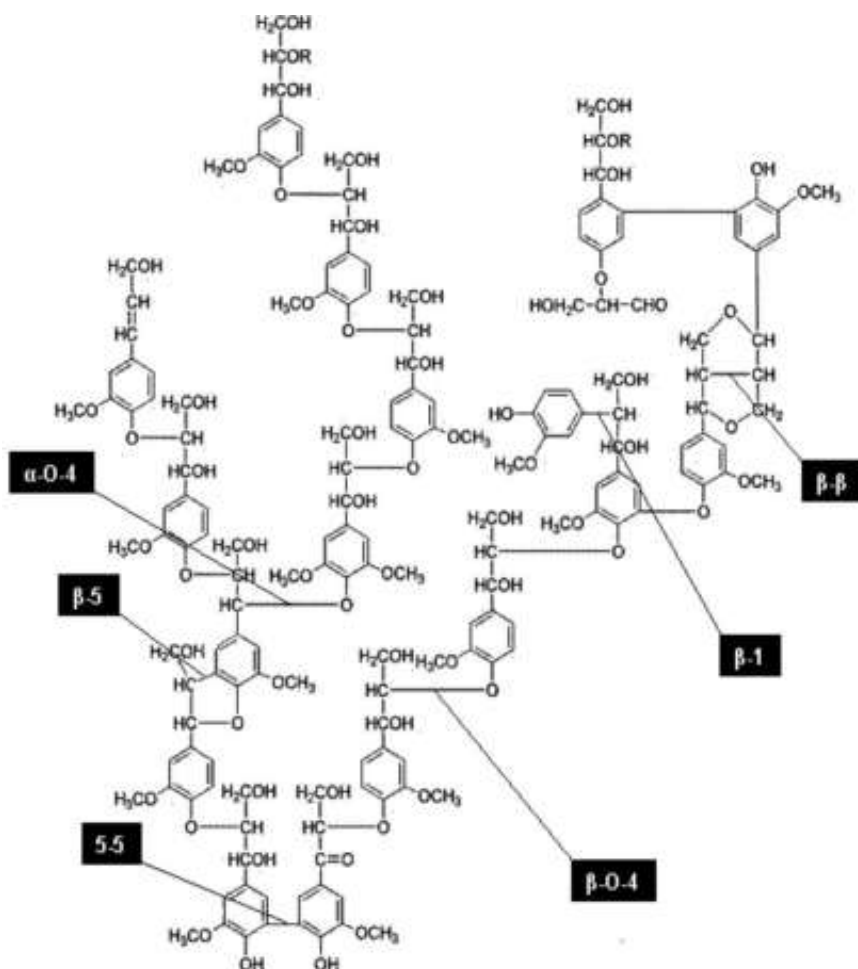
O termo hemicelulose não está diretamente relacionado a um composto químico, mas sim a uma classe de componentes, de caráter polimérico, os quais estão presentes em vegetais fibrosos. Além disso, cada um destes compostos possui propriedades exclusivas e peculiares. Adicionalmente, tanto a proporção quanto o teor

dos diferentes componentes de hemicelulose encontrados nos diferentes tipos de madeira variam não somente de acordo com as espécies, como de árvore para árvore, por exemplo (18).

3.3 LIGNINA

Polímero natural amorfo, o qual está associado à celulose e à hemicelulose na composição das células vegetais, a lignina apresenta uma estrutura tridimensional, altamente ramificada e extremamente complexa, a qual pode ser observada na Figura 5. Entre as unidades de lignina é predominante a presença de ligações do tipo éter. A lignina, uma resina de caráter amorfo, opera como um cimento entre as fibrilas e funciona, ainda, no interior das fibras como um agente enrijecedor delas (11-17).

Figura 5: Ligações principais existentes entre as unidades básicas constituintes da lignina.



Fonte: Adaptado de (17).

3.4 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

É estimado que, ao redor do mundo, há uma produção de $1,3 \times 10^{10}$ toneladas métricas de biomassa lignocelulósica anualmente. A Tabela 1 exemplifica alguns tipos dessa biomassa que podem ser encontrados pelo planeta. A sua disponibilidade fácil e elevada tem se mostrado como um recurso em potencial, uma vez que esta biomassa pode ser transformada, através de processos relativamente baratos, em produtos com bom valor de mercado (19-20).

Tabela 1: Exemplos de biomassa e suas diferentes composições químicas.

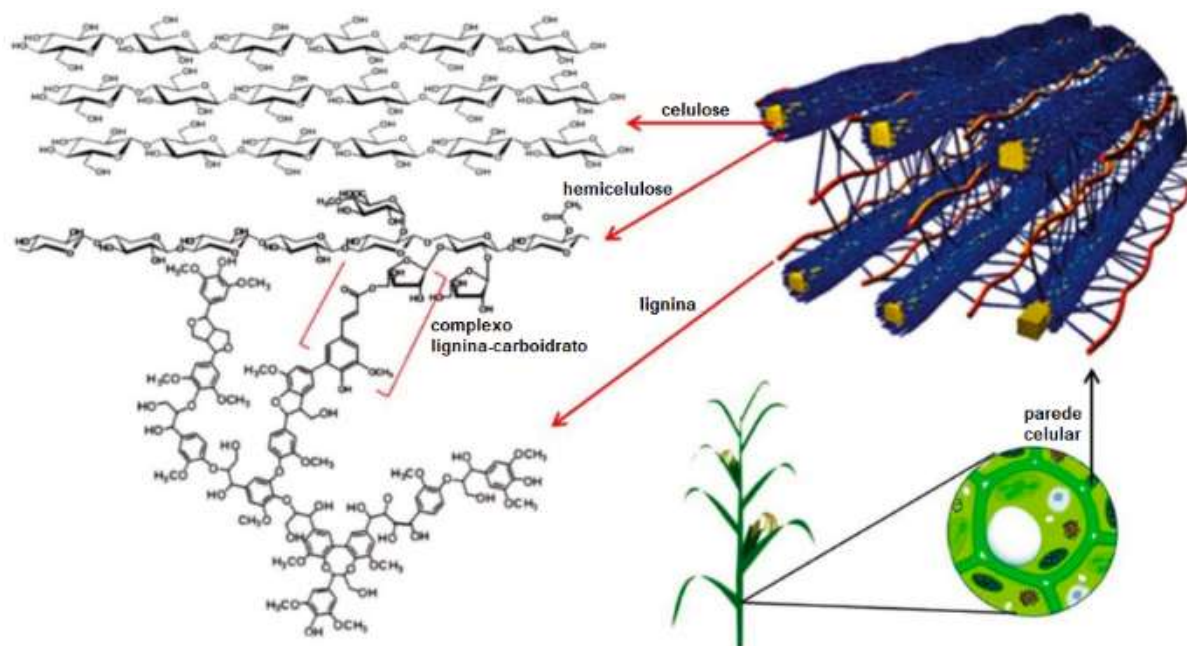
Biomassa	Substrato lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Resíduo agrícola	Espiga de milho	45	35	15
	Palha de trigo	30	50	15
	Palha de cevada	33 – 40	20 – 35	8 – 17
	Palha de milho	39 – 42	22 – 28	18 – 22
	Casca de noz	25 – 30	25 – 30	30 – 40
Resíduo florestal	Madeira dura	40 – 55	24 – 40	18 – 25
	Madeira mole	45 – 50	25 – 30	25 – 35
	Folhas	15 - 20	80 – 85	0
Resíduo industrial	Papel (polpas químicas)	60 – 70	10 – 20	5 – 10
	Compostos orgânicos	8 – 15	0	0

Fonte: Adaptado de (20).

A lignocelulose, presente nessa biomassa, é um carboidrato polimérico de estrutura complexa, que contém polissacarídeos, açúcares e lignina (material extremamente aromático). Por esse motivo, é de extrema importância conhecer e compreender a estrutura química da biomassa em questão, visando a sua desconstrução em componentes diversos. É possível observar, na Figura 6, uma ilustração esquemática da união de seus três biocomponentes (13-19).

Geralmente, para garantir a separação adequada dos três biocomponentes, é necessário o emprego de algum pré-tratamento químico, cujo foco principal é habilitar uma maior susceptibilidade das fibras celulósicas ao ataque em questão. Em alguns casos, porém, esse pré-tratamento pode ser prejudicial, ao produzir componentes indesejáveis como glucose, ácidos, álcoois ou aldeídos (19).

Figura 6: Esquema ilustrativo dos três componentes majoritários da biomassa lignocelulósica: celulose, hemicelulose e lignina.

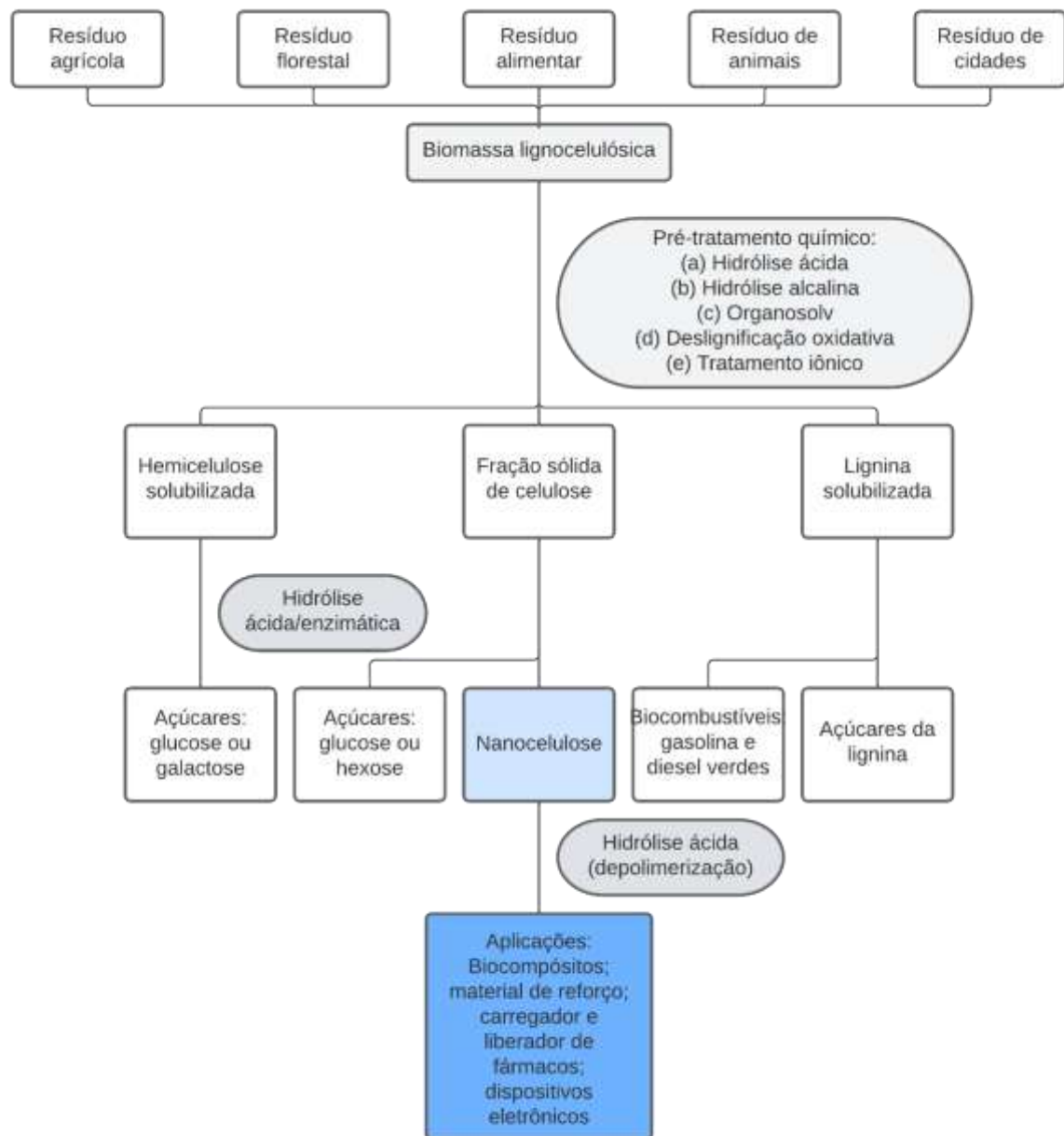


Fonte: Adaptado de (19).

Tratamentos químicos compõem as tecnologias mais populares para realizar o isolamento da nanocelulose. A remoção da lignina presente nessa biomassa é de caráter necessário, uma vez que acarreta o aumento da exposição tanto da celulose quanto da hemicelulose para o processo de solubilização. A presença da hemicelulose, juntamente com a lignina, causa obstruções no acesso à celulose durante os ataques químicos, visto que normalmente a celulose é envolta por hemicelulose (diferentes açúcares, contendo pequenas ramificações laterais). Porém, quando se analisa lado a lado celulose e hemicelulose, é observado que a última é mais facilmente hidrolisada, devido à sua sensibilidade termoquímica, o que facilita a ocorrência da sua degradação (19-21).

Hemicelulose, ao ser degradada, pode vir a produzir coprodutos indesejáveis ao processo (como furfurais, por exemplo). Isso, porém, não afeta a síntese da nanocelulose. Por esse motivo, frequentemente, a intensidade do pré-tratamento escolhido é analisada de modo a garantir não somente um maior índice de separação de lignina e hemicelulose, mas também a integridade da estrutura celulósica, visando a posterior síntese em nanocelulose. A Figura 7 mostra alguns dos pré-tratamentos e algumas rotas de processamento empregadas na obtenção da nanocelulose (19-22).

Figura 7: Rotas de pré-tratamento e processamento da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de (22).

3.5 NANOCELULOSE

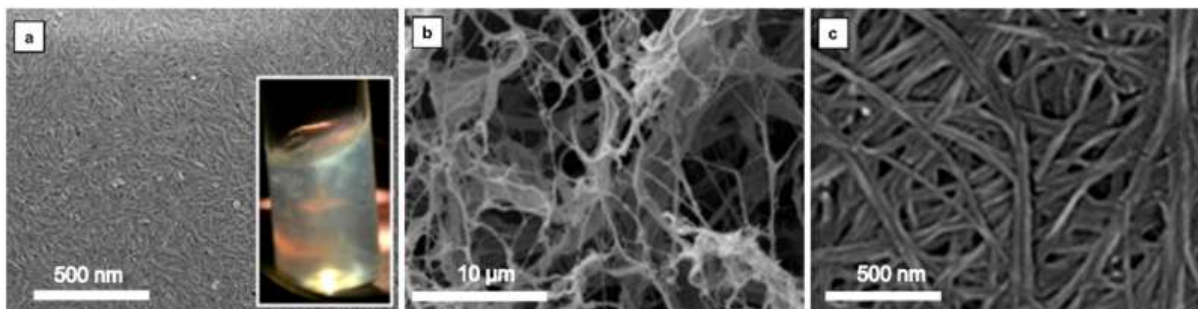
A nanocelulose pode ser obtida através da quebra das cadeias celulósicas até um tamanho nanométrico, ou seja, até uma das dimensões ser menor do que 100 nm. De acordo com o procedimento adotado para efetuar esta quebra, a nanocelulose resultante pode apresentar estrutura de cristais (*whiskers*) ou fibrilas (17).

Nanocelulose é considerada como uma das formas mais valiosas da celulose, sendo caracterizada pela sua elevada área superficial, elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e pelas propriedades reativas existentes na sua superfície (8).

Quando é empregado um procedimento químico, como a hidrólise ácida por exemplo, o resultado é, na maior parte das vezes, a celulose nanocristalina (CNC). Por outro lado, quando é optado por empregar uma rota mecânica ao processo, como a moagem coloidal, a celulose obtida geralmente apresenta uma estrutura nanofibrilada (CNF). De modo semelhante à hidrólise ácida, os parâmetros utilizados na moagem coloidal também influenciam o resultado alcançado. Além destes dois processos, pode-se também empregar um processamento enzimático à celulose, acarretando, assim, em uma nanocelulose de caráter bacteriano (BNC) (6-11).

Na Figura 8 é possível observar três análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo a primeira referente à CNC, a segunda referente à CNF e a terceira referente à BNC (12-13).

Figura 8: Microscopias Eletrônicas de Varredura para a) celulose nanocristalina, b) celulose nanofibrilada e c) nanocelulose bacteriana.



Fonte: Adaptado de (12).

A nanocelulose pode ser classificada dentro destes três subgrupos tendo por base diversos aspectos, dentre os quais podemos citar a sua estrutura, as técnicas de produção/extração aplicadas, a cristalinidade, tamanho das partículas, a morfologia e as fontes celulósicas empregadas (16).

A semelhança entre CNC, CNF e BNC se restringe às suas composições químicas, uma vez que, quando falamos de características físicas, as três apresentam

uma série de diferenças, como, por exemplo, nos tamanhos de suas partículas, na sua cristalinidade e, também, na sua morfologia (23).

Os métodos de obtenção da nanocelulose são determinantes de parâmetros como as dimensões, a estrutura e, principalmente, as propriedades do produto. Tanto a CNC quanto a CNF são produzidas por processos conhecidos como *top-down* (de cima para baixo), enquanto a BNC é produzida por um processo intitulado *bottom-up* (de baixo para cima). No processo *top-down*, a nanocelulose é extraída diretamente da matéria-prima lignocelulósica através da desintegração das fibras de celulose até estas apresentarem dimensões nanométricas. Por outro lado, quando se trata do processo *bottom-up*, a produção de nanocelulose ocorre através da obtenção de açúcares de baixa massa molar oriundos de atividade bacteriana (23-24).

A celulose nanofibrilada (CNF) pode ser colocada em duas diferentes categorias. Uma delas é aquela onde a celulose é retirada de fontes vegetais (como plantas), enquanto a outra é a qual faz uso de fontes bacterianas. A celulose de origem bacteriana tem ganhado mais destaque nos últimos tempos, especialmente nas indústrias de biomedicina e engenharia de tecidos. Esta é, quimicamente falando, idêntica à celulose retirada das plantas, de modo que as variações entre uma e outra se encontram nas suas propriedades físicas e nas estruturas das suas macromoléculas (25).

A nanocelulose bacteriana é sintetizada e secretada por bactérias da família *Gluconoacetobacter xylinus*, geralmente. A BNC é produzida através do cultivo da bactéria durante alguns dias em um meio aquoso, o qual contém fontes de glucose, nitrogênio, carbono e fosfato. As propriedades, assim como a estrutura geral da BNC podem ser reguladas com base em diferentes condições de cultivo, como, por exemplo, o tempo de incubação, a fonte de nutrientes, a família de bactérias utilizada, entre outros (13).

Uma das principais características da BNC é a sua elevada cristalinidade, no intervalo de 70 a 80%. Além disso, ela se destaca por, diferentemente da CNC e da CNF, não estar acompanhada de substâncias como lignina e hemicelulose, tendo assim uma elevada pureza. Além disso, ela também possui uma considerável estabilidade mecânica, até mesmo quando em solução. A biocompatibilidade da BNC é um destaque para seu uso, o qual é promissor na área medicinal, principalmente quando se trata de aplicações externas (como curativos epidérmicos, por exemplo). Além disso, devido à sua composição apresentar uma rede fibrosa dispersa em um

meio aquoso, a BNC poderia vir a ser empregada como substituinte para a cartilagem (26).

A CNF pode agir como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos devido às suas excelentes propriedades, dentre as quais podemos citar a sua considerável área de superfície específica, seu caráter não tóxico, extremamente alto módulo elástico, sua natureza não abrasiva e sua baixa expansão térmica. CNF possui uma gama enorme de aplicações, sendo que algumas de destaque englobam a área medicinal (engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos, cobertura de superfícies e medicina regenerativa, por exemplo) e a fabricação de filmes transparentes (com propriedades de barreira de gases) (27).

Nanocelulose é um material característico pela sua disponibilidade de uso em diversos cenários, para diversas aplicações diferentes. Dentre elas, podemos citar o seu uso na indústria eletrônica, para preparação de placas solares ou circuitos flexíveis. Além disso, este nanomaterial pode ser aplicado nas indústrias óptica e têxtil, e em produtos termoplásticos, em embalagens de produtos comestíveis, na indústria farmacêutica e, devido à sua biocompatibilidade, na área médica. A Tabela 2 apresenta uma breve classificação dos diferentes materiais nanocelulósicos, com base na sua origem e principais características (28-29).

Tabela 2: Família de materiais nanocelulósicos.

Tipo de nanocelulose	Celulose Nanocristalina (CNC)	Celulose Nanofibrilada (CNF)	Nanocelulose Bacteriana (BNC)
Fontes de Origem Típicas	Madeira, algodão, cânhamo, linho, fibra de trigo, celulose oriunda de algas e bactérias, casca de amora	Madeira, beterraba sacarina, tubérculo de batata, cânhamo, linho	Açúcares de baixo peso molecular e álcoois
Formação	Hidrólise ácida	Desfibrilação de polpa de madeira via cisalhamento	Síntese bacteriana
Tamanho Médio	Diâmetro: 5-70 nm Comprimento: 100-250 nm	Diâmetro: 5-80 nm Comprimento: 100-250 nm	Diâmetro: 20-100 nm Comprimento: 1-5 µm

Fonte: Adaptado de (29).

A CNC se revelou como um modelo interessante de agente de reforço em várias matrizes poliméricas, devido à várias características, dentre as quais são

válidas destacar: seu elevado módulo de elasticidade (por volta de 150 GPa), sua elevada área superficial específica (estimada entre centenas de m^2g^{-1}), sua baixa densidade (na faixa de $1,566 \text{ g.cm}^{-3}$), sua biodegradabilidade e, principalmente, sua biocompatibilidade, além do fato da nanocelulose ser originada de fontes naturais renováveis e abundantes, tendo um consequente baixo custo (30).

Além destas aplicações, as nanoestruturas celulósicas também podem ser agregadas e utilizadas em micro e macroestruturas, as quais podem ser bidimensionais (membranas e filmes, por exemplo) ou tridimensionais (esponjas, espumas, hidrogéis e aerogéis). As propriedades deste biopolímero apresentam uma elevada dependência com o tratamento aplicado para que a CNC seja isolada da biomassa. Para se obter a CNC, um método bastante utilizado e de alta eficiência, é a hidrólise ácida, a qual causa a deslignificação das cadeias e solubiliza, ao mesmo tempo, a hemicelulose ali presente. Em alguns casos, porém, pode-se fazer necessário o uso de pré-tratamentos químicos aplicados à biomassa para prepará-la para o tratamento de hidrólise (31-32).

3.6 PRÉ-TRATAMENTOS: POLPAÇÃO ORGANOSOLV E BRANQUEAMENTO

O processo de polpação tem por objetivo a quebra do complexo lignina-celulose-hemicelulose, visando a recuperação da celulose. Este processo teve sua origem nas indústrias papeleiras, as quais utilizam cavacos de madeira como fonte celulósica. A polpação pode ocorrer por diversos processos diferentes, sendo os mais comuns: soda, kraft, sulfito e organosolv. Quando se trata do organosolv, ao utilizar como solvente o ácido acético, este pode passar a ser referido como acetosolv. No processo de polpação acetosolv, diferentemente de outros métodos (como polpação kraft ou polpação sulfito, por exemplo), a lignina obtida é facilmente separada da celulose, uma vez que é insolúvel em água (31-33).

A polpação acetosolv, devido às suas condições consideradas “medianas”, produz lignina em uma forma relativamente pura e reativa, sendo essa livre de carboidratos, além de apresentar um baixo índice de degradação e é solúvel em diversos solventes orgânicos, sendo qualificada para ser convertida em diferentes produtos, como, por exemplo, fibras de carbono ou também fibras de lignina (34).

Além disso, quando se trabalha com polpações acetosolv altamente concentradas, a solução de lignina obtida pode ser reagida com poli (etileno glicol) para a obtenção de hidrogéis, os quais podem ser utilizados como agentes de separação, por exemplo, em lentes de contato, assim como em órgãos artificiais, devido à sua elevada biocompatibilidade (35).

A polpação acetosolv foi patenteada por Casten e Nimz em 1986, fazendo uso de ácido acético 95% junto de baixas quantidades de HCl, na temperatura de 113 °C, para realizar o cozimento de madeiras moles, durante aproximadamente 4 horas, visando a obtenção de polpas celulósicas (5).

Apesar da técnica de acetosolv estar sendo aprimorada continuamente ao longo dos anos, um processo considerado ideal ainda não foi encontrado, uma vez que ainda ocorre um grau elevado de degradação da celulose, o que acarreta a deslignificação insatisfatória das espécies vegetais e de madeira (31).

Esta polpa celulósica, obtida após finalização do processo de acetosolv, tem por destaque poder ser prontamente branqueada, sem ter a necessidade do uso de agentes clorados. No lugar destes, podem ser utilizados agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, ozônio ou também o dióxido de cloro (11).

Dentre os agentes oxidantes acima mencionados, o que apresenta a maior eficiência de branqueamento é o peróxido de hidrogênio. O branqueamento consiste na modificação, ou até mesmo remoção, de quaisquer substâncias existentes na fibra celulósica que possam atribuir cor à mesma (5-11).

Um dos principais objetivos do processo de branqueamento visa a melhoria das propriedades ópticas da polpa celulósica, tendo por base parâmetros como baixo custo, mínimo impacto ao meio ambiente, mínima perda de rendimento, mínima formação de grupos carbonila (relacionada à oxidação dos carboidratos) e mínima danificação da fibra. Além disso, o branqueamento, também chamado de deslignificação parcial, é realizado visando que qualquer lignina residual no material auxilie nas propriedades térmicas dos *whiskers* obtidos pós extração ácida (36-37).

O processo do branqueamento ocorre quando há formação de compostos solúveis, visando remover lignina e hemicelulose residuais, por meio do uso de agentes oxidantes fortes. Ao fazer uso de agentes como o peróxido de hidrogênio, as polpas produzidas apresentam resistência considerável, sendo este parâmetro relacionado aos baixos índices de degradação da celulose (5).

3.7 HIDRÓLISE ÁCIDA

Os compósitos à base de celulose, considerados verdes, em um primeiro momento, não alcançaram um grande destaque de mercado, devido à algumas anomalias que acompanhavam a celulose, como por exemplo, a capacidade de absorção de água. Para conseguir resolver esse problema, cientistas adotaram o uso de tratamentos químicos, como a hidrólise ácida (38-39).

O processo de hidrólise ácida requer a utilização de pré-tratamentos, os quais podem ser mecânicos, químicos, físicos, ou combinações destes, para efetuar a remoção tanto da lignina quanto da hemicelulose residual presente na celulose. Estes pré-tratamentos agem de modo a retirar a lignina e branquear as fibras celulósicas, sendo, mais frequentemente, utilizados os pré-tratamentos de polpação (por exemplo, polpação acetosolv) juntamente do branqueamento (por exemplo, utilizando peróxido de hidrogênio) (31).

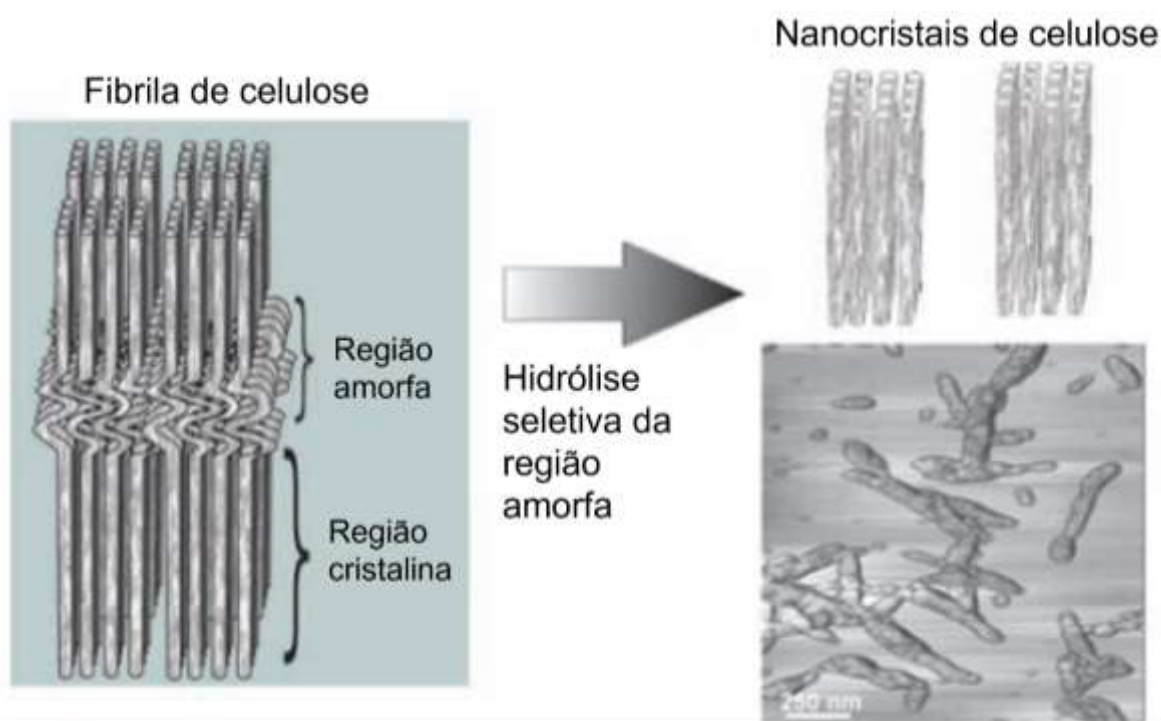
Quando realizada sob condições controladas, a hidrólise ácida proporciona a destruição de regiões amorfas existentes ao redor e entre as microfibrilas de celulose, ao mesmo tempo que preserva as áreas cristalinas intactas, uma vez que a permeabilidade da região amorfa é maior, o que acarreta uma maior cinética de hidrólise nestas regiões (17).

O evento de clivagem ácida pode ser atribuído às diferenças na cinética de hidrólise que são observadas entre os domínios cristalinos e os domínios amorfos existentes na estrutura celulósica. Em geral, a hidrólise ácida da celulose induz uma queda rápida no grau de polimerização (DP) deste material, até chegar no chamado *level-off DP* (LODP) (em português, subnível do grau de polimerização) (38-41).

Era pensado que o subnível LODP apresentava uma correlação com o tamanho dos cristais existentes ao longo das direções longitudinais das cadeias celulósicas, existentes previamente à hidrólise ácida. Esta hipótese era baseada na estimativa razoável de que as porções amorfas eram distribuídas de maneira regular no interior da celulose, sendo assim mais suscetíveis ao ataque ácido. Esta hipótese foi então confirmada através de análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica, onde mostrou-se esta correlação entre o LODP e os valores de tamanho de cristal existentes nas cadeias celulósicas. Além disso, também foi observado que o valor de LODP varia de acordo com a origem da celulose (41-42).

De um modo geral, a hidrólise ácida culmina em uma suspensão coloidal de caráter estável. Nesta suspensão é possível observar a presença de partículas “rodlike” (formato cilíndrico, que lembra toras de madeira), as quais são originadas pela degradação seletiva das regiões amorfas da estrutura celulósica, denominadas *nanowhiskers*. Tipicamente, estas estruturas apresentam diâmetros por volta de 3 a 20 nm e comprimentos na faixa de 100 a 600 nm. A Figura 9 apresenta uma ilustração da reação seletiva da hidrólise nas regiões amorfas da celulose (2-31).

Figura 9: Hidrólise seletiva, atacando as regiões amorfas presentes na estrutura celulósica.



Fonte: Adaptado de (17).

O processo de hidrólise ácida age diretamente na morfologia da celulose. Anterior à hidrólise, a celulose apresenta, geralmente, partículas com dimensões por volta de algumas centenas de micrômetros, enquanto, posterior a este processo, as dimensões destas partículas podem passar a apresentar-se menores que 1 micrômetro (43).

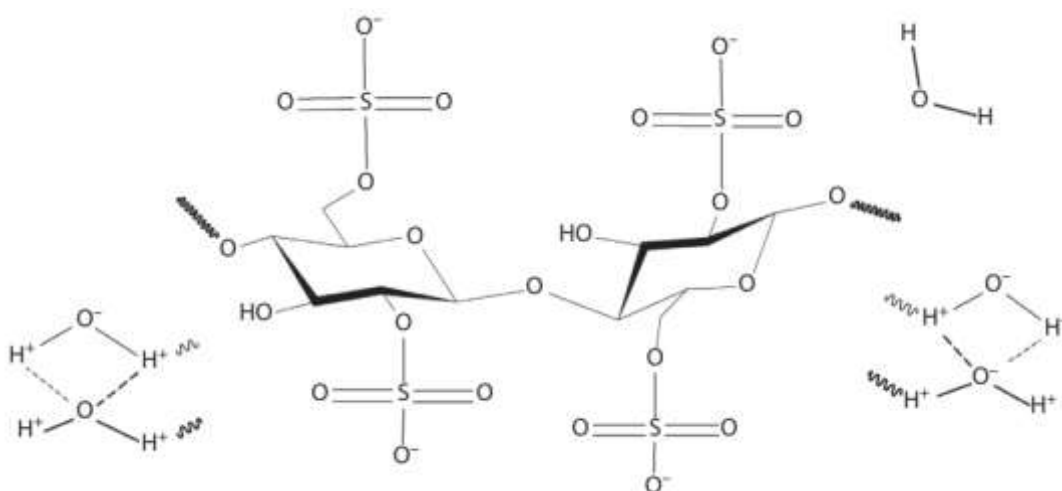
Todos os parâmetros da hidrólise ácida possuem influência direta na estrutura e nas propriedades químicas e mecânicas da celulose obtida. Geralmente, os ácidos

utilizados neste processo de hidrólise são ácidos como o sulfúrico (H_2SO_4), o clorídrico (HCl), o fosfórico (H_3PO_4), o nítrico (HNO_3), o bromídrico (HBr) ou também o fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). É observado que a escolha do ácido a ser utilizado afeta diretamente as características finais dos nanocristais de celulose (11-44).

Por exemplo, dentre os ácidos acima mencionados, é observado que, quando se utiliza o ácido sulfúrico, os *nanowhiskers* produzidos pós hidrólise apresentam cargas negativas em sua superfície, devido aos grupos sulfato (SO_4) oriundos dos ácidos, os quais substituem um hidrogênio ou uma hidroxila previamente presentes na estrutura da celulose. Esta característica é benéfica para a celulose, uma vez que estas cargas negativas melhoram a estabilidade dos nanowhiskers quando em suspensão aquosa (44-45).

Na Figura 10 podemos observar a inserção do grupo sulfato (SO_4) na superfície da nanocelulose, onde este grupo substitui um átomo de hidrogênio (H) ligado a um oxigênio (O), liberando-o, então, no meio de solução. Isto causa a protonação da água (ou seja, as moléculas estão em equilíbrio químico) presente na solução e estabiliza de maneira iônica as forças de atração e repulsão existentes entre os cristalitos de celulose (46).

Figura 10: Moléculas de SO_4 ligadas quimicamente à nanocelulose.



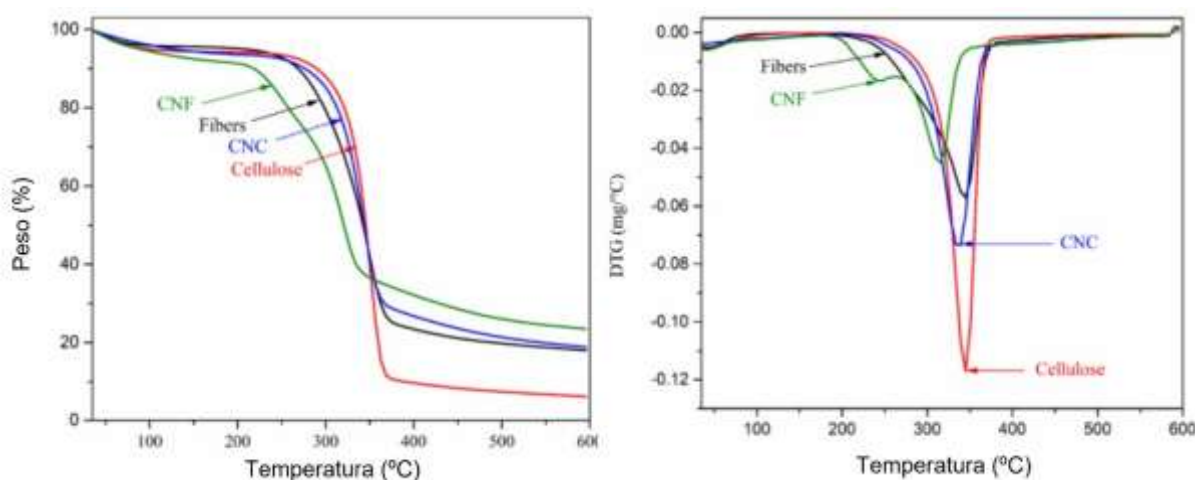
Fonte: Adaptado de (46).

Além disso, a degradação da celulose via ácido sulfúrico também é destacada por obter uma dispersão uniforme das dimensões das partículas celulósicas. A

hidrólise ácida via ácido sulfúrico também beneficia o caráter hidrofílico da celulose nanocristalina obtida ao final do processo (31-44).

É interessante destacar, também, a alteração nas propriedades térmicas da celulose, após a hidrólise ácida. Este comportamento pode ser observado através de uma análise termogravimétrica, como mostrado na Figura 11 (47).

Figura 11: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa entre fibras naturais, celulose e nanocelulose.



Fonte: Adaptado de (47).

A presença dos grupos sulfato na superfície da nanocelulose diminui a T_{onset} (temperatura de início da decomposição mássica) deste material, quando comparado à mesma temperatura da celulose (pré-hidrólise), porém, aumenta a T_{onset} quando a comparamos àquela da fibra pura. Segundo Arserim-Uçar et al., tanto a presença de resíduos de ácido, como a quantidade de grupos sulfatos acoplados à superfície da nanocelulose estão ligados diretamente à estabilidade térmica dos nanocristais de celulose. O processo de hidrólise com H_2SO_4 diminui a estabilidade térmica da CNC e a torna mais susceptível à pirólise (47-48).

Maciel et al. também analisaram a interdependência entre a estabilidade térmica da CNC e a quantidade de ácido sulfúrico presente na hidrólise, constatando que a concentração de H_2SO_4 pode agir de maneira benéfica à estabilidade térmica da nanocelulose, ao mesmo tempo em que pode reduzir a degradação na CNC (49).

Outro importante parâmetro o qual deve ser analisado ao se realizar hidrólise ácida é o tempo de reação. Por exemplo, uma hidrólise mais longa irá resultar em nanocristais com dimensões menores; este tempo, porém, não deve ser demasiadamente longo, pois isto acarreta a decomposição da celulose em moléculas de açúcar (2-5).

A temperatura também interfere diretamente na execução da hidrólise. Quando se trabalha em temperaturas menores que 42 °C, a cinética de reação é lenta, fazendo-se necessário o uso de maiores tempos de reação. Acima de 50 °C, porém, torna-se difícil o controle da reação, devido à acelerada cinética, o que resulta na necessidade de menores tempos de reação (50).

Além destes parâmetros, é importante destacar, também, a razão fibra/ácido, uma vez que esta tem influência no nível de sulfatação da suspensão (íons sulfato substituindo grupos hidroxila), assim como no comprimento dos nanocristais, onde o aumento desta razão proporciona nanocristais com menores dimensões (5-44).

3.8 HIDRÓLISE À BASE DE ÁCIDOS DE LEWIS

Quando se trata do processo de hidrólise, algumas opções têm sido estudadas para aumentar a catálise ácida da celulose. Uma destas opções utiliza sais inorgânicos (os quais também são conhecidos como ácidos de Lewis) no lugar de outros ácidos comumente utilizados (como o ácido sulfúrico, por exemplo). Ao fazer uso de ácidos de Lewis, os íons metálicos presentes nestes ácidos agem de modo a atacar as ligações éter presentes na cadeia da celulose (51).

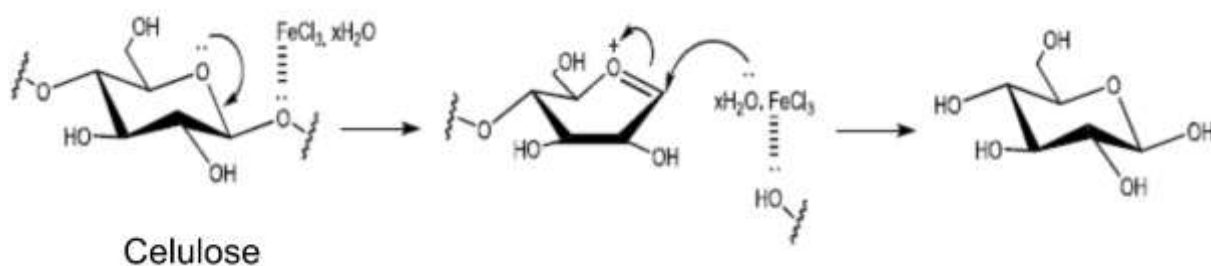
A hidrólise à base de ácidos de Lewis se destaca de maneira promissora devido às suas características surpreendentes, como o fato desta hidrólise ser menos corrosiva para os equipamentos e mais favorável ao meio ambiente, assim como a sua habilidade de quebrar as ligações da estrutura celulósica de maneira efetiva. Durante este processo, a biomassa lignocelulósica é hidrolisada utilizando-se uma mistura composta por um ácido de Lewis e um ácido de diluição (o qual pode ser HCl, H₂SO₄ ou também HNO₃). Quando se compara este processo à hidrólise ácida convencional, observa-se que a energia de ativação necessária é muito menor ao utilizar-se ácidos de Lewis (51-53).

Os ácidos de Lewis podem ser classificados em três diferentes grupos, dependendo das cargas que estes apresentam, sendo estes: monovalentes, bivalentes e trivalentes, onde os trivalentes são os mais fortes dentre estes e, os monovalentes, os mais fracos. Estes ácidos existem nas formas de, por exemplo, cloretos, nitratos, sulfatos ou também fosfatos (51-54).

É observado que a valência do íon metálico presente nos ácidos de Lewis possui uma destacável influência quando se trata da eficiência da hidrólise. Na solução ácida, produzida assim que o íon metálico interage com a molécula de água, nota-se que uma maior valência irá acarretar a formação de mais íons H^+ , estes que irão agir satisfatoriamente na catálise das regiões amorfas que ocorrem durante a hidrólise ácida (54).

Estudos recentes apontam o uso de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como efetivos catalisadores de ácidos de Lewis em pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica utilizando ácido sulfúrico, apesar do mecanismo facilitador propriamente dito ainda ser desconhecido. Outros estudos também apontam a utilização do $FeCl_3$ e sua eficiência para obter nanocelulose através de mecanismos de hidrólise ácida. Nestes mecanismos, os íons Fe^{3+} acabam se difundindo nas regiões amorfas presentes na estrutura celulósica, ocasionando, assim, a clivagem de algumas das cadeias glicosídicas existentes. Na Figura 12 é apresentado um esquema contendo as reações que ocorrem durante a hidrólise ácida à base de ácidos de Lewis (51-55).

Figura 12: Esquema reativo da hidrólise ácida à base de ácidos de Lewis.



Fonte: Adaptado de (55).

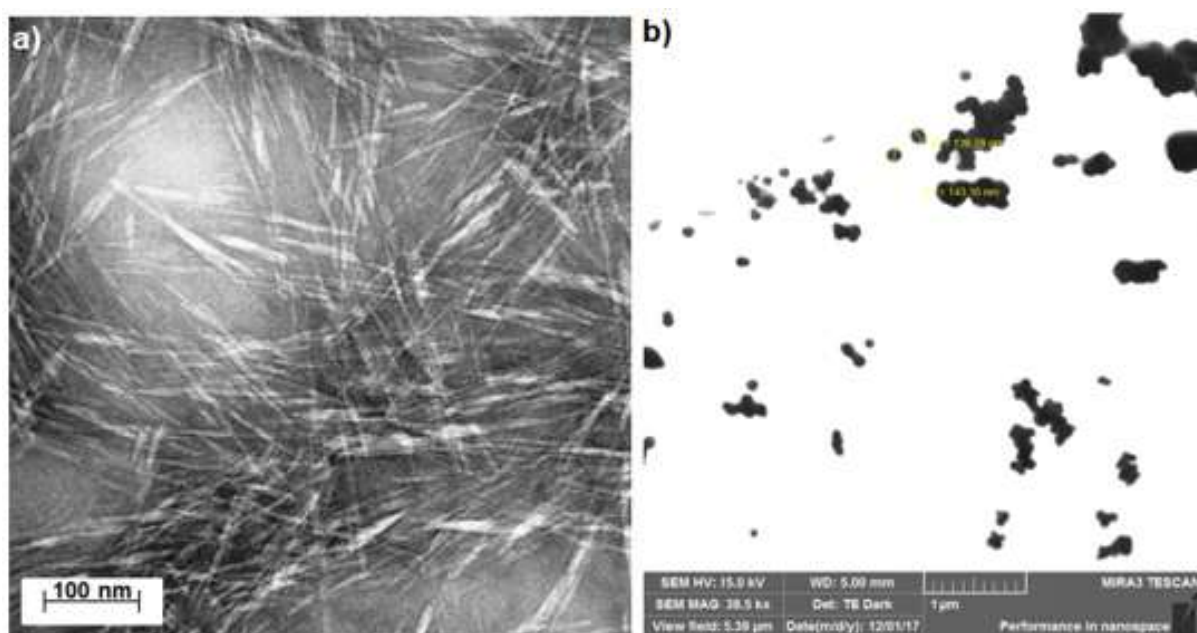
Ao utilizarem biomassa, oriunda de palha de milho, Liu et al (2009) realizaram um pré-tratamento com os seguintes sais: KCl , $CaCl_2$, $NaCl$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $MgCl_2$ e

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, e observaram, então, que o FeCl_3 aumentou de maneira significativa a hidrólise da hemicelulose em solução aquosa, em temperaturas no intervalo de 140 a 200 °C (56).

O tipo de íon metálico adotado para o mecanismo de hidrólise apresenta uma influência direta no rendimento do produto. Por exemplo, Peng et al (2010) observaram que, ao utilizar-se cloretos diferentes sob um mesmo pH inicial de reação, o rendimento de ácido levulínico obtido teve certa variação devido aos diferentes tipos de cloreto (57).

Na Figura 13, é possível observar a diferença de morfologia, através de duas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), sendo a primeira referente à nanocelulose produto da hidrólise ácida, cuja morfologia se mantém semelhante àquela da celulose microcristalina, ou seja, *whiskers* (agulha) ao utilizar-se ácido sulfúrico e, a segunda, referente à nanocelulose obtida através de hidrólise à base de ácidos de Lewis, onde a morfologia assume um formato esférico (11-54).

Figura 13: Microscopias Eletrônicas de Transmissão para nanocelulose produto de a) hidrólise por ácido sulfúrico e b) hidrólise por ácido de Lewis.



Fonte: Adaptado de (11) e (54).

3.9 HIDROGEL

Um hidrogel é um material polimérico mole e viscoelástico, o qual pode armazenar grandes quantidades de materiais líquidos, desde água até fluidos biológicos no interior de sua estrutura de ligações cruzadas em rede tridimensional. Adicionalmente, estes materiais podem também ser projetados para serem submetidos a mudanças volumétricas em resposta à estímulos externos ou mudanças relativas ao meio. Em consequência destas propriedades únicas, juntamente com a habilidade que estes materiais possuem de simular diversas propriedades físicas características de tecidos vivos e serem biocompatíveis, os hidrogéis são materiais de interesse considerável quando se trata de aplicações para a indústria biomédica, como, por exemplo, lentes de contato, engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e encapsulamento celular (58-59).

Um ponto negativo, entretanto, existente no uso de hidrogéis consiste na necessidade de excelentes propriedades mecânicas quando estes são aplicados na indústria biomédica (curativos ou engenharia de tecidos, por exemplo), uma vez que hidrogéis são produtos com inerente fraqueza mecânica e fragilidade estrutural (58).

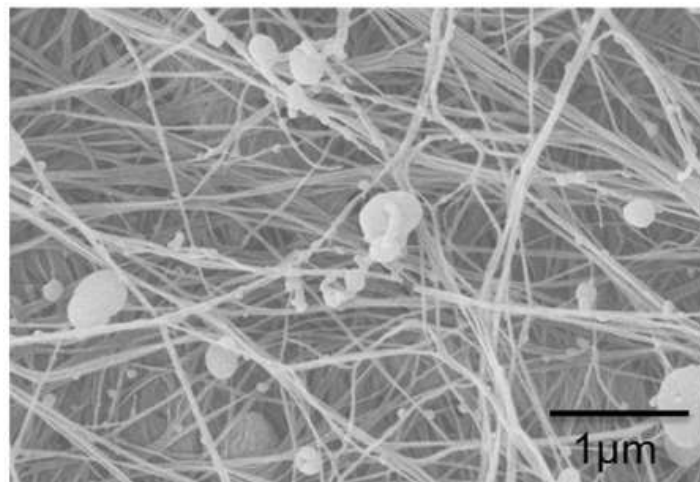
Existem três parâmetros considerados chave para definir a estrutura de um hidrogel: a massa molar relativa das cadeias poliméricas (presentes entre as ligações cruzadas), a qual é um indicativo do índice de pureza do hidrogel; o volume de material polimérico que se encontra no estado inchado (ou seja, a quantidade de água ou outro líquido que o hidrogel é capaz de reter); a distância linear entre ligações cruzadas vizinhas entre si (tamanho do mesh) (60-61).

Determinados tipos de hidrogel podem modificar a sua estrutura (forma e volume) de acordo com solicitações externas, como, por exemplo, mudanças no pH do meio, campos iônicos, campos elétricos e mudanças de temperatura. Diversos estudos apontam que hidrogéis, sejam estes cuja matriz contém ácidos acrílicos, ou aqueles baseados em materiais poliméricos, são sensíveis à pH, respondendo diretamente a quaisquer mudanças que ocorram neste (62).

Os ácidos acrílicos, entretanto, apresentam elevada toxicidade à natureza, sendo este um obstáculo para o seu uso como matriz para hidrogéis. Este problema pode ser superado, então, fazendo-se uso de polímeros naturais, sejam estes como reforços para o hidrogel (diminuindo consideravelmente a toxicidade destes) ou como matriz dele. Hidrogéis originados a partir de polímeros orgânicos também podem

responder à estímulos externos, acarretando assim em uma ampla gama de possíveis aplicações para estes, incluindo: musculatura artificial, liberação controlada de fármacos, lentes ajustáveis e atuadores hápticos (táteis). A Figura 14 apresenta uma análise realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um hidrogel contendo arabinosilano e celulose (62-64).

Figura 14: Microscopia Eletrônica de Varredura referente ao hidrogel CAX (celulose/arabinosilano).



Fonte: Adaptado de (64).

Um dos componentes mais utilizados na fabricação de hidrogéis é o álcool poli(vinílico) (PVA), devido à sua estabilidade química, elevada elasticidade e resistência ao uso além de ser um polímero poli hídrico não tóxico e amigável ao meio ambiente. Para ampliar a gama de aplicações práticas de hidrogéis PVA, vários estudos têm sido realizados visando a melhoria de suas propriedades mecânicas e térmicas, como, por exemplo, adicionar à matriz partículas de reforço de materiais como óxido de grafeno, nanocelulose, entre outros (1).

Uma das propriedades de maior destaque dos hidrogéis é a sua habilidade de inchamento (Grau de Intumescimento) ao absorver fluídos, sendo esta, explorada na maior parte de suas aplicações. Por exemplo, quando hidrogéis são utilizados na indústria biomédica, como curativos, esta propriedade é de enorme importância para o bom funcionamento deles (1).

Ainda na indústria biomédica, outra aplicação extremamente importante e bastante procurada para os hidrogéis está relacionada à liberação controlada de

fármacos. Isso se dá pelo fato destes biomateriais conseguirem segurar, no interior da sua rede de ligações cruzadas, muitas substâncias diferentes, as quais podem ser hidrofílicas, hidrofóbicas, micro ou até mesmo macromoléculas (65).

Como exemplo desta eficiência, têm-se o uso de hidrogéis para o armazenamento e consequente liberação de antibióticos, onde é destacado o fato deste material ser hábil a liberar o antibiótico em um sítio específico (superando alguns efeitos colaterais geralmente observados em casos de administração sistêmica), além de oferecer o controle da liberação do ingrediente ativo e apresentar biocompatibilidade elevada, maior que aquela de sistemas de liberação de fármacos convencionais (65).

Hidrogéis também podem ser utilizados como sítio de crescimento para tecidos biocompatíveis, uma vez que, a sua estrutura tridimensional de ligações cruzadas, pode agir como uma espécie de microambiente, para a proliferação e sequente diferenciação celular, o que resulta no seu amplo uso na área de engenharia de tecidos. Por exemplo, o hidrogel à base de fibroína da seda tem destaque neste campo, devido à sua excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas (66).

Geralmente, um hidrogel é constituído por uma estrutura polimérica sintética, capaz de inchamento ou colapso, de acordo com estímulos (os quais podem ser externos ou até mesmo internos). Visando a melhoria da biocompatibilidade deste material, vários estudos têm sido realizados onde os polímeros sintéticos, previamente utilizados, são substituídos por biomateriais, como os polímeros naturais, por exemplo (67).

3.10 HIDROGEL CONTENDO NANOCELULOSE

A principal vantagem, quando se trata da produção de hidrogéis à base de polímeros naturais é a biocompatibilidade. Essa característica proporciona a habilidade do material ter uma boa interação com enzimas e até mesmo células, podendo ser remodelado de acordo com as necessidades específicas, até mesmo para promover crescimento de tecidos. Além disso, hidrogéis à base de biopolímeros não são tóxicos e apresentam uma considerável biodegradabilidade (68-69).

Estes hidrogéis podem apresentar o suporte necessário para que a proliferação celular ocorra adequadamente, enquanto também, mantém uma resistência mecânica significativa, à ponto de estruturar um novo tecido (68).

Os hidrogéis podem ser utilizados em diversas aplicações na área da biomedicina. Aqueles constituídos por celulose nanofibrilada (CNF) têm sido estudados cada vez mais para usos na área farmacêutica como por exemplo, na liberação controlada de fármacos, assim como carregadores de células. Este tipo de hidrogel também pode ser aplicável como um meio tridimensional para cultura de células. Um dos grandes destaques do uso da nanocelulose como parte de um hidrogel (seja como matriz ou reforço) é devido à sua elevada biocompatibilidade com o corpo humano e sua biodegradabilidade na natureza. Cientistas tem estudado recentemente o aproveitamento de algodão, madeira e até mesmo bactérias para obter celulose em escala nanométrica e aplicá-la na estrutura de hidrogéis. Hidrogéis, à base de nanocelulose, (seja essa fibrilada ou cristalina) tem seu destaque ao serem empregados em curativos, uma vez que, além da sua biocompatibilidade, apresentam uma alta habilidade de retenção de líquidos (69-71).

Ao serem utilizados para encapsular agentes antibacterianos, os hidrogéis apresentam desempenho promissor, devido às suas propriedades físico-químicas, facilmente ajustáveis, assim como o fato destes terem a habilidade de formar barreiras físicas na área machucada, o que mantém a ferida úmida, auxilia na hemóstase e, ainda, não prejudica a passagem de oxigênio (72).

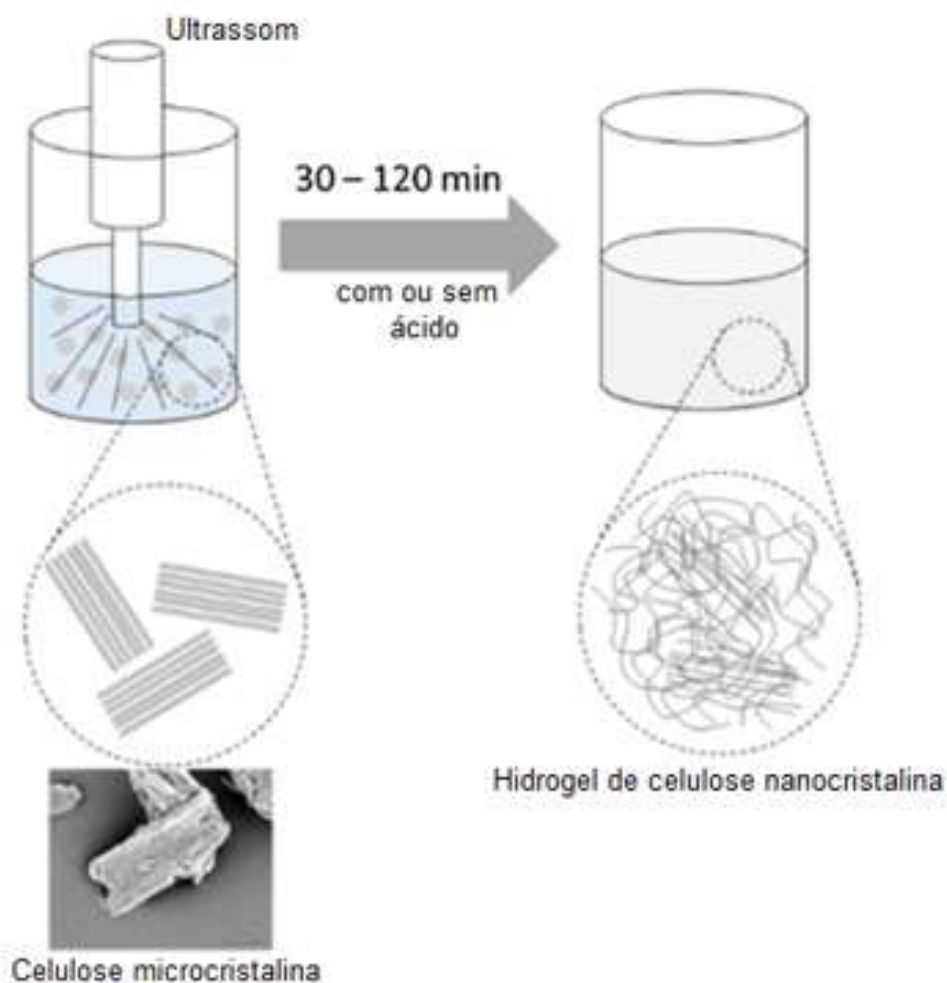
Entretanto, quando se trabalha com a CNF, um problema vem à tona: para a liberação controlada de fármacos, por exemplo, é necessária a secagem do hidrogel (para gerar um aerogel), o que resulta em ligações de hidrogênio irreversíveis entre as nanofibras de celulose (hornificação). Sendo assim, este é um dos maiores desafios na produção de hidrogéis secos (aerogéis) de CNF onde as dimensões das partículas de celulose se mantêm na escala nanométrica (70).

Quando misturada à água, a CNF produz um hidrogel, mesmo em quantidades baixíssimas de 0,2% de sólido. Este biomaterial, pode ser então, utilizado na área médica, onde devido às interações entre o hidrogel e o hospedeiro (existência de ligações de hidrogênio e interações iônicas), ele passará a apresentar um comportamento autorregenerativo, podendo, assim, ser utilizado para engenharia de tecidos biocompatíveis (73).

A nanocelulose utilizada para produção de hidrogéis também pode ser aquela de caráter bacteriano (BNC), uma vez que esta apresenta um grande teor de conteúdo de água (até 99%), elevada pureza química, uma ótima sorção (ou seja, absorção e adsorção em um mesmo processo) de líquidos e pode, facilmente, ser esterilizada sem que exista a preocupação de possíveis mudanças significativas nas suas propriedades e na sua estrutura (74).

Dentre as diversas maneiras de se obter hidrogel a partir de nanocelulose, uma delas consiste na ultrassonificação da celulose, de caráter microcristalino, fazendo ou não uso de ácidos para auxiliar no processo. Na Figura 15 é apresentado um desenho esquemático deste processo (8).

Figura 15: Desenho esquemático apresentando a obtenção de um hidrogel através da ultrassonificação de celulose.



Fonte: Adaptado de (8).

A nanocelulose pode ser suspensa em água para assim produzir hidrogéis, os quais, por sua vez, podem ser aplicados em diversos campos da indústria biomédica e biotecnológica. A ultrassonificação pode ser utilizada para se obter nanocelulose, através do método de cavitação, o qual consiste na rápida formação, seguida de colapso, de microbolhas na água. Este colapso das bolhas pode gerar temperaturas de até 5000 °C e pressões de até 1000 atm, com taxas de aquecimento e de resfriamento acima de 10^{10} K/s. Sendo assim, o tratamento com ultrassom pode, gradualmente, diminuir o tamanho da celulose e desfibrilar esta, uma vez que a energia gerada pela cavitação é maior que a energia das ligações de hidrogênio presentes na estrutura celulósica (8).

A CNC, apesar de suas excelentes propriedades mecânicas, apresenta certa rigidez, o que possibilita a sua atuação de maneira efetiva como reforço para hidrogéis cuja matriz é constituída por outro tipo de polímeros. É observado, entretanto, que existem poucos exemplos publicados de CNC sendo utilizada como matriz em hidrogéis (7).

A grande maioria dos hidrogéis que apresentam características autorregenerativas apresentam uma boa biocompatibilidade, quando se baseia em experimentos que avaliam o seu teor de toxicidade ao corpo humano. Com base nisso, é observado que hidrogéis baseados em polímeros naturais, como a celulose ou a quitosana, são preferidos, uma vez que podem se degradar em ambientes naturais, garantindo assim uma maior biocompatibilidade e maior segurança durante um maior período (74-75).

O hidrogel, apesar de ser um material característico pela sua elevada biocompatibilidade, não tem suas aplicações restritas somente nesta área. Recentemente, hidrogéis vem sendo estudados como uma saída para coletar óleos poluentes dos oceanos, rios e mares. Neste caso, não somente as propriedades hidrofóbicas do hidrogel são de destaque, mas também as suas propriedades oleofílicas, o que permite, de maneira seletiva, que até óleos com elevada viscosidade penetrem neste material e possam, assim, ser posteriormente retirados da água (76).

A celulose consegue, com facilidade, interagir com diversos materiais poliméricos, sejam estes, polares ou também solúveis em água. Baseado nisso, a interação entre celulose e hidrogel, seja na forma de reforços ou para integrar a matriz, pode beneficiar o hidrogel em suas propriedades eletromecânicas e mecânicas, especialmente a constante dielétrica do hidrogel, a qual é maior na presença de

celulose. Apesar do caráter hidrofílico da nanocelulose proporcionar um certo desafio para o seu uso como agente de reforço em polímeros convencionais, este é um benefício significativo tanto para criar reforços para hidrogel, quanto para agir como matriz deles, além de exibir memoráveis propriedades mecânicas, propriedades extremamente desejáveis quando se trata do uso de hidrogéis (62-63).

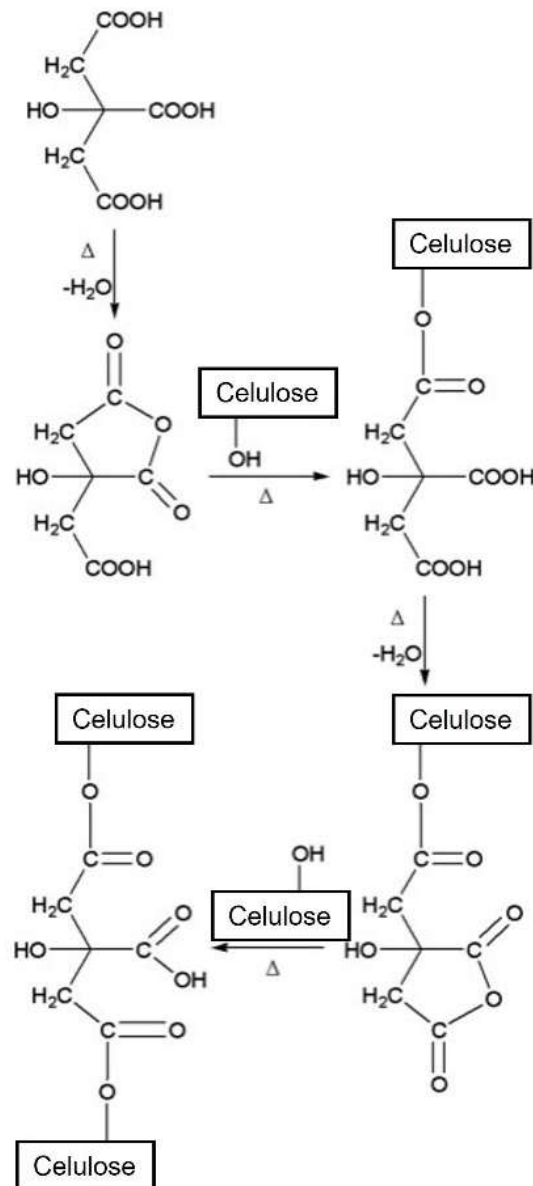
3.11 RETICULAÇÃO

A reticulação, seja esta de caráter químico ou físico, é uma modificação capaz de modificar drasticamente as características do polímero ao implicar na geração de um número elevado de pontos de interação intramoleculares e intermoleculares. Esta modificação afeta propriedades do material como seu inchamento, intumescimento, elasticidade, viscosidade, entre outros (77).

Hidrogéis podem ser classificados, de acordo com a reticulação, em dois grupos diferentes: géis físicos, aqueles onde as moléculas se aproximam devido a ligações iônicas e de hidrogênio; e géis químicos, onde a existência de ligações covalentes une as moléculas. Se tratando da reticulação química, as ligações ocorrem entre o polímero em questão e um determinado agente de reticulação (78).

O uso de agentes de reticulação tem efeito direto nas propriedades do hidrogel, onde: usar pouco deste agente acarreta interações frágeis, que podem quebrar fácil e acarretam a solubilidade em água dos géis. Por outro lado, se o agente de reticulação é usado em excesso, este também prejudica o hidrogel, uma vez que o excesso de ligações cruzadas acarreta um grau de intumescimento baixo. Hidrogéis podem ser produzidos fazendo uso de um gama de diferentes agentes de reticulação, como por exemplo, reagentes à base de aldeídos, derivados de ureia, epícloridrina e ácidos carboxílicos, como o ácido cítrico. O ácido cítrico tem a capacidade de produzir reticulação de forma eficiente, de baixo custo e segura. Esta reticulação se dá pelo anexo do ácido carboxílico via esterificação com grupos hidroxila, juntamente da interação química com outros grupos hidroxila, estruturando as cadeias celulósicas reticuladas. A Figura 16 traz um esquema desta reação (79-81).

Figura 16: Ácido cítrico atuando na reticulação da celulose.



Fonte: Adaptado de (0).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, optou-se pela utilização de celulose microcristalina P.A. (LabSynth, Brasil), visando a obtenção da nanocelulose, e posteriormente do hidrogel, a partir desta. Se tratando de reagentes, no presente trabalho utilizou-se o ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA 95% (Reatec, Brasil) e o cloreto de ferro III (FeCl_3) (Dinâmica Química Contemporânea, Brasil), além de água ultra purificada (MilliQ, Millipore, Alemanha). Além disso, para a realização do processo de diálise, fez-se uso de membrana de celulose regenerada (14.000 Daltons, Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

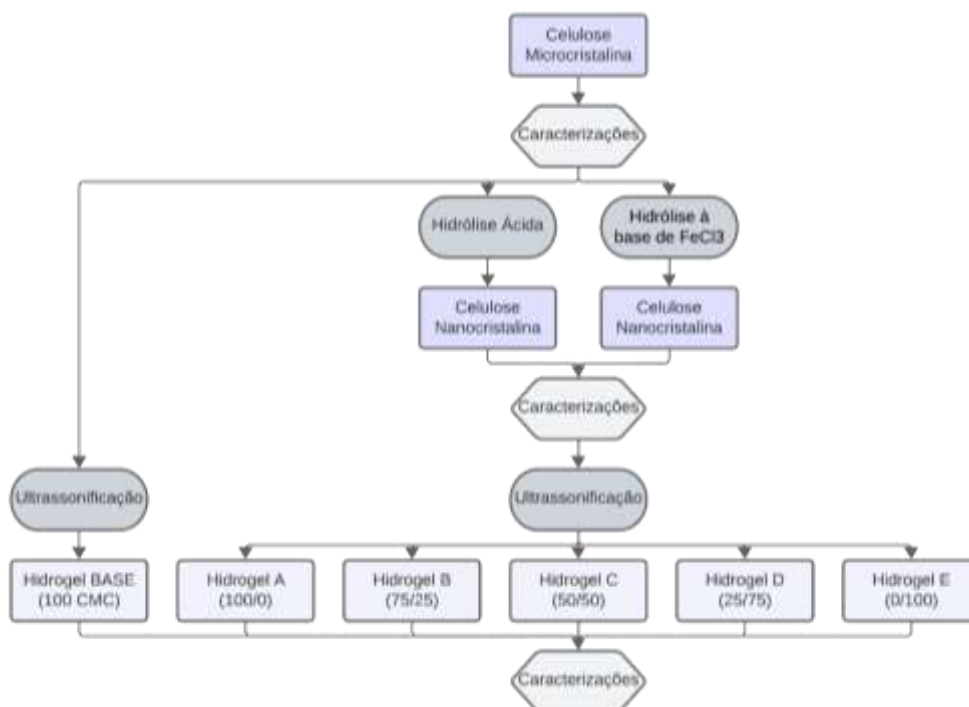
4.2 MÉTODOS

A Figura 17 apresenta um fluxograma contendo os principais processos experimentais realizados, juntamente das caracterizações aplicadas neste trabalho.

Em um primeiro momento, a matéria-prima utilizada, celulose microcristalina (CMC), foi caracterizada química e morfológicamente, visando o estabelecimento de parâmetros de referência para confirmação e análise subsequente da eficiência dos diferentes processos empregados a ela aqui propostos.

Em seguida, foram realizados diferentes processos de hidrólise, visando a obtenção de celulose nanocristalina (CNC), a qual, então, foi caracterizada e passou por processos de ultrassonificação para a obtenção de hidrogel, o qual foi, também, devidamente caracterizado. Além destes, a CMC também foi utilizada para produção de um hidrogel base, para análise e comparação de propriedades.

Figura 17: Fluxograma de atividades a serem desenvolvidas.



Fonte: O autor.

4.2.1 Hidrólise Ácida

Seguindo a metodologia adotada por Ditzel (2016), obteve-se uma pequena lista de parâmetros que podem ser considerados ótimos de hidrólise ácida para a obtenção de celulose nanocristalina, os quais são apresentados na Tabela 3. Com base nesses, foi necessário realizar a análise experimental dos diferentes parâmetros de hidrólise, possibilitando a observação e constatação dos parâmetros ideais a serem utilizados (11).

Tabela 3: Parâmetros experimentais para hidrólise ácida, por Ditzel (2016).

	Temperatura de reação (°C)	Teor de ácido sulfúrico (%)	Tempo de reação (min)	Razão fibra/ácido
Parâmetros	45	58	60	1:10
		62	90	
		64	120	

Fonte: Adaptado de (11).

Para a realização da hidrólise à base de ácidos de Lewis, partiu-se do mesmo princípio, realizando-se, primeiramente, uma série de testes buscando a definição dos parâmetros ótimos para a realização de tal processo, segundo a metodologia de Kishimoto (2018), que analisou a influência do tempo de reação e da concentração do sal utilizado, mantendo a temperatura de reação fixa em 85°C e a concentração de H₂SO₄ em 1M, no processo de hidrólise. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados por Kishimoto (2018) para análise e obtenção dos parâmetros ótimos de hidrólise (54).

Tabela 4: Parâmetros otimizados para hidrólise à base de cloreto de ferro III, por Kishimoto (2018).

	Temperatura de reação (°C)	Concentração de H ₂ SO ₄ (M)	Concentração de FeCl ₃ (M)	Tempo de reação (min)
Parâmetros	85	1	0,25	60
			0,50	90
			1	120

Fonte: Adaptado de (54).

Com base na tabela acima, realizou-se uma análise experimental destes parâmetros para poder, desta forma, estabelecer quais os ótimos para a execução da hidrólise. Em um primeiro momento, calculou-se a quantidade mássica, tanto de ácido sulfúrico quanto de cloreto de ferro III, a ser utilizada em cada uma das análises, fazendo uso da Equação 1.

$$M = \frac{m_1}{MM_1 \times V} \quad (1)$$

Onde:

- M = Molaridade
- m₁ = massa (em g)
- MM₁ = massa molar
- V = volume (em L)

A Tabela 5 mostra a relação entre a concentração molar e a massa em gramas de H_2SO_4 e FeCl_3 utilizadas em cada uma das hidrólises realizadas.

Tabela 5: Relação entre molaridade e massa, em gramas, de H_2SO_4 e FeCl_3 .

Concentração de H_2SO_4 (M)	Massa de H_2SO_4 (g)	Concentração de FeCl_3 (M)	Massa de FeCl_3 (g)
1	10,9	0,25	8,11
		0,50	16,22
		1	32,44

Fonte: O autor.

Visando a observação da influência direta dos diferentes processos de hidrólise no comportamento morfológico da nanocelulose, foi necessária a realização de experimentos diversos, onde, em cada um destes, os teores de ácido sulfúrico (quando se tratou da hidrólise ácida) e de cloreto de ferro III (quando se tratou da hidrólise à base de ácidos de Lewis) foram alterados para modificar a intensidade do ataque no material celulósico.

Para a realização de todos os processos de hidrólise, utilizou-se um total de 20g de celulose microcristalina (CMC), a qual foi adicionada aos devidos reagentes. As amostras de CMC (com ou sem a adição do FeCl_3 , de acordo com o procedimento selecionado) foram colocadas em um Erlenmeyer e o gotejamento da solução de ácido sulfúrico e água purificada (preparada adequadamente de acordo com o procedimento de hidrólise especificado) foi realizado mantendo este sistema reativo em um banho de gelo (11-54).

Ao atingir a concentração de ácido desejada para cada um dos processos, a resistência do banho foi ligada, aquecendo-se este até as temperaturas pré-determinadas, durante os intervalos de tempo de reação adequados para cada um dos diferentes procedimentos. O material celulósico obtido após os diferentes processos de hidrólise foi, então, centrifugado.

4.2.2 Centrifugação

Cada ciclo de centrifugação teve o tempo de duração de 5 minutos totais, sendo executados em uma temperatura de 4 °C, com rotação de 9500 rpm, em uma Ultra Centrífuga (HITACHI, CR 21GII, Japão). Além disso, para um melhor resultado, realizou-se um total de 3 ciclos de centrifugação para cada amostra. Assim que o primeiro ciclo de centrifugação foi finalizado, o sobrenadante presente no pote foi removido e descartado de maneira adequada. Em seguida, o pote foi preenchido com água ultra purificada, visando ser mantida uma equivalência das massas presentes nos 10 potes, para não prejudicar o funcionamento da centrífuga, e o segundo ciclo foi então realizado (5).

De maneira análoga, ao final do segundo ciclo, o sobrenadante foi descartado adequadamente e os potes foram novamente preenchidos com água ultra purificada, dando-se início, então, ao terceiro e último ciclo de centrifugação. Após o término do terceiro ciclo, este material, incluindo o seu sobrenadante, foi colocado em um béquer de vidro e, quando necessário, adicionou-se água ultra purificada até a solução completar 500 mililitros. Este processo foi, então, repetido para cada uma das 18 amostras diferentes de material hidrolisado, para, em seguida, este material passar pelo processo de diálise.

4.2.3 Diálise

As amostras, primeiramente, foram agitadas com auxílio de um Agitador Mecânico (IKA, RW 20, Brasil), por volta de 5 minutos, para que quaisquer aglomerados que pudessem estar presentes na solução fossem rompidos. Em seguida, o material foi colocado em diálise. Para este processo, fez-se uso de membranas de celulose regenerada (14000 Daltons, Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

Em cada uma das diferentes membranas foi colocada uma certa quantidade da solução obtida pós centrifugação (aproximadamente 250ml em cada membrana), e, logo depois, as membranas foram amarradas com auxílio de fio de nylon de modo a preservar todo o conteúdo da solução em seu interior. O processo de diálise ocorreu imergindo as membranas em banhos de água (a qual pode ser destilada, deionizada ou purificada), à temperatura ambiente, durante um período de 60 horas, realizando-

se durante este período 4 trocas na água utilizada, a cada 12 horas. Após o término das 60 horas, o material foi retirado das membranas de celulose regenerada para poder ser submetido ao processo de ultrassonificação.

4.2.4 Ultrassom

Em um primeiro teste, uma amostra do Hidrogel CMC foi submetida a dois cenários diferentes: o que se alterou de um para o outro foi a aplicação do banho ultrassônico, exclusivo para um deles, pelo período de 30 minutos. Cada uma das soluções teve volume de 20 mililitros de água pura MilliQ, com 0,4 gramas de material celulósico (ou seja, 2%wt) e 0,08 gramas de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), e foram colocadas no banho de ultrassom durante 30 minutos. As soluções foram em seguida colocadas em placas de Petri para serem secas em temperatura ambiente durante um período de 24 a 48h e todas as suas diferentes composições são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Porcentagem de CMC, CNC – H_2SO_4 e CNC – $FeCl_3$ utilizadas na fabricação dos diferentes hidrogéis.

	Hidrogel CMC	Hidrogel A (100A.S.)	Hidrogel B (75A.S./ 25C.F.)	Hidrogel C (50A.S./ 50C.F.)	Hidrogel D (25A.S./ 75C.F.)	Hidrogel E (100C.F.)
CMC (%)	100	0	0	0	0	0
CNC – H_2SO_4 (%)	0	100	75	50	25	0
CNC – $FeCl_3$ (%)	0	0	25	50	75	100

Fonte: O autor.

Ambos os hidrogéis foram então submetidos à análise de Grau de Intumescimento, de modo a definir a influência do ultrassom perante a sua estrutura e suas propriedades. Todos os 6 hidrogéis seguintes (Hidrogel CMC, Hidrogel A, Hidrogel B, Hidrogel C, Hidrogel D e Hidrogel E) passaram pelo mesmo processo, de modo que, após a sua conclusão, foram realizadas diferentes caracterizações para observar a influência da morfologia da nanocelulose nas propriedades do hidrogel final. O Hidrogel CMC agiu como referencial perante a análise das propriedades, a fim de evidenciar quaisquer mudanças causadas pelos ataques ácidos prévios.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Preparo das amostras

Primeiramente, a CMC foi caracterizada seguindo os mesmos parâmetros de processo das demais caracterizações, para que fosse possível o estabelecimento de um referencial. É importante destacar que a CMC utilizada apresentou-se na forma de pó, enquanto a CNC e o hidrogel estavam em soluções. Para produzir uma solução de CMC cuja concentração fosse semelhante àquela da solução de CNC, foram pesados 20g de celulose microcristalina os quais em seguida foram adicionados à 200ml de água ultra purificada, sendo essa mistura então agitada com auxílio de um Agitador Mecânico (IKA, RW 20, Brasil) por alguns minutos, visando a homogeneização da solução.

4.3.2 Potencial Zeta e Tamanho de Partícula

Para a realização desta análise, coletou-se uma alíquota de 1ml da solução de celulose microcristalina (produzida ao diluir 20 gramas em uma razão de 1:10 em água pura). Esta foi diluída, novamente em água pura, na proporção de 1:100 e, depois, uma nova alíquota de 1ml foi coletada, para ser analisada adequadamente. Seu objetivo, como o próprio nome sugere, está relacionado à observação do comportamento das partículas celulósicas, seu tamanho e quão estáveis elas são, enquanto estão em solução.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A solução celulósica foi diluída em uma proporção pré-determinada (neste caso, 1:50 (v/v)). Simultaneamente, foi preparada uma solução de ácido fosfotúngstico 1% (m/v), a qual foi agitada com auxílio de um Agitador Magnético (Magnetic Stirrer, Intllab, China) por 30 minutos, em temperatura ambiente. As duas soluções foram misturadas e novamente agitadas durante os mesmos 30 minutos.

Após o término da agitação, uma gota desta mistura foi depositada sob uma grade de cobre (200 mesh), recoberta com filme de carbono e então seca em

temperatura ambiente por 24h. Esta caracterização foi realizada com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura – FEG (Mira 3, Tescan, República Tcheca). Esta análise observa a morfologia das partículas, assim como seu comportamento, referente à aglomeração e repulsão entre partículas.

4.3.4 Difração de Raios X (DRX)

Primeiramente, uma pequena amostra das soluções celulósicas obtidas após os processos de hidrólise foi seca em Estufa de Secagem e Esterilização (AmericanLab, AL100150, Brasil). A amostra, após seca, foi moída com auxílio de pistilo e almofariz e uma quantidade de aproximadamente 1g de cada tipo de celulose foi levada para ser analisada em um difratômetro de raios X (Ultima IV, Rigaku, Estados Unidos) (82).

Para poder determinar o índice de cristalinidade utilizou-se o método de Segal, o qual é apresentado na Equação 2.

$$IC = \left[1 - \left(\frac{I_{am}}{I_{200}} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

onde I_{200} é a intensidade máxima de difração da rede cristalina 2 0 0 e I_{am} é a intensidade mínima entre as difrações das redes cristalinas 2 0 0 e 1 1 0. Além disso, I_{200} representa tanto a região cristalina quanto a amorfa, enquanto o fator I_{am} representa somente a região amorfa existente no material celulósico (83).

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para preparação da amostra de FTIR, foram pesados aproximadamente 100 mg de brometo de potássio (KBr), prensados em seguida para se obter uma fina pastilha. O pó de celulose foi depositado sob esta pastilha e este conjunto levado ao Espectrômetro (IRPrestige-21 DRS-8000, Shimadzu, Japão) para análise. A análise espectroscópica no infravermelho utilizando a transformada de Fourier tem por objetivo observar a existência de grupos funcionais presentes nos possíveis resíduos lignocelulósicos pós-tratamentos de branqueamento, hidrólise, entre outros (84).

4.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da celulose foi analisada em equipamento adequado (DTG-60 System, Shimadzu, Japão), partindo de 30°C, indo até 400°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera oxidativa, para aproximadamente 1 grama de amostra, seguindo a metodologia proposta por Ditzel (2016) (11).

4.3.7 Comportamento Reológico

Para a realização destas análises, primeiramente, preparou-se 50ml de solução a 5%, em peso, de cada uma das diferentes amostras celulósicas, as quais foram então agitadas magneticamente durante 10 minutos e, em seguida, colocadas em banho ultrassônico durante mais 20 minutos. Então, uma alíquota de 1,5ml de cada solução foi coletada, para poder ser utilizada durante a análise executada em um Reômetro (Discovery HR-20, TA Instruments, Estados Unidos), com gap entre as placas Peltier de 500 µm, temperatura da análise de 25°C e o tempo necessário até a estabilização desta de 180 segundos (85).

4.3.8 Grau de Intumescimento

A característica de absorção de líquidos, como água, soluções salinas ou até mesmo fisiológicas, dos hidrogéis é nomeada de Grau de Intumescimento, o qual pode ser calculado com base na Equação 3 (86).

$$G.I. = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

Onde:

- W_t : Massa do hidrogel após determinado tempo
- W_0 : Massa inicial do hidrogel

Para determinar o G.I. foi medida primeiramente a massa do hidrogel seco. Este, então, foi colocado em contato com a solução desejada (como água pura, por exemplo), e, durante determinados intervalos de tempo, sua massa foi medida novamente. Quando a massa do hidrogel se estabilizou, mesmo com o passar do tempo, o equilíbrio foi alcançado e o hidrogel alcançou seu G.I. máximo (87).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DA CELULOSE MICROCRISTALINA (CMC) E DAS CELULOSES NANOCRISTALINAS (CNC – H₂SO₄ E CNC – FeCl₃)

5.1.1 Definição dos Parâmetros Ótimos de Hidrólise

Com base nas metodologias adotadas por Ditzel (2016) e Kishimoto (2018), realizou-se 18 processos diferentes de hidrólise, utilizando-se ácido sulfúrico (amostras 1 até 9), ou à base de cloreto de ferro III (amostras 10 até 18). Todos os parâmetros adotados para estes processos se encontram na Tabela 7.

Tabela 7: Diferentes parâmetros de hidrólise ácida (com apenas H₂SO₄ e com H₂SO₄ + FeCl₃) empregados nas análises experimentais.

	Razão fibra/ácido	Temperatura de reação (°C)	Teor de H ₂ SO ₄ (%)	Tempo de reação (min)
Amostra 1	1:10	45	58	60
Amostra 2				90
Amostra 3				120
Amostra 4			62	60
Amostra 5				90
Amostra 6				120
Amostra 7			64	60
Amostra 8				90
Amostra 9				120
	Concentração de H ₂ SO ₄ (M)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min)	Concentração de FeCl ₃ (M)
Amostra 10	1	85	60	0,25
Amostra 11				0,50
Amostra 12				1
Amostra 13			90	0,25
Amostra 14				0,50
Amostra 15				1
Amostra 16			120	0,25
Amostra 17				0,50
Amostra 18				1

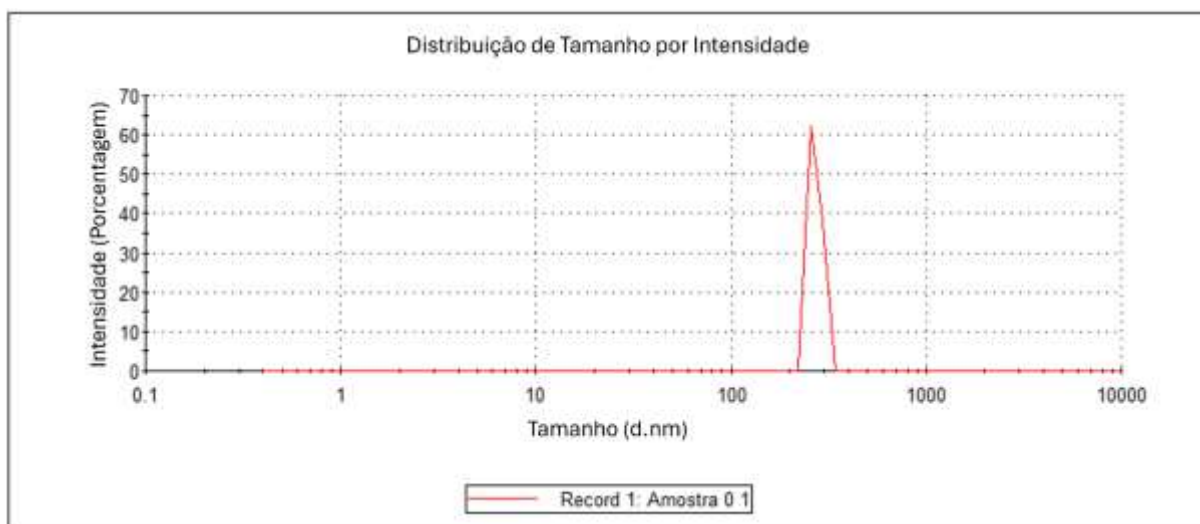
Fonte: O autor.

Todas as diferentes amostras de celulose nanocristalina obtidas após os processos de hidrólise foram caracterizadas, analisando-se o Tamanho de Partícula e seu Potencial Zeta, visando a verificação e definição dos parâmetros ótimos, com base nos processos responsáveis pelo menor tamanho de partícula. Então, selecionou-se uma amostra entre aquelas hidrolisadas com ácido sulfúrico e outra dentre as hidrolisadas com cloreto de ferro III, para serem analisadas e utilizadas na continuidade do trabalho.

5.1.1.1 Tamanho de Partícula e Potencial Zeta

Ao analisar a amostra de CMC observou-se uma distribuição de tamanhos de partícula. Esta é apresentada na Figura 18, obtida através do software Zetasizer. Observa-se no gráfico a presença de um pico, representativo das partículas cujo tamanho médio está na faixa de 270nm. Pode-se afirmar, então, que praticamente 100% das partículas se encontram em uma distribuição estreita de tamanhos, nesta faixa. Além disso, a ausência de outros picos no gráfico comprova a uniformidade desta distribuição.

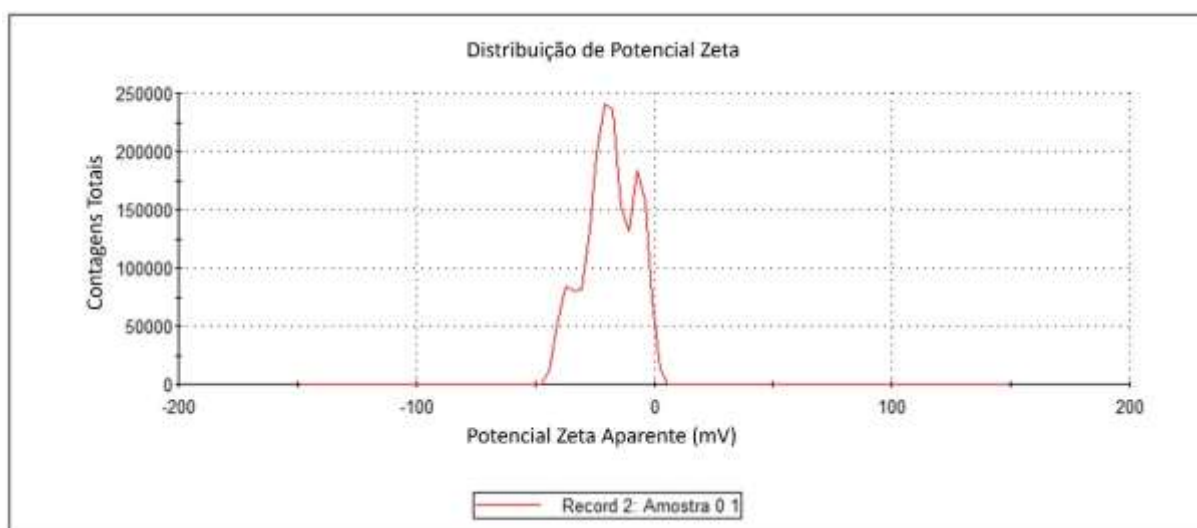
Figura 18: Distribuição de Tamanho de Partícula da CMC (Amostra 0).



Fonte: O autor.

A análise do Potencial Zeta da CMC apresentou um gráfico com mais de um pico, o qual se encontra na Figura 19. Estes caracterizam três diferentes potenciais aparentes, nas faixas de: -20,9mV (correspondendo a uma área de 61,5% dos picos), -6,00mV (correspondendo a uma área de 27,4%) e, finalmente, -37,2mV (correspondendo à 11,1% da área dos picos). Para poder definir-se o Potencial Zeta médio da amostra realizou-se uma média ponderada baseada na porcentagem da área de cada pico, chegando assim em um valor de -18,6mV, o que representa uma elevada estabilidade coloidal, bem próxima daquela considerada ideal para materiais orgânicos, na faixa de -25mV (88).

Figura 19: Potencial Zeta da CMC (Amostra 0).



Fonte: O autor.

A Tabela 8 apresenta os valores de tamanho médio de partícula para as 18 diferentes amostras hidrolisadas. Observando a tabela é possível notar dois valores ótimos, presentes na “Amostra 4”, a qual corresponde à CNC obtida via ataque com H_2SO_4 , (parâmetros: $T=45^{\circ}C$, 60 min e 62% de H_2SO_4) e na “Amostra 18”, que corresponde à CNC obtida via ataque conjunto de H_2SO_4 e $FeCl_3$ (parâmetros: $T=85^{\circ}C$, 120 min e 1M de $FeCl_3$); destacadas em verde. Pode-se notar que as amostras apresentam ao menos uma de suas dimensões com medidas em escala nanométrica, o que é um perfeito indicador da efetividade dos ataques ácidos.

É de destaque também observar os valores de Potencial Zeta de cada uma das amostras. Este potencial analisa a estabilidade de uma determinada solução, onde, caso o seu valor seja maior em módulo que -25mV (para compostos orgânicos), a solução é considerada estável, uma vez que valores altos deste potencial indicam uma elevada repulsão eletrostática existente entre as partículas, o que evita que estas acabem se aglomerando (88).

Tabela 8: Valores de Tamanho de Partícula (médio) obtidos para cada uma das amostras hidrolisadas.

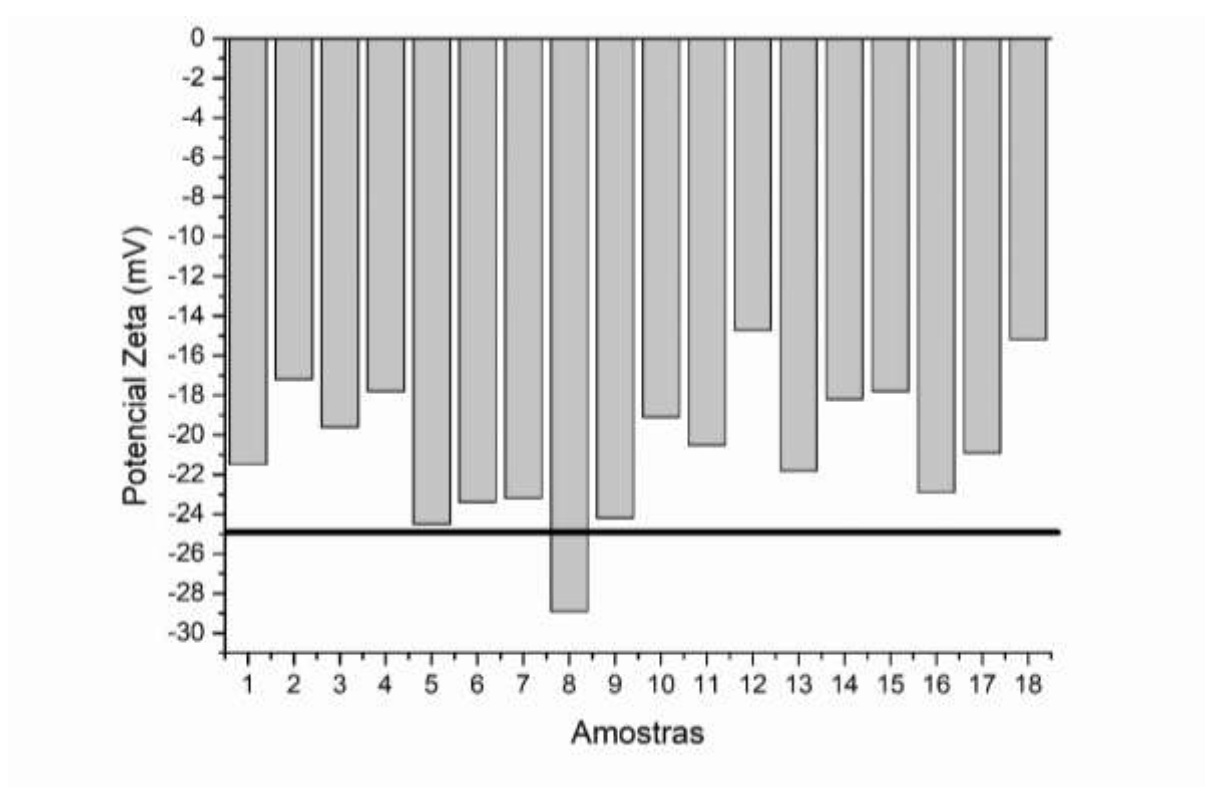
	Tamanho de Partícula Médio (d.nm)
Amostra 1	175
Amostra 2	271,8
Amostra 3	182,6
Amostra 4	122,4
Amostra 5	297,9
Amostra 6	151,7
Amostra 7	193
Amostra 8	282,1
Amostra 9	234
Amostra 10	172,7
Amostra 11	258,1
Amostra 12	477,5
Amostra 13	122,4
Amostra 14	488,3
Amostra 15	105,7
Amostra 16	277,9
Amostra 17	402,6
Amostra 18	58,7

Fonte: O autor.

Na Figura 20 pode-se observar os diferentes valores deste parâmetro apresentados pelas soluções analisadas. Observa-se que apenas uma das soluções ultrapassou o valor de -25mV, a “Amostra 8”. Esta, porém, apresentou partículas de tamanho consideravelmente grande (por volta de 282,1nm), sendo seu uso então descartado para a produção dos hidrogéis, visto que este tamanho era muito próximo

daquele da amostra de CMC, um indicativo da baixa efetividade do ataque ácido aplicado à esta amostra.

Figura 20: Valores de Potencial Zeta obtidos para cada uma das amostras hidrolisadas.



Fonte: O autor.

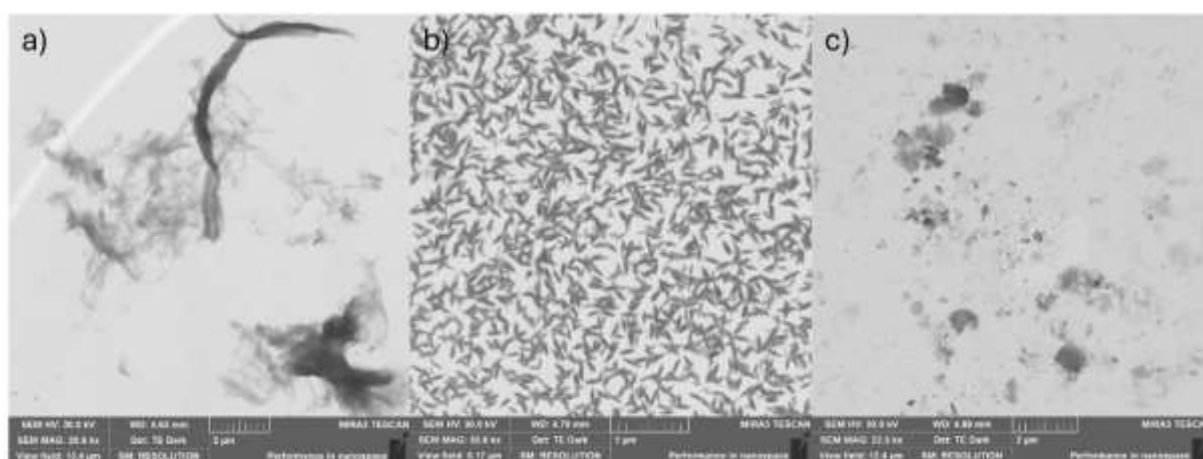
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A estrutura da celulose microcristalina (CMC) foi analisada e é apresentada no aumento de 20kx na Figura 21 (a). Esta solução contendo apenas CMC e água ultrapura foi nomeada como “Amostra 0” por se tratar de uma solução base para o trabalho. A CNC hidrolisada com ácido sulfúrico, “Amostra 4”, é apresentada no aumento de 53kx, na Figura 21 (b) e, finalmente, a CNC hidrolisada com cloreto de ferro III, “Amostra 18”, foi observada em aumento de 22kx e está na Figura 21 (c).

Comparando-se as três imagens, é visível que a morfologia das partículas foi alterada, indício da ocorrência do ataque ácido. As partículas de CMC se encontram consideravelmente aglomeradas, fator dificultante para a observação destas. Isto não

é observado nas partículas de CNC hidrolisada com H_2SO_4 , que estão consideravelmente dispersas na solução, o que pode ser atribuído à inserção de grupos sulfato (SO_4) na estrutura celulósica, uma vez que estes aumentam a energia superficial das partículas, favorecendo assim a repulsão entre estas. Além disso, é evidente também a diminuição e uniformidade no tamanho das partículas, resultado do ataque ácido.

Figura 21: a) a CMC (Amostra 0), no aumento de 20kx; b) CNC – H_2SO_4 (Amostra 4) no aumento de 53kx; c) CNC – FeCl_3 (Amostra 18), no aumento de 22kx.



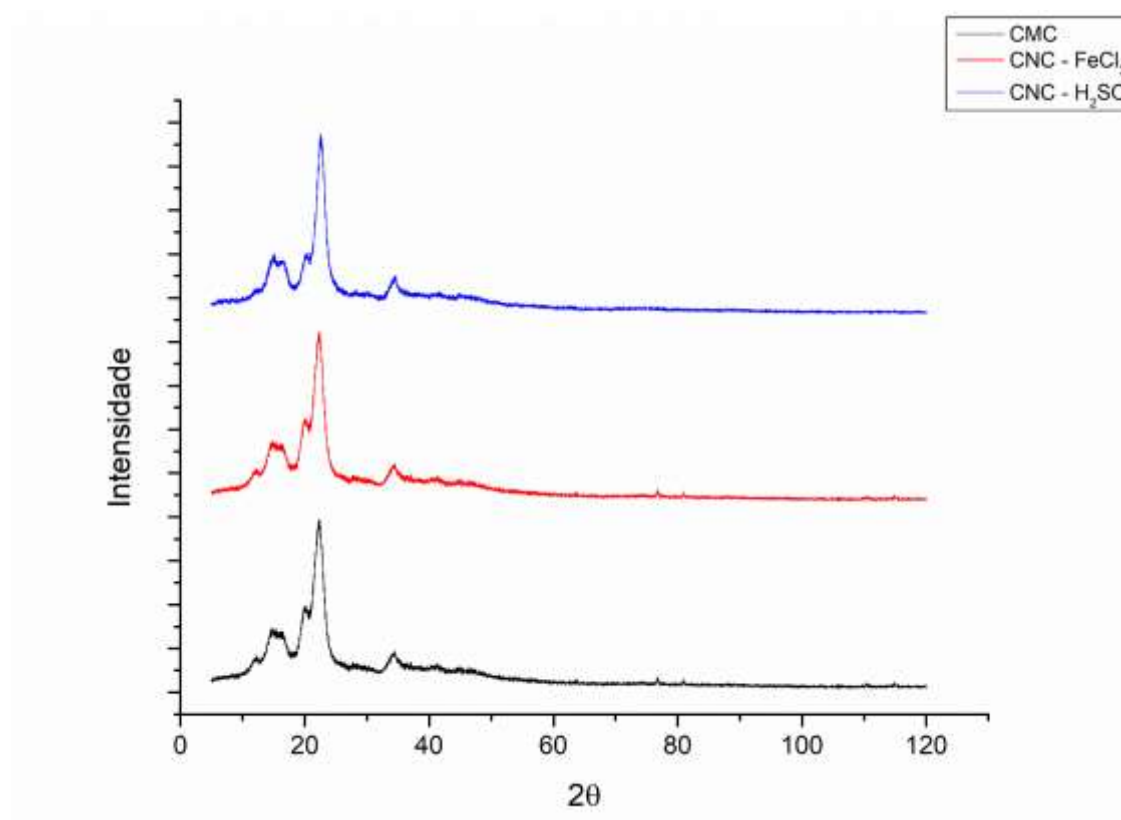
Fonte: O autor.

As partículas de CNC hidrolisadas com FeCl_3 , por outro lado, apresentam uma clara mudança na sua morfologia, deixando o formato de *whiskers* (agulha) característico da celulose microcristalina e assumindo uma morfologia esférica. Adicionalmente, estas partículas também são consideravelmente menores que as de CMC, porém, quando se trata da repulsão entre partículas, estas apresentam um grau considerável de aglomeração, visto que diferentemente da hidrólise à base de ácido sulfúrico, nesta não há a inserção de novas cargas elétricas na superfície da nanocelulose.

5.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 22 apresenta o gráfico com o comportamento das amostras de CMC (curva preta), CNC hidrolisada com ácido sulfúrico (curva azul) e CNC hidrolisada com cloreto de ferro III (curva vermelha), quando submetidas à difração de raios X. É visível que as três curvas são bastante semelhantes entre si. Para diferenciar as amostras, foi então analisado o Índice de Cristalinidade de cada uma delas, seguindo a Equação (2).

Figura 22: Difratoogramas de raios X da CMC (Amostra 0), da CNC – H_2SO_4 (Amostra 4) e da CNC – FeCl_3 (Amostra 18).



Fonte: O autor.

A partir do método de Segal foram obtidos os seguintes valores de Índice de Cristalinidade:

- IC (CMC) = 81,4%
- IC (CNC – H₂SO₄) = 84,8%
- IC (CNC – FeCl₃) = 81,4%

Observa-se que a hidrólise à base de ácido sulfúrico acarretou um aumento de 3,4% no IC da celulose, o que se dá pela quebra da estrutura celulósica e consequente ataque às regiões amorfas, enquanto as regiões cristalinas são preservadas. Por outro lado, observa-se que o IC não se alterou após a hidrólise à base de cloreto de ferro III, devido à mudança na reação química ocorrida. O FeCl₃ age como um catalisador para a reação, não necessariamente reagindo quimicamente com a celulose, mas sim realizando quebras de natureza física na sua estrutura, o que mantém a sua cristalinidade.

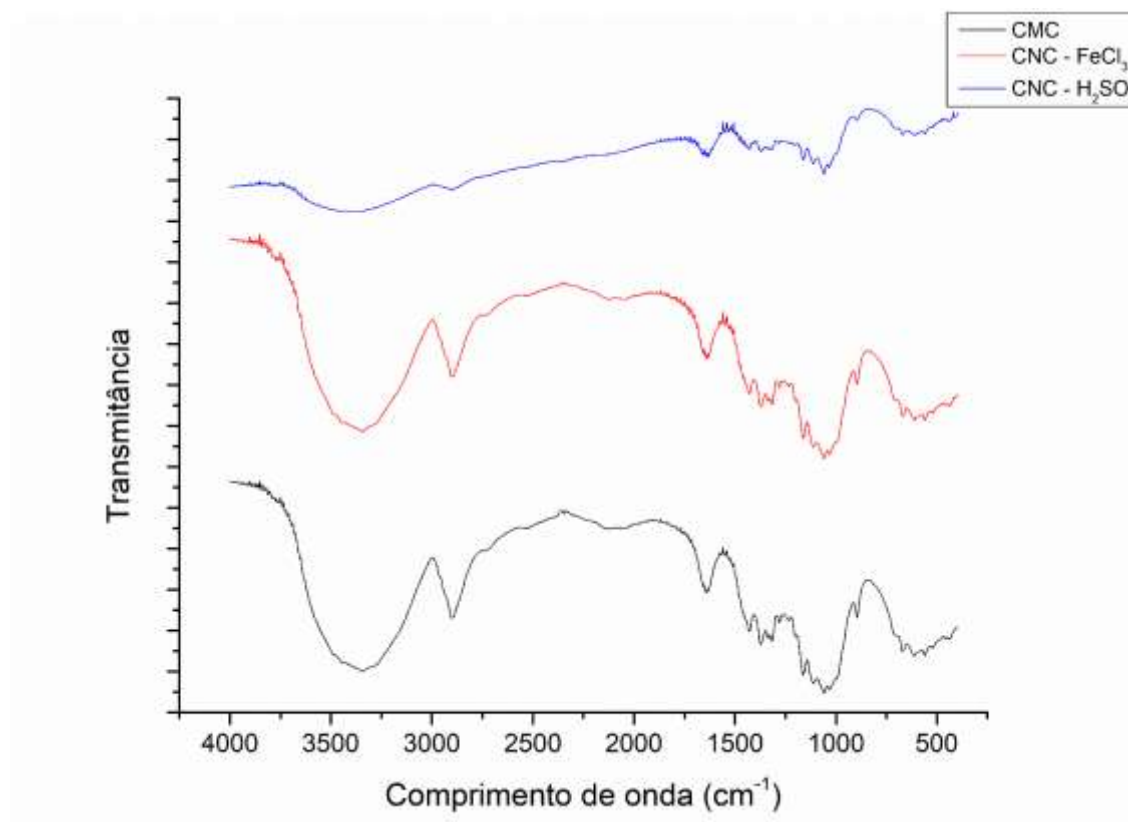
5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 apresenta o gráfico de Transmitância x Comprimento de onda para as amostras de CMC (curva preta), CNC hidrolisada com ácido sulfúrico (curva azul) e CNC hidrolisada com cloreto de ferro III (curva vermelha). A análise dos espectros de infravermelho fornece, mais uma vez, evidências dos efeitos da hidrólise ácida e da presença dos grupos sulfato na estrutura da nanocelulose hidrolisada com ácido sulfúrico.

Pode-se observar, também, que as curvas da celulose microcristalina e da nanocelulose hidrolisada com cloreto de ferro III são bastante semelhantes entre si, comprovando que esta hidrólise quebra as cadeias celulósicas e diminui o tamanho das suas partículas sem reagir quimicamente com a sua estrutura.

Enquanto isso, é clara a diferença entre estas duas curvas e a curva representante da hidrólise ácida. Destaca-se a modificação na intensidade dos valores de transmitância, principalmente no pico referente às ligações químicas características do grupo químico hidroxila (OH⁻), o qual, como mencionado anteriormente, tem parte de seus grupos sendo substituídos por sulfatos (SO₄), não estando então mais ligados com a estrutura celulósica. A Tabela 9 apresenta os valores dos principais picos observados, evidenciando as mudanças proporcionadas pelas hidrólises.

Figura 23: Gráficos FTIR para a CMC (Amostra 0), a CNC – H₂SO₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl₃ (Amostra 18).



Fonte: O autor.

Tabela 9: Valores de picos de FTIR, em cm⁻¹, para a CMC (Amostra 0), a CNC – H₂SO₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl₃ (Amostra 18).

	CMC	CNC – H₂SO₄	CNC – FeCl₃
Ligação O-H	3337	3356	3342
Ligação C-H	2894	2894	2899
Ligação C=O	1640	1649	1639
Íons Fe³⁺	-	-	1555
Deformações Hidroxila	1368	1383	1368
Grupos Sulfato	-	1172	-
Grupos Éter	1054	1063	1058
Deformações Complexas	600	616	596

Fonte: O autor.

5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 24 apresenta a perda de massa (%) das amostras de CMC (curva preta), CNC hidrolisada com ácido sulfúrico (curva azul) e CNC hidrolisada com cloreto de ferro III (curva vermelha), conforme a temperatura aumenta, até a faixa de 400°C. O ataque ácido altera a estabilidade térmica da celulose, modificando não somente as temperaturas de início (T_{onset}) e término (T_{offset}) da decomposição mássica, mas também o intervalo de temperatura durante o qual esta decomposição ocorre e a temperatura de maior decomposição mássica ($T_{máx}$).

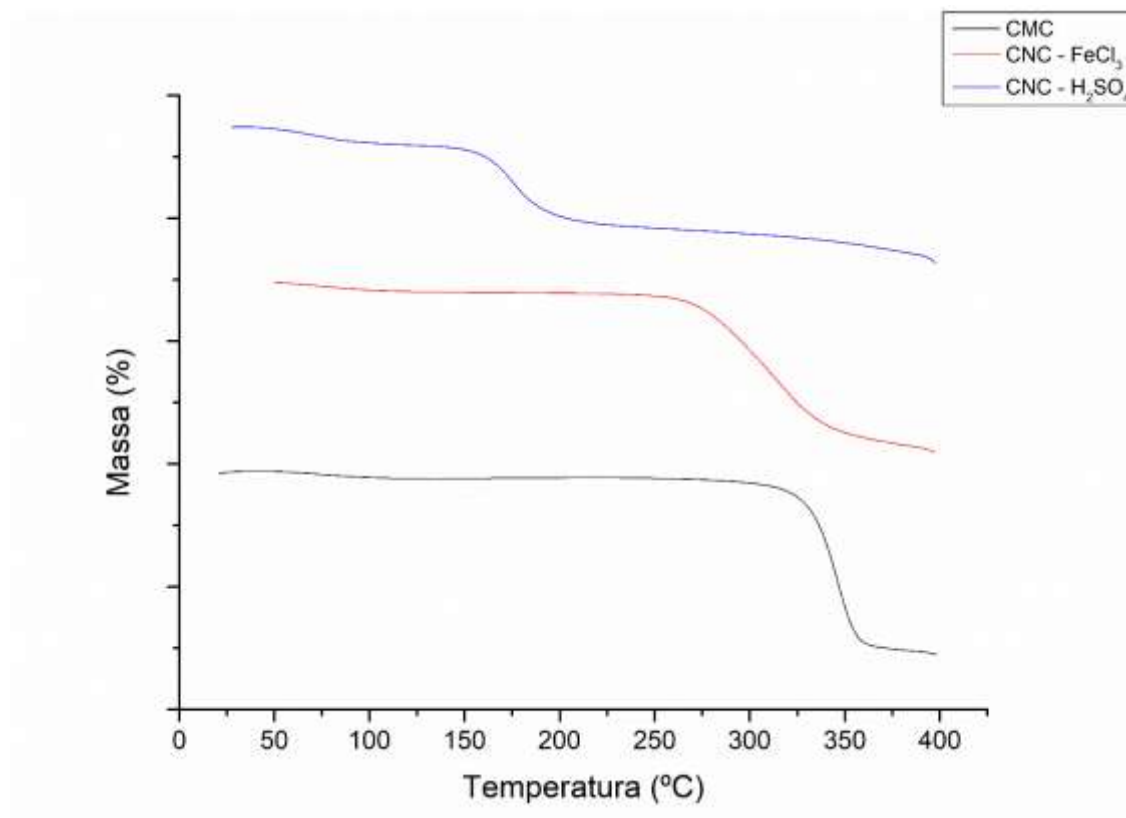
Para obter os valores de T_{onset} e T_{offset} , deve-se traçar três retas no gráfico, duas delas sendo tangentes às curvas de início e fim de queda mássica, e a terceira sendo também uma tangente, desta vez, da linha referente à própria queda. Estas três linhas devem se encontrar, em dois pontos diferentes, e cada um destes é representativo de T_{onset} e T_{offset} . Com relação à $T_{máx}$, sua determinação é relativamente mais simples. Basta encontrar o ponto mais baixo do pico de DTG, e este já representa a temperatura desejada. Estes valores, extraídos das curvas a seguir, são apresentados na Tabela 10.

Ao comparar as três curvas de TGA, nota-se que a taxa de perda mássica sofreu alterações, juntamente com o gradiente de temperatura de cada uma das reações. A CMC apresentou, dentre as três curvas, o menor gradiente de temperatura, ou seja, a sua decomposição mássica ocorre mais rapidamente. As curvas da CNC – H_2SO_4 e da CNC – $FeCl_3$ apresentam gradientes de temperaturas, respectivamente, intermediário e maior, dentre as três; isso significa que a taxa de decomposição mássica diminuiu, quando comparada àquela da CMC, onde quanto maior o gradiente de temperatura, menor é a intensidade da perda mássica e maior é a estabilidade térmica do material.

As curvas de TGA fornecem os valores de início e término da decomposição mássica, porém, não fornecem o valor do pico desta decomposição ($T_{máx}$). Além disso, não é possível apontar com completa certeza se houve uma única decomposição térmica ao analisar somente estas curvas, visto que vários eventos podem acabar se misturando. Para garantir uma maior veracidade dos dados, é recomendável que a curva de TGA seja derivada, obtendo-se assim uma curva DTG, a qual facilita a visualização e compreensão da análise. Esta deve ser passada por um tratamento de

suavização de Savitzky-Golay, com ordem polinomial 2, para diminuição de ruídos existentes. Estas curvas são apresentadas na Figura 25.

Figura 24: Curvas de TGA para a CMC (Amostra 0), a CNC – H₂SO₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl₃ (Amostra 18).



Fonte: O autor.

Tabela 10: Valores de T_{onset} , $T_{\text{máx}}$ e T_{offset} para a CMC (Amostra 0), a CNC – H₂SO₄ (Amostra 4) e a CNC – FeCl₃ (Amostra 18).

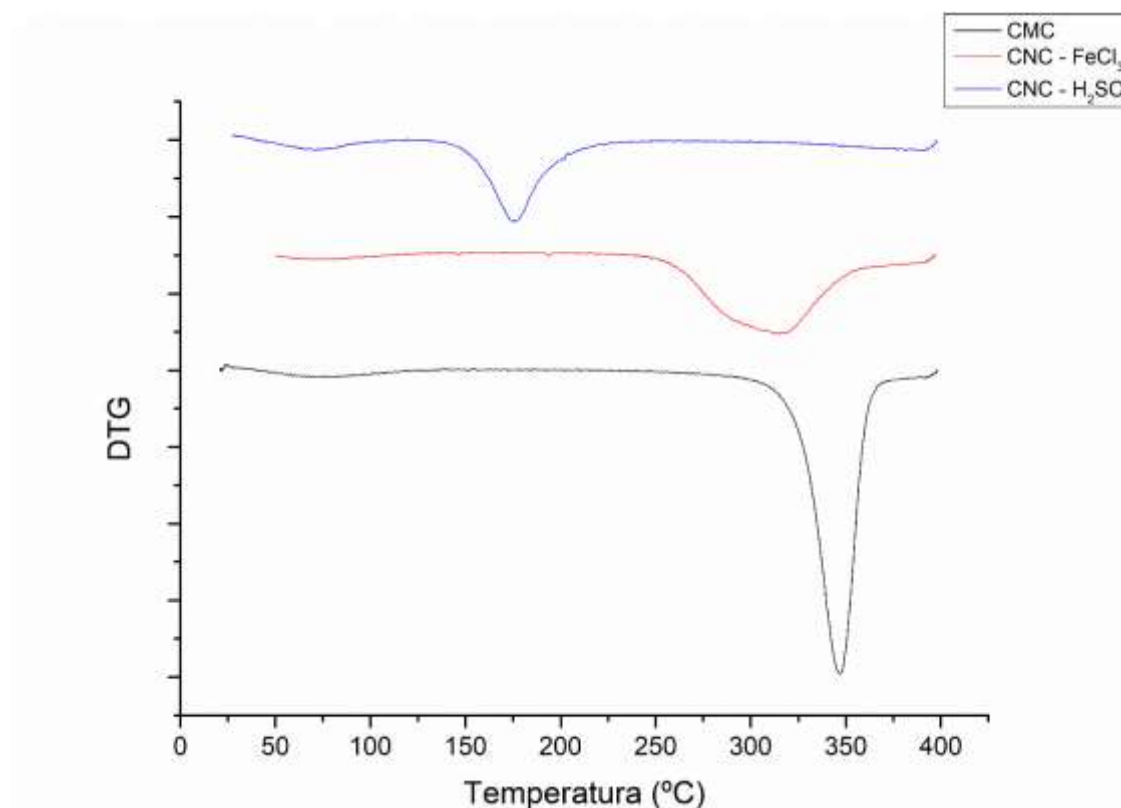
	CMC	CNC – H ₂ SO ₄	CNC – FeCl ₃
T_{onset} (°C)	329,7	162,3	273,1
$T_{\text{máx}}$ (°C)	346,4	175,5	315,5
T_{offset} (°C)	358,3	193,5	344
Gradiente de Temperatura	28,6	31,2	70,9

Fonte: O autor.

Quando se analisa as curvas de DTG, observa-se facilmente duas mudanças no seu comportamento. A primeira delas é a faixa de temperaturas em que cada um dos picos se situa. Como mencionado anteriormente, a $T_{\text{máx}}$ sofre alterações devido às reações químicas resultantes do ataque ácido de ambas as hidrólises. A curva da CMC está mais deslocada para a direita, ou seja, para uma região de temperaturas mais elevadas; além disso, a profundidade do vale da sua derivada é maior, indicando que a reação necessita de um menor gradiente de temperatura para ocorrer.

As curvas das duas CNC's, por outro lado apresentam não somente vales mais rasos, como também estão deslocadas para a esquerda, representando temperaturas de reação menores, tendo a CNC hidrolisada com FeCl_3 uma temperatura de decomposição mássica bastante próxima àquela da CMC, enquanto a decomposição da CNC hidrolisada com H_2SO_4 acontece em temperaturas consideravelmente mais baixas.

Figura 25: Curvas de DTG para a CMC (Amostra 0), a CNC – H_2SO_4 (Amostra 4) e a CNC – FeCl_3 (Amostra 18).

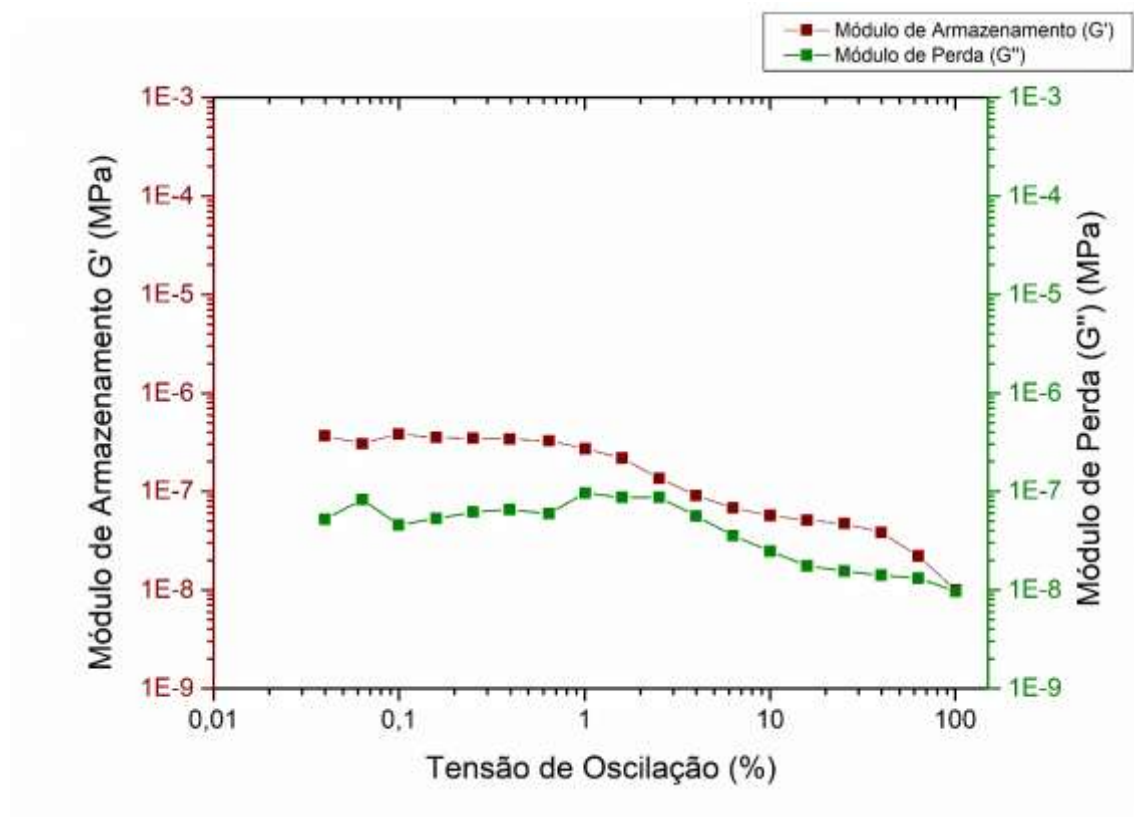


Fonte: O autor.

5.1.6 Comportamento Reológico

Para analisar reologicamente as diferentes amostras celulósicas, seguiu-se o método descrito no item 4.3.7. Em um primeiro momento, foi realizada uma análise para determinação do intervalo de comportamento viscoelástico da CMC, a qual está apresentada na Figura 26.

Figura 26: Intervalo de Regime Viscoelástico para a CMC (Amostra 0).



Fonte: O autor.

O ensaio compreendeu um intervalo que partiu de pequenas até grandes deformações, de modo a ser possível analisar a linearidade da resposta viscoelástica do material. Observa-se que, conforme a tensão de oscilação cresceu, ambos os módulos G' e G'' diminuíram.

Segundo Thomas G. Mezger, é possível separar este gráfico em duas regiões distintas e características. A primeira delas, é a chamada “Região de Tensão Baixa”, a qual compreende os valores da tensão de oscilação menores que 0,1%. Nesta

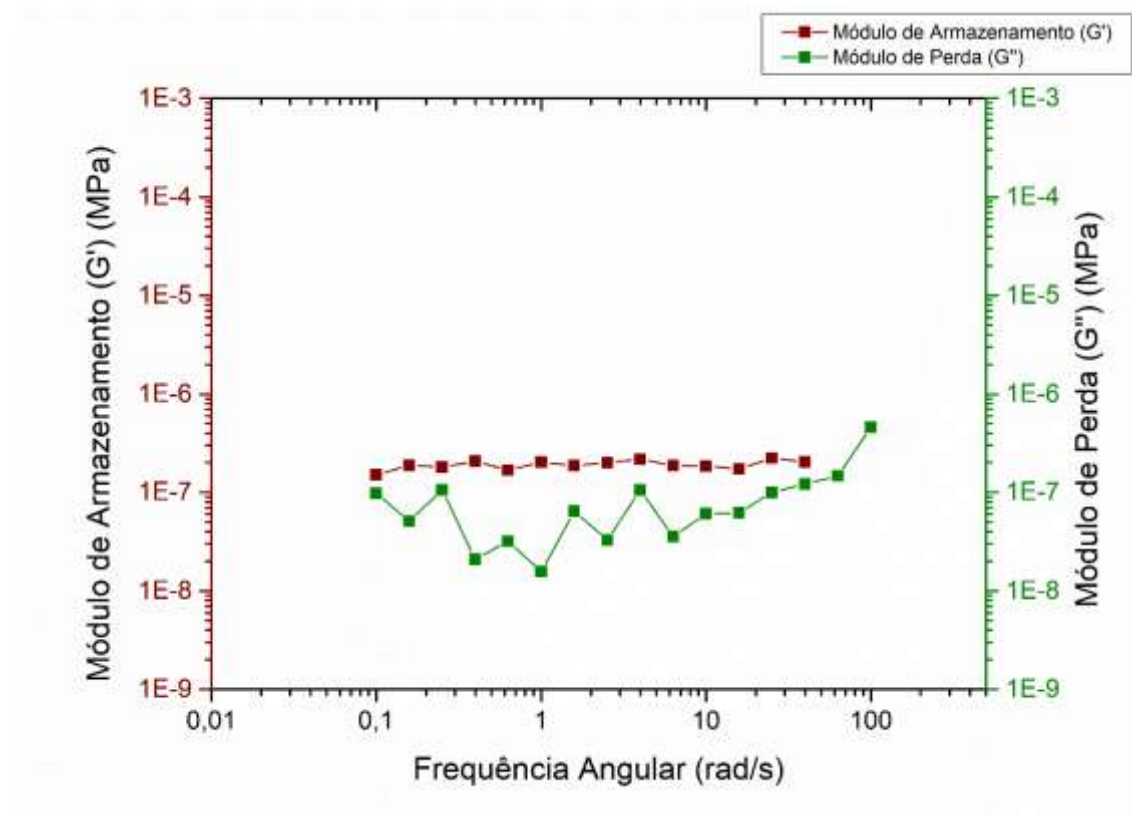
região, o comportamento que prevalece é o elástico, ou seja, nesta faixa de tensões, a celulose consegue armazenar mais energia elástica do que dissipá-la (89).

Em tensões acima de 1%, tem-se a “Região de Tensão Alta”, onde o comportamento da celulose passa a ser majoritariamente viscoso, ou seja, há um maior índice de dissipação de energia.

É evidente que a capacidade da celulose de armazenar e dissipar energia está diretamente relacionada com a tensão à qual este material é submetido. Em baixas tensões, há um considerável comportamento viscoelástico linear. Porém, conforme estas tensões se tornam maiores, a estrutura celulósica passa a se reordenar (podendo até sofrer algumas quebras de ligações) e a sua resposta passa a apresentar um caráter mais viscoso.

Então, com base no intervalo viscoelástico previamente determinado, outra análise foi realizada, desta vez para a determinação do Módulo de Armazenamento (G') e do Módulo de Perda (G'') da CMC, apresentada então na Figura 27.

Figura 27: Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') para a CMC (Amostra 0).



Fonte: O autor.

Ao contrário da primeira análise, a qual levou em conta as tensões submetidas à celulose, desta vez analisou-se o comportamento celulósico com relação à frequência angular (rad/s), ou seja, em condições oscilatórias, desde frequências muito baixas até aquelas mais altas.

Analisando o Módulo de Armazenamento (G') é evidente seu comportamento praticamente constante, apesar do aumento da frequência angular aplicada à amostra. Isto pode indicar que, apesar do aumento da taxa de deformação, o material mantém a absorção de energia, assim como a sua estrutura, estável.

O Módulo de Perda (G'') do material claramente apresenta variações em seus valores conforme a frequência angular se altera. Esta curva está diretamente ligada à capacidade do material dissipar energia (na forma de calor) e representa fortemente o comportamento viscoso da celulose.

Além disso, pode-se relacionar ambos os módulos com a massa molar da celulose, onde valores mais baixos do Módulo de Armazenamento (G') e, por sua vez, valores de Módulo de Perda (G'') mais altos, estão relacionados à baixa Massa Molar. Por outro lado, materiais com alta Massa Molar apresentam valores de G' mais altos e G'' mais baixos.

Segundo Thomas G. Mezger, o ensaio pode ser dividido em três áreas diferentes, de acordo com a intensidade da frequência angular (89).

Na chamada Região de Baixa Frequência (abaixo de 1 rad/s), pode-se observar, conforme o comportamento dos módulos G' (estável) e G'' (com variações), que a estrutura celulósica se mantém sem ser significativamente afetada pela oscilação aplicada, ou seja, há um baixo índice de dissipação de energia (comportamento predominantemente elástico).

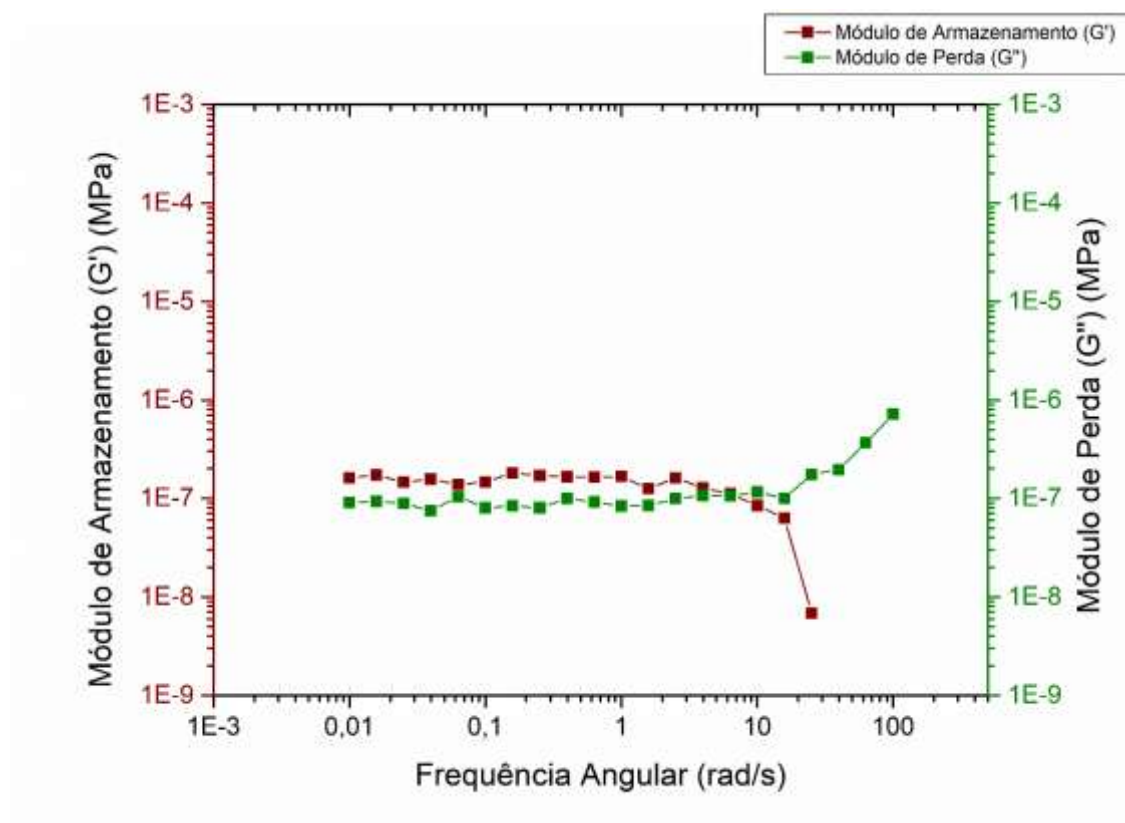
Quando se analisa frequências maiores, entre 1 e 10 rad/s (Região de Média Frequência), é visível que as variações sofridas pelo módulo G'' cresceram levemente, o que indica que a estrutura celulósica passou a dissipar uma quantia maior de energia devido às interações com as diferentes frequências.

Partindo então para a Região de Alta Frequência (acima de 10 rad/s), o módulo G'' se torna crescente, ou seja, a celulose passa a dissipar cada vez mais energia, o que é característico de um comportamento viscoso. Isso indica que a estrutura celulósica não consegue mais armazenar energia e, devido a isso, acaba sofrendo quebra de ligações e desintegração de sua estrutura, a qual aumenta

conforme o módulo G'' também aumenta. O módulo G' , por outro lado, ainda se mantém constante.

Em seguida, foram analisados os Módulos de Armazenamento (G') e de Perda (G'') da CNC hidrolisada com ácido sulfúrico, os quais são mostrados na Figura 28. Pode-se analisar este gráfico de maneira análoga à análise aplicada para a amostra de CMC. Novamente, é possível que a curva seja interpretada com base em três regiões diferentes, de Baixa, Média e Alta Frequência. Dentro das regiões de Baixa e Média Frequência, fica claro que ambos os Módulos, de Armazenamento (G' , curva bordô) e de Perda (G'' , curva verde oliva) mantêm um comportamento bastante linear e constante, sem nenhuma alteração considerável em seus valores.

Figura 28: Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') para a CNC – H_2SO_4 (Amostra 4).



Fonte: O autor.

Diferentemente da amostra de celulose microcristalina, onde ambos G' e G'' mantêm um comportamento paralelo entre si, para a celulose nanocristalina atacada

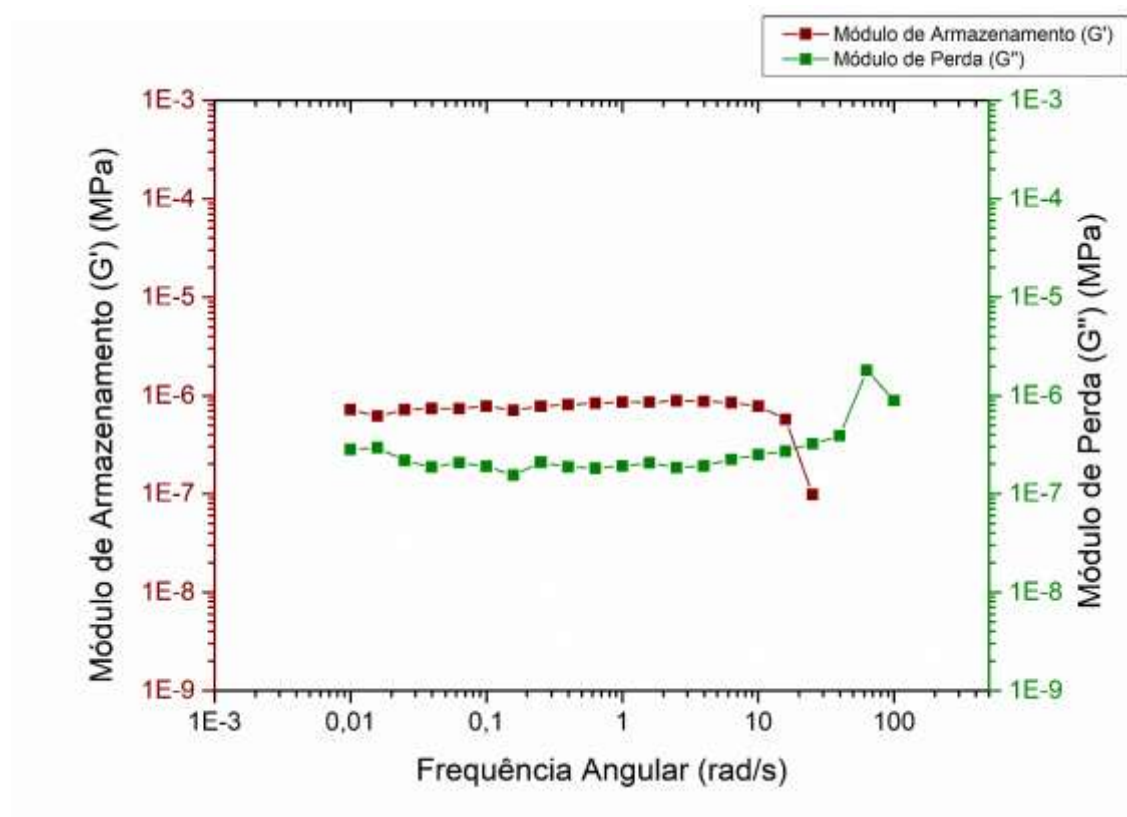
com H_2SO_4 é visível a existência de um chamado *crossover point*, onde os valores dos Módulos se cruzam.

Neste caso, o *crossover point* ocorre a uma Frequência Angular de aproximadamente 6,3 rad/s, onde, a partir desta, o Módulo de Armazenamento passa a apresentar uma queda crescente, enquanto o Módulo de Perda apresenta uma crescente subida.

Isto indica que, conforme a Frequência Angular aumenta, o material está sofrendo para manter a energia que havia armazenado até então dentro de si, onde esta está escapando cada vez mais rápido. Pode-se interpretar esta mudança nas curvas de G' e G'' como a evidência de um rompimento na estrutura celulósica.

Os Módulos de Armazenamento (G') e de Perda (G'') da celulose nanocristalina atacada com cloreto de ferro III também foram analisados, sendo mostrados na Figura 29.

Figura 29: Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'') para a CNC – FeCl_3 (Amostra 18).



Fonte: O autor.

Novamente, é possível observar que o comportamento dos Módulos G' e G'' permanece constante nas regiões de baixas e médias Frequências Angulares, ou seja, até por volta de 10 rad/s. Quando se segue para a região de Alta Frequência, acima de 10 rad/s, a aproximadamente 19 rad/s, é possível observar o *crossover point*, ou seja, onde o Módulo de Armazenamento G' passa a sofrer uma queda, enquanto o Módulo de Perda G'' tem seus valores elevados.

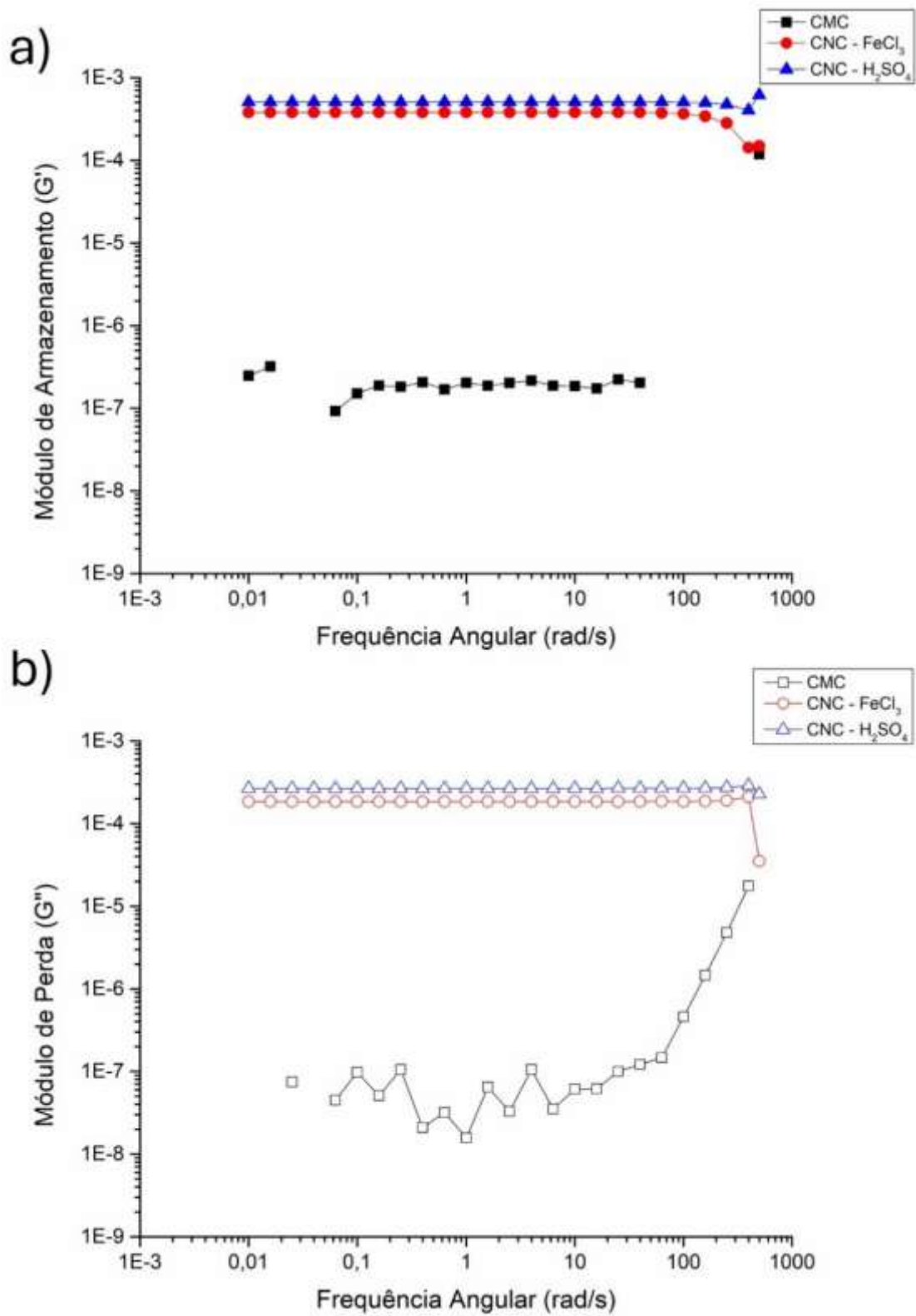
Ou seja, assim como observado anteriormente com a CNC hidrolisada com H_2SO_4 , houve uma alteração (provavelmente um rompimento) na rede estrutural da celulose, de modo que o material, conforme o tempo passa e a Frequência Angular aumenta, perde cada vez mais sua habilidade de armazenar energia, dissipando-a na forma de calor. A Figura 30 apresenta os Módulos de Armazenamento (G') e de Perda (G'') das três amostras celulósicas analisadas, agora agrupados entre si, para melhor comparação.

Observa-se que durante o regime viscoelástico, tanto o Módulo de Armazenamento (G') quanto o Módulo de Perda (G'') são maiores para as amostras hidrolisadas e, além disso, é notável que, novamente, ambos os módulos apresentam uma maior estabilidade em seus valores conforme a Frequência Angular aumenta.

Outra diferença notável está relacionada com o chamado *crossover point*, um ponto nas curvas de G' e G'' onde estes dois módulos se cruzam, o que caracteriza uma mudança no comportamento viscoelástico de material. Este ponto está presente em ambas as amostras de CNC, em aproximadamente 6,3 rad/s para a nanocelulose hidrolisada com ácido sulfúrico e 19 rad/s para a nanocelulose hidrolisada com cloreto de ferro III. Novamente, é notável a maior influência do H_2SO_4 quando comparado ao $FeCl_3$, claramente deixando a estrutura celulósica mais frágil durante seu regime viscoelástico.

Neste caso, para ambas as amostras de nanocelulose hidrolisada, quando o material é submetido a altas Frequências Angulares, por volta 10 rad/s, o seu Módulo de Armazenamento G' passa a apresentar uma queda, enquanto o Módulo de Perda G'' tem um aumento considerável. Isto é um reflexo direto da diminuição da capacidade do material de armazenar energia dentro de sua estrutura, o que acarreta dissipação energética, normalmente na forma de calor, devido a um rompimento da estrutura celulósica, o qual continua conforme a Frequência Angular aumenta, sendo refletido na queda de G' e no aumento de G'' .

Figura 30: a) Módulo de Armazenamento (G') e b) Módulo de Perda (G'') para a CMC (Amostra 0), a CNC – H_2SO_4 (Amostra 4) e a CNC – $FeCl_3$ (Amostra 18).



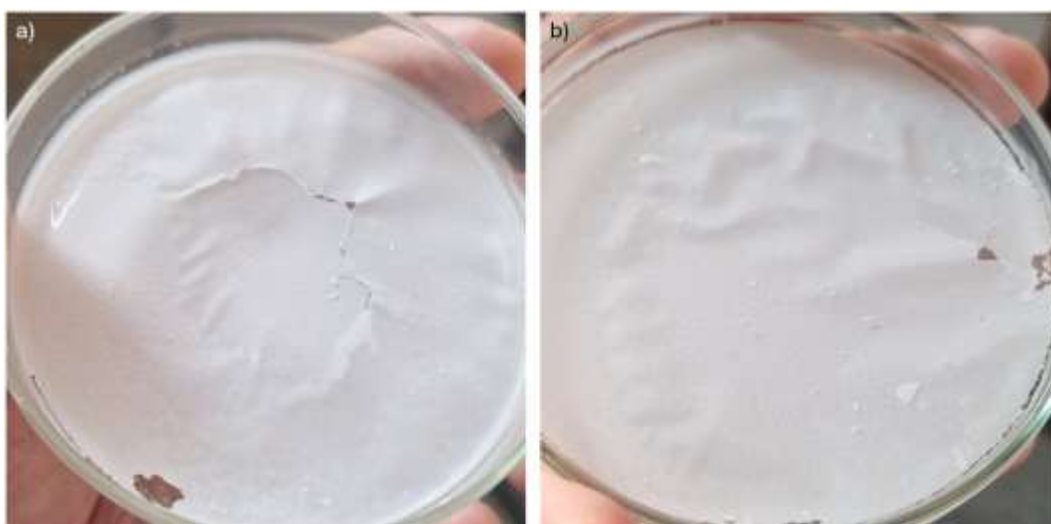
Fonte: O autor.

Comparando todas as diferentes análises aqui mencionadas, é evidente que ambos os processos de hidrólise alteram, de uma maneira ou de outra, propriedades da celulose microcristalina. Porém, além disso, é ainda mais notável que a hidrólise ácida, à base de ácido sulfúrico, é consideravelmente mais energética, principalmente devido à substituição química que ela proporciona na estrutura da celulose. Enquanto isso, quando se adiciona cloreto de ferro III à reação (e diminui-se a quantidade de ácido sulfúrico), esta ainda apresenta resultados e claras diferenças quando comparada às propriedades e características físico-químicas da celulose microcristalina, porém, estas são consideravelmente mais brandas.

5.2 TRATAMENTO VIA ULTRASSOM PARA OBTENÇÃO DE HIDROGEL E CARACTERIZAÇÕES ADEQUADAS

A Figura 31 traz imagens dos dois primeiros hidrogéis produzidos, visando a análise da influência do ultrassom na sua estrutura. Analisou-se então o Grau de Intumescimento de ambos os hidrogéis, cujos resultados serviram como veredito para confirmação da utilização do banho ultrassônico para produção dos hidrogéis e são apresentados na Tabela 11.

Figura 31: a) Hidrogel CMC pós banho ultrassônico de 30 minutos e b) hidrogel CMC sem banho ultrassônico.



Fonte: O autor.

Tabela 11: Primeiros hidrogéis: análise do Grau de Intumescimento.

	Hidrogel sem banho ultrassônico	Hidrogel pós banho ultrassônico
Massa Inicial (g)	0,44	0,47
Massa de Água adicionada (g)	10	10
Massa após 30 minutos (g)	1,86	2,84
Grau de Intumescimento (%)	322,72	504,25
Massa de Água adicionada (g)	20	20
Massa após 24 horas (g)	1,94	3,09
Grau de Intumescimento (%)	340,91	557,45

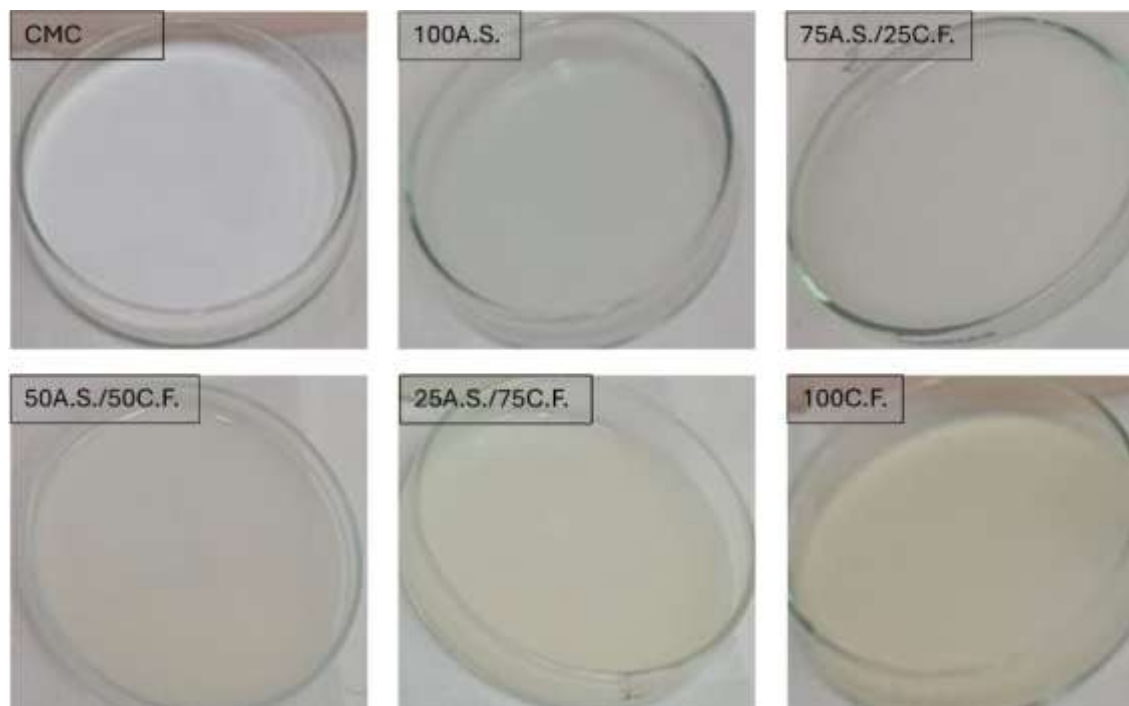
Fonte: O autor.

Pode-se observar que entre 30 minutos e 24 horas, mesmo sendo adicionada uma quantidade maior de líquidos, o grau de intumescimento de ambos os hidrogéis não sofreu grandes alterações (o hidrogel tratado com banho ultrassônico teve seu G.I. aumentado em 10,5%, enquanto aquele que não foi tratado com ultrassom teve aumento de apenas 5,6%).

Isto indica claramente que a matriz celulósica de ambos os hidrogéis estabiliza rapidamente a absorção de líquidos, conseguindo manter estes dentro de sua estrutura tridimensional por consideráveis intervalos de tempo. Além disso, é evidente o benefício proporcionado pelo uso do banho ultrassônico, tendo um aumento de mais de 60% no grau de intumescimento do material, o que consolidou o seu uso.

Todos os seis posteriores hidrogéis diferentes foram preparados em triplicata, em seguida sendo analisados estatisticamente. Eles são apresentados na Figura 32, onde podemos observar as suas estruturas e características visíveis à olho nu, em temperatura ambiente, sem estarem em contato com nenhuma solução aquosa.

Figura 32: Hidrogéis: CMC, A (100A.S.), B (75A.S./25C.F.), C (50A.S./50C.F.), D (25A.S./75C.F.) e E (100C.F.), devidamente preparados de acordo com suas respectivas formulações.



Fonte: O autor.

Conforme a concentração de CNC hidrolisada com FeCl_3 aumenta (de 0% no Hidrogel A até 100% no Hidrogel E), é visível a mudança de cor do gel. Esta mudança também se faz presente no Grau de Intumescimento de cada um dos diferentes géis, como abordado a seguir. Na Tabela 12 encontram-se as análises do grau de intumescimento realizadas para cada hidrogel. Como mencionado anteriormente, como a variação no G. I. entre 30 minutos e 24 horas não apresentou valores significativos, optou-se por analisar estes hidrogéis apenas após as 24 horas estando em contato com o meio líquido (nesse caso, água pura MilliQ).

Os dados apresentados na Tabela 13 são também apresentados na sua forma gráfica, na Figura 33. Cada hidrogel foi feito em triplicata, aplicando-se então o tratamento estatístico adequado para cada família de amostras. Na tabela, apresentam-se os valores médios, assim como o desvio padrão e o coeficiente de variação para cada grupo de hidrogéis produzido.

Tabela 12: Medidas de massa e Grau de Intumescimento dos Hidrogéis: CMC, A, B, C, D, e E.

	Massa Inicial (g)	Massa de água adicionada (g)	Massa após 24 horas (g)	Grau de Intumescimento (%)
Hidrogel CMC	0,47	20	3,09	557,5
	0,21		2,39	1038,1
	0,21		2,07	885,7
Hidrogel A (100A.S.)	0,88		1,44	63,6
	0,87		1,40	60,9
	0,86		1,38	60,5
Hidrogel B (75A.S./25C.F.)	0,74		1,97	166,2
	0,75		1,53	104,0
	0,66		1,55	164,9
Hidrogel C (50A.S./50C.F.)	1,19		2,40	101,7
	0,69		1,91	176,8
	0,78		2,36	202,6
Hidrogel D (25A.S./75C.F.)	0,57		1,37	140,4
	0,56		2,56	357,1
	0,59		1,45	145,8
Hidrogel E (100C.F.)	0,44		2,38	440,9
	0,44		2,09	375,0
	0,25		1,47	488,0

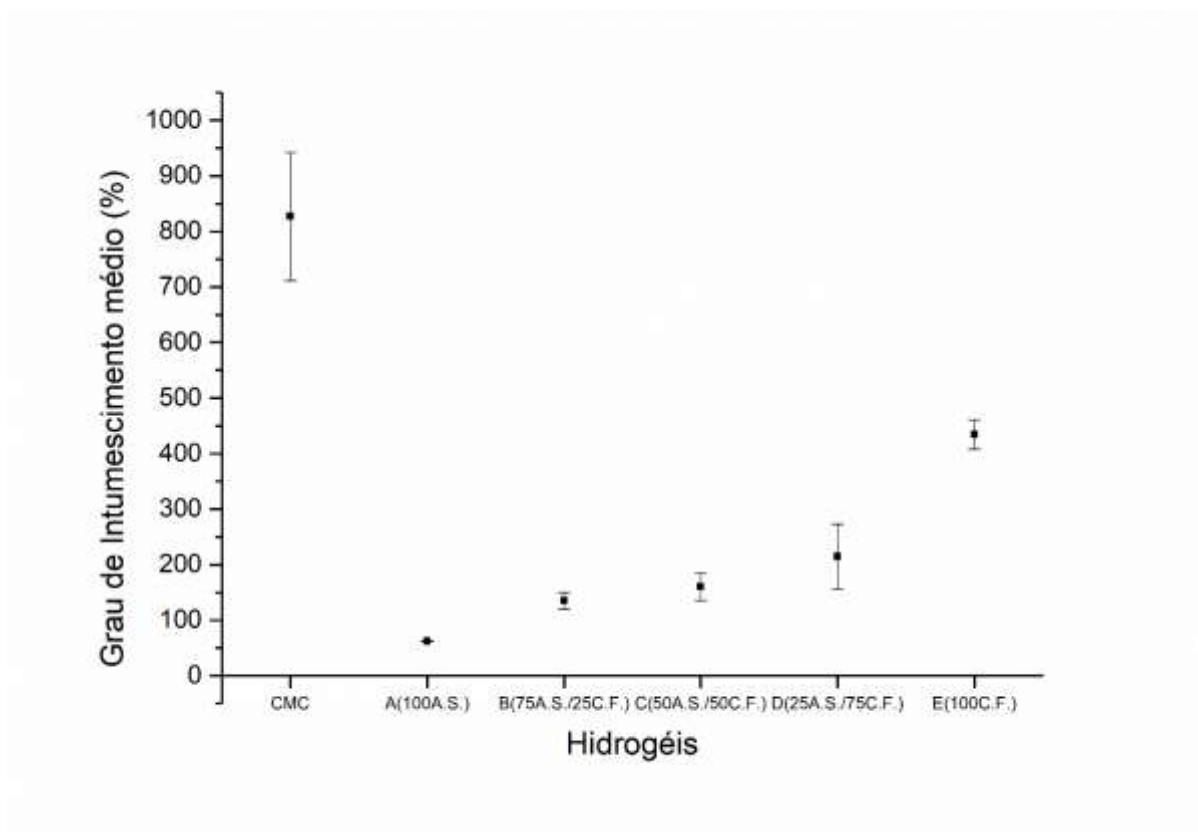
Fonte: O autor.

Tabela 13: Análise comparativa de propriedades entre amostras dos diferentes hidrogéis.

	Hidrogel CMC	Hidrogel A (100A.S.)	Hidrogel B (75A.S./25C.F.)	Hidrogel C (50A.S./50C.F.)	Hidrogel D (25A.S./75C.F.)	Hidrogel E (100C.F.)
Grau de Intumescimento (médio, em %)	827,1	61,7	135	160,4	214,4	434,6
Desvio Padrão	200,5	1,4	25,4	42,8	100,1	46,3
Coefficiente de Variação (%)	24,3	2,3	18,9	26,7	47,1	10,6

Fonte: O autor.

Figura 33: Análise gráfica comparativa do Grau de Intumescimento (médio, em %) dos diferentes hidrogéis.



Fonte: O autor.

É evidente que, dentre todos os hidrogéis produzidos, o Grau de Intumescimento é maior no qual a matriz é composta pela celulose em sua forma microcristalina, ou seja, anterior a qualquer ataque ácido. O G.I. sofre uma queda drástica, então, quando comparamos o Hidrogel CMC com o Hidrogel A (100A.S.), cuja matriz é constituída somente por celulose nanocristalina hidrolisada com ácido sulfúrico; o ataque ácido é responsável por diminuir em aproximadamente 92,5% a capacidade de inchamento do hidrogel.

A inserção de grupos químicos sulfato (SO_4) proporciona modificações químicas (alterações no índice de cristalinidade, na estabilidade térmica, na decomposição mássica e nos módulos de armazenamento e perda) e morfológicas (alterações no tamanho das partículas e na sua aglomeração) na estrutura celulósica, as quais afetam de maneira direta o Grau de Intumescimento.

Passando a comparar o Hidrogel A (100A.S.) com os demais (B (75A.S./25C.F.), C (50A.S./50C.F.), D (25A.S./75C.F.) e E (100C.F.)), nota-se um

crescimento no G.I conforme a porcentagem de celulose nanocristalina hidrolisada com cloreto de ferro III presente na matriz celulósica aumenta, chegando a um valor de G.I. equivalente a 52,5% daquele do Hidrogel CMC.

Esta diferença entre os hidrogéis CMC e E (100C.F.) pode ser atribuída, novamente, ao processo de hidrólise e suas alterações químicas e morfológicas. O uso do FeCl_3 proporcionou mudanças mais brandas nas propriedades gerais da celulose do que o uso de apenas H_2SO_4 , e isso é constatado também no Grau de Intumescimento.

O G.I. dos géis também pode ser relacionado aos Módulos de Armazenamento (G') e de Perda (G'') dos materiais celulósicos constituintes de suas matrizes. Como visto anteriormente na Figura 30, a CMC apresenta os menores valores de módulos, dentre as três amostras analisadas. Isto reflete no maior Grau de intumescimento apresentado. Para ambas as amostras de CNC, os valores maiores dos dois módulos também refletem em valores menores do Grau de Intumescimento.

De maneira geral, é evidente que o processo de hidrólise afeta negativamente o G.I. da celulose, porém, quando se trata da CNC hidrolisada à base de FeCl_3 , o intumescimento ainda apresenta valores consideravelmente altos, possíveis de aplicações nas mesmas áreas às quais os hidrogéis à base de CMC são empregados.

6 CONCLUSÕES

O processo de hidrólise ácida da celulose, seja realizado exclusivamente com ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou em combinação com ácidos de Lewis, como o cloreto de ferro III (FeCl_3), promove modificações estruturais e químicas significativas no material, resultando em partículas de maior cristalinidade e com propriedades distintas, que influenciam diretamente suas aplicações. O ácido sulfúrico, devido à sua ação mais agressiva, proporciona mudanças estruturais mais pronunciadas e facilmente detectáveis, enquanto o FeCl_3 conduz a um processo de hidrólise mais moderado, preservando parcialmente certas características da celulose original. Essa diferença no processamento impacta diretamente as propriedades finais da celulose nanocristalina (CNC) e, conseqüentemente, a funcionalidade dos hidrogéis obtidos a partir dela.

A celulose, seja na forma microcristalina ou nanocristalina (pós-hidrólise), apresenta grande potencial para aplicação como matriz de hidrogéis. Entre os parâmetros fundamentais para a caracterização desses hidrogéis, destaca-se o Grau de Intumescimento (G.I.), que reflete diretamente a capacidade de inchamento da matriz polimérica. Os resultados obtidos indicam que as características estruturais da celulose modificada afetam diretamente o G.I., demonstrando que a escolha do método de hidrólise influencia não apenas a morfologia e a química da CNC, mas também a funcionalidade final do hidrogel.

O ultrassom favorece o aumento do G.I., potencialmente devido à melhor dispersão das partículas na matriz do hidrogel e ao incremento nas interações intermoleculares. Assim, o emprego dessa técnica pode representar uma alternativa viável para otimizar as propriedades dos hidrogéis, ampliando seu potencial de aplicação em áreas como engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e dispositivos biomédicos.

Dessa forma, os achados deste estudo reforçam a importância da escolha criteriosa do método de hidrólise e do processamento complementar para a obtenção de hidrogéis de CNC com propriedades ajustáveis. O entendimento dos fatores que governam o comportamento dessas matrizes poliméricas abre caminho para futuras pesquisas voltadas ao aprimoramento da síntese e funcionalização desses materiais, contribuindo para o desenvolvimento de biomateriais sustentáveis e inovadores.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar o agente de reticulação;
- Modificar a quantidade de agente de reticulação;
- Aplicar ultrassom por diferentes períodos;
- Modificar a concentração de material celulósico;
- Modificar a fonte do material celulósico;
- Analisar os hidrogéis em diferentes meios aquosos.

REFERÊNCIAS

- 1 JIANG, W.; SHEN, P.; GU, J. Nanocrystalline cellulose prepared by double oxidation as reinforcement in polyvinyl alcohol hydrogels. **Journal of Polymer Engineering**, p. 67-74, 2019.
- 2 BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1048-1054, 2005.
- 3 BONDESON, D; MATHEW, A; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**. v. 13, p. 171-180, 2006.
- 4 ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno**. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- 5 DA COSTA, A. A. R.; BREDAS, F. T. **Obtenção de nanocristais de celulose a partir de fontes lignocelulósicas através da associação de rotas mecânicas e químicas**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.
- 6 ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.
- 7 DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 4609-4631, 2017.
- 8 CHING, T. W.; HARITOS, V.; TANKSALE, A. Ultrasound-assisted conversion of cellulose into hydrogel and functional carbon material. **Cellulose**, v. 25, p.2629-2645, 2018.
- 9 NICA, I.; ZAHARIA, C.; BARON, R. I.; COSERI, S.; SUTEU, D. Adsorptive materials based on cellulose: preparation, characterization and application for copper ions retention. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, p. 579-590, 2020.
- 10 KURECIC, M.; SMOLE, M. S. **Nanocomposites – New Trends and Developments**. 1. Ed. Croácia, InTech, 2012.
- 11 DITZEL, F. I. **Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 12 DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v 16, p. 220-227, 2013.

- 13 THOMAS, B.; RAJ, M. C.; ATHIRA, K. B.; RUBIYAH, M. H.; JOY, J., MOORES, A.; DRISKO, G. L.; SANCHEZ, C. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 11575-11625, 2018.
- 14 MOON, R. J. McGraw-Hill Yearbook in Science & Technology, **McGraw-Hill**, p. 225-228, Outubro, 2008.
- 15 SOFLA, M. R. K.; BROWN, R. J.; TSUZUKI, T.; RAINEY, T. J. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, 2016.
- 16 LUNARDI, V. B.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; YULIANA, M.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; ISMADJI, S. Nanocelluloses: sources, pretreatment, isolations, modification and its application as the drug carriers. **Polymers**, v. 13, 2021.
- 17 SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.
- 18 MORAIS, S. S. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte 1 – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos váteis. **Revista Árvore**, v. 29, p. 461-670, 2005.
- 19 LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
- 20 MEHANNY, S.; MAGD, E. E. A-E.; IBRAHIM, M.; FARAG, M.; MILLAN, R. G-S.; NAVARRO, J.; HABBAK, A. E. H. E.; EL-KASHIF, E. Extraction and characterization of nanocellulose from three types of palm residues. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 10, p. 526-537, 2021.
- 21 METZGER, J. O.; HÜTTERMANN, A.; Sustainable global energy supply on lignocellulosic biomass from afforestation of degraded areas. **Naturwissenschaften**, v. 96, p. 279-288, 2009.
- 22 LANGE, J. P.; Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry. **Catalysis for Renewables**, v. 1, fascículo 1, pp.39-48, Weinheim, Julho de 2007.
- 23 PRADHAN, D.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. **Carbohydrate Polymers**, v. 285, 2022.
- 24 NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and products**, v. 93, p. 2-25, 2016.

- 25 BHANDARI, J.; MISHRA, H.; MISHRA, P. K.; WIMMER, R.; AHMAD, F. J.; TALENGONKAR, S. Cellulose nanofiber aerogel as a promising biomaterial for customized oral drug delivery. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 2021-2031, 2017.
- 26 FRENSEMEIER, M.; KOPLIN, C.; JAEGER, R.; KRAMER, F.; KLEMM, D. Mechanical Properties of Bacterial Synthesized Nanocellulose Hydrogels. **Macromolecular Symposia**. Saarbrücken, v. 294, Fascículo 2, p. 38-44. Agosto de 2010.
- 27 DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L.A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**, v. 22, p 1075-1090, 2015.
- 28 GIRI, J.; ADHIKARI, R. A brief review on extraction of nanocellulose and its application. **Bibechana**, v. 9, p. 81-87, 2012.
- 29 ISLAM, M. T.; ALAM, M. M.; DI TORINO, P.; PATRUCCO, A.; MONTARSOLO, A.; ZOCCOLA, M. Preparation of nanocellulose: a review. **AATCC Journal of Research**, v. 1, p. 17-23, 2014.
- 30 BHAT, A. H.; KHAN, I.; USMANI, M. A.; UMAPATHI, R.; AL-KINDY, S. M. Z. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, 00. 750-777, 2019.
- 31 FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; LUZI, F.; SANTULLI, C.; KENNY, J. M.; TORRE. Binary PVA bio-nanocomposites containing cellulose nanocrystals extracted from different natural sources: part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 825-836, 2013.
- 32 BACAKOVA, L.; PAJOROVA, J.; BACAKOVA, M.; SKOGBERG, A.; KALLIO, P.; KOLAROVA, K.; SVORCIK. Versatile application of nanocellulose: from industry to skin tissue engineering and wound healing. **Nanomaterials**, v. 9, 2019.
- 33 BIAGIOTTI, J.; PUGLIA, D.; KENNY, J. M. A review on natural fiber-based composites-Part 1: Structure, processing and Properties of vegetable fibers, **Journal of Natural Fibers**, v. 1, p. 37-68, 2004.
- 34 SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- 35 SHUKRY, N.; FADEL, S. M.; AGBLEVOR, F. A.; EL-KALYOUNI, S. F. Some physical properties of acetosolv lignings from bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 434-444, 2008.
- 36 AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e da cristalinidade**. 2011. Tese

(Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

- 37 ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 83-92, 2010.
- 38 LEPPÄNEN, K.; ANDERSSON, S.; TORKKELI, M.; KNAAPILA, M.; KOTELNIKOVA, N.; SERIMAA, R. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering. **Cellulose**, v. 16, p. 999-1015, 2009.
- 39 KOVALOV, K. M.; ALEKSEEV, O. M.; LAZARENKO, M. M.; ZABASHTA, Y. F.; GRABOVSKII, Y. E.; TKACHOV, S. Y. Influence of Water on the Structure and Dielectric Properties of the Microcrystalline and Nano-Cellulose. **Nanoscale research Letters**, Ucrânia, v. 12, Fascículo 468, Julho de 2017.
- 40 FOUAD, H.; KIAN, L. K.; JAWAID, M.; ALOTAIBI, M. D.; ALOTHMAN, O. Y.; HASHEM, M. Characterization of Microcrystalline Cellulose Isolated from Conocarpus Fiber. **Polymers**, 2020.
- 41 KOPRA, R.; VANHATALO, K.; PÄÄRNILÄ, S.; PAPPINEN, A.; DAHL, O.; Bleaching Microcrystalline Cellulose Using Hydrogen Peroxide, Peracetic Acid and Ozone. **BioResources**, v. 16(4), p. 7991-8005, 2021.
- 42 KUPIAINEN, L. **Dilute acid catalyzed hydrolysis of cellulose-extension to formic acid**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de Oulu, Oulu, Finlândia, 2012.
- 43 HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.
- 44 GU, J.; CATCHMARK, J. M.; KAISER, E. Q.; ARCHIBALD, D. D.; Quantification of cellulose nanowhiskers sulfate esterification levels. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1809-1816, 2013.
- 45 POMIN, V. H.; VALENTE, A. P.; PEREIRA, M. S.; MOURAO, P. A. Mild acid hydrolysis of sulfated fucans: A selective 2-desulfation reaction and an alternative approach for preparing tailored sulfated oligosaccharides. **Glycobiology**, vol. 15, p. 1376-1385, 2005.
- 46 CAMACHO, M.; UREÑA, Y. R. C.; LOPRETTI, M.; CARBALLO, L. B.; MORENO, G.; ALFARO, B.; BAUDRIT, J. R. V. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues. **J. Renew. Mater.**, vol. 5, p. 271-279, 2017.

- 47 MOHOMANE, S. M.; MOTLOUNG, S. V.; KOAO L. F.; MOTAUNG, T. E. Effects of acid hydrolysis on the extraction of cellulose nanocrystals (CNCs): A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, vol 56, p. 691-703, 2022.
- 48 ARSEMIN-UÇAR, D. K.; KOREL, F.; LIU, L.; YAM, K. L. Characterization of bacterial cellulose nanocrystals: Effect of acid treatments and neutralization. **Food Chemistry**, vol. 336, 2021.
- 49 MACIEL, M. M. A. D.; BENINI, K. C. C. de C.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H. Obtainment and characterization of nanocellulose from an unwoven industrial textile cotton waste: Effect of acid hydrolysis conditions. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 126, p. 496-506, 2019.
- 50 DONG, X.; REVOL, J.-F.; GRAY, D.; Effect of microcrystalline preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, vol. 5, p. 19-32, 1998.
- 51 CHEN, Y. W.; LEE, H. V. Recent progress in homogeneous Lewis acid catalysts for the transformation of hemicellulose and cellulose into valuable chemicals, fuels and nanocellulose. **Reviews in Chemical Engineering**, vol. 36, p. 215-235, 2018.
- 52 ZHANG, A.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 1111-1114, 2010.
- 53 DEUSS, P. J.; BARTA, K.; DE VRIES, J. G.; Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform Chemicals. **Catalysis Science & Technology**, vol. 4, p. 1174-1196, 2014.
- 54 KISHIMOTO, C. T. M. **Obtenção e caracterização de nanocelulose com o uso de sais inorgânicos como agentes catalisadores da hidrólise ácida**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.
- 55 KAMIREDDY, Srinivas R. et al, Effects and mechanism of metal chloride salts on pretreatment and enzymatic digestibility of corn stover. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 52, p.1775-1782, 2013.
- 56 LIU, Li et al. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. **Bioresource technology**, vol. 100, n. 23, p. 5865-5871, 2009.
- 57 PENG, Lincai et al. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides. **Molecules**, v. 15, n. 8, p. 5258-5272, 2010.
- 58 ZUBIK, K.; SINGSHA, P.; WANG, Y.; MANUSPIYA, H.; NARAIN, R. Thermo-responsive poly(n-isopropylacrylamide)-cellulose nanocrystals hydrogels for wound dressing. **Polymers**, v. 9, p.1-17, 2017.
- 59 YANG, J.; HAN, C. R.; DUAN, J. F.; MA, M. G.; ZHANG, X. M.; XU, F.; SUN, R. C.; XIE, X. M. Studies on the Properties and formation mechanism of flexible

- nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly (acrylic acid). **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 22467-22480, 2012.
- 60 CHEN, C.; XI, Y.; WENG, Y. Recent advances in cellulose-based hydrogels for tissue engineering applications. **Polymers**, v. 14, 2022.
 - 61 MAO, J. J.; LI, S. H.; HUANG, J. Y.; MENG, K.; CHEN, G. Q.; LAI, Y. K. Recent advances of multifunctional cellulose-based hydrogels. **Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels**, v. 309, p.37-64, 2019.
 - 62 JAYARAMUDU, T.; KO, H-U.; KIM, H. C.; KIM, J. W.; MUTHOKA, R. M.; KIM, J. Eletroactive hydrogels made with polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals. **Materials**, v. 11, p.1-11, 2018.
 - 63 KIM, S. J.; LEE, K. J.; LEE, Y. M.; CHUNG, T. D.; LEE, S. H. Electrochemical behavior of an interpenetrating Polymer network hydrogel composed of poly (propylene glycol) and poly (acrylic acid). **Journal of Applied Polymer Sciences**, v. 89, p. 2301-2305, 2003.
 - 64 BONILLA, M. R.; SANCHEZ, P. L.; GIDLEY, M. J.; STROKES, J. R. Micromechanical model of biphasic biomaterials with internal adhesion: application to nanocellulose hydrogel composites. **Acta Biomaterialia**, v 29, p. 149-160, 2016.
 - 65 LYNCH, C. R.; KONDIAH, P. P. D.; CHOONARA, Y. E.; DU TOIT, L. C.; ALLY, N.; PILLAY, V. Hydrogel biomaterials for application in ocular drug delivery. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 228 (1-18), 2020.
 - 66 KIM, H. H.; KIM, J. W.; CHOI, J.; PARK, Y. H.; KI, C. S. Characterization of silk hydrogel formed with hydrolyzed silk fibroin-methacrylate via photopolymerization. **Polymer**, v. 153, p. 232-240, 2018.
 - 67 YIN, O. S.; AHMAD, IS.; AMIN, M. C. I. M. Synthesis of Chemical cross-linked gelatin hydrogel reinforced with cellulose nanocrystals (CNC). **AIP Conference Proceedings**, 375, 2014.
 - 68 POMARI, A. A. N.; MONTANHEIRO, T. L. A.; SIQUEIRA, C. P.; SILVA, R. S.; TADA, D. B.; LEMES, A. P. Chitosan hydrogels crosslinked by genipin and reinforced with cellulose nanocrystals: production and characterization. **Journal of Composites Science**, v. 84, 2019.
 - 69 OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; HALAL, S. L. M. E.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153-190, 2017.
 - 70 PAUKKONEN, H.; KUNNARI, M.; LAUREN, P.; HAKKARAINEN, T.; AUVINEN, V. V.; OKSAANEN, T.; KOIVUNIEMI, R.; YLIPERTTULA, M.; LAAKSONEN, T. Nanofibrillar cellulose hydrogels and reconstructed hydrogels as matrices for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 532, p. 269-280, 2017.

- 71 LAURÉN, P.; LOU, Y.; RAKI, M.; URTTI, A.; BERGSTRÖM, K.; YLIPERTTULA, M. Technetium-99m-labeled nanofibrillar cellulose hydrogel for in vivo drug release. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 65, p. 79-88, 2014.
- 72 YANG, G.; ZHANG, Z.; LIU, K.; JI, X.; FATEHI, P.; CHEN, J. A cellulose nanofibril-reinforced hydrogel with robust mechanical, self-healing, pH-responsive and antibacterial characteristics for wound dressing applications. **Journal of Nanobiotechnology**, China, v. 20, Fascículo 312, p. 1-16, 2022.
- 73 KRÜGER, M.; OOSTERHOFF, L. A.; VAN WOLFEREN, M. E.; SCHIELE, S. A.; ANDREAS, W.; GEJISEN, N.; LAPORTE, L. D.; VAN DER LAAN, L. J. W.; KOCK, L. M.; SPEE, B. Cellulose nanofibril hydrogel promotes hepatic differentiation of human liver organoids. **Advanced Healthcare Materials**, v. 9, p. 1901658 (1-12), 2020.
- 74 ZMEIJKOSKI, N.; SPASOJEVIC, D.; ORLOVSKA, I.; KOZYROVSKA, N.; SOKOVIC, M.; GLAMOCLIJ, J.; DMITROVIC, S.; MATOVIC, B.; TASIC, N.; MAKSIMOVIC, V.; SOSNIN, M.; RADOTIC, K. Bacterial cellulose-lignin composite hydrogel as a promising agent in chronic wound healing. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018.
- 75 NA, H.; BO, Y.; CHEN, D.; WANG, Y.; WANG, H.; HE, Y.; QIN, J. Cellulose-based self-healing hydrogel through boronic ester bonds with excellent biocompatibility and conductivity. **Royal Society of Chemistry**, v. 10, p. 11300-11310, 2020.
- 76 TRAN, V. T.; XU, X.; MREDHA, M. T. I.; CUI, J.; VLASSAK, J. J.; JEON, I. Hydrogel bowls for cleaning oil spills on water. **Water Research**, v. 145, p. 640-649, 2018.
- 77 MOTA, O. L.; GIMENEZ, F. I. Cellulose-Based Materials Crosslinked with Epichlorohydrin: A Mini Review. **Revista Virtual de Química**, v. 15, p. 159-170, 2022.
- 78 NATH, P. C.; DEBNATH, S.; SHARMA, M.; SRIDHAR, K.; NAYAK, P. K.; INBARAJ, B. S. Recent Advances in Cellulose-Based Hydrogels: Food Applications. **Foods**, v. 12, 2023.
- 79 NASUTION, H.; HARAHAH, H.; DALIMUNTHER, N. F.; GINTING, M. H. S.; JAAFAR, M.; TA, O. O. H.; ARUA, H. K.; HERFANANDA, A. L. Hydrogel and Effects of Crosslinking Agent on Cellulose-Based Hydrogels: A Review. **Gels**, v. 8, 2022.
- 80 JAYACHANDRAN, B.; PARVIN, T. N.; ALAM, M. M.; CHANDA, K.; BALAMURI, MM. Insights on Chemical Crosslinking Strategies for Proteins, **Molecules**, v. 27, 2022.
- 81 DEMITRI, C.; SOLE, R. D.; SCALERA, F.; SANNINO, A.; VASAPOLLO, G.; MAFFEZZOLI, A.; AMBROSIO, L.; NICOLAIS, L. Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p 2453-2460, 2008.

- 82 BENINI, K. C. C. C.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; REZENDE, M. C.; ARANTES, V.; Preparation of nanocellulose from Imperata brasiliensis grass using Taguchi method. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 337-346, 2018.
- 83 DITZEL, F. I.; PRESTES, E.; CARVALHO, B. M.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1577-1585, 2017.
- 84 CHOWDHURY, Z. Z.; CHANDRAN, R. R. R.; JAHAN, A.; KHALID, K.; RAHMAN, M. M.; AL-AIMIN, M.; AKBARZADEH, O.; BADRUDDIN, I. A.; KHAN, T. M. Y.; KAMANGAR, S.; HAMIZI, N. A. B.; WAHAB, Y. A.; JOHAN, R. B.; ADEBISI, G. A. Extraction of cellulose nano-whiskers using ionic liquid-assisted ultra-sonication: optimization and mathematical modelling using box-behnken design. **Symmetry**, v. 11, p. 1-20, 2019.
- 85 QU, R-J.; WANG, Y.; LI, D.; WANG, L-J. Rheological behavior of nanocellulose gels at various calcium chloride concentrations. **Carbohydrate Polymers**, v. 274, 2021.
- 86 BAN, M. T.; MAHADIN, N.; KARIM, K. J. A. Synthesis of hydrogel from sugarcane bagasse extracted cellulose for swelling Properties study. **Materials Today, Proceedings**, v. 50, p. 2567-2575, 2022.
- 87 ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros**, v. 23, p. 538-546, 2013.
- 88 HUGHES, M. P. The cellular zeta potential: cell electrophysiology beyond the membrane. **Integrative Biology**, v. 16. Oxford, 2024.
- 89 MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook**. 2. Ed. Alemanha, Coatings Compendia, 2006.