

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

CAROLINA TIEKO MAGALHÃES KISHIMOTO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE COM O
USO DE SAIS INORGÂNICOS COMO AGENTES CATALISADORES DA
HIDRÓLISE ÁCIDA

PONTA GROSSA
2018

CAROLINA TIEKO MAGALHÃES KISHIMOTO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE COM O
USO DE SAIS INORGÂNICOS COMO AGENTES CATALISADORES DA
HIDRÓLISE ÁCIDA

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais
para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de
Materiais.
Orientador: Profº Dr. Luis Antônio
Pinheiro

PONTA GROSSA

2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

K61 Kishimoto, Carolina Tieko Magalhães
Obtenção e caracterização de
nanocelulose com o uso de sais inorgânicos
como agentes catalisadores da hidrólise
ácida/ Carolina Tieko Magalhães Kishimoto.
Ponta Grossa, 2018.
105f.

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

Orientador: Prof. Dr. Luis Antônio
Pinheiro.

1.Nanocelulose. 2.Hidrólise ácida.
3.Sais inorgânicos. 4.CMC. 5.FeSO₄.
I.Pinheiro, Luis Antônio. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. III. T.

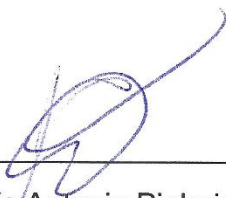
CDD: 620.11

CAROLINA TIEKO MAGALHÃES KISHIMOTO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE COM O USO DE
SAIS INORGÂNICOS COMO AGENTES CATALISADORES DA HIDRÓLISE
ÁCIDA

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

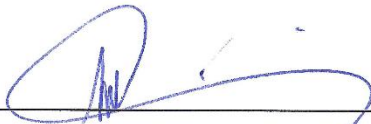
Ponta Grossa, 24 de janeiro de 2018



Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro (Orientador)

Doutor em Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Maria Helene Giovanetti Canteri

Doutora em Tecnologia de Alimentos

Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Doutor em Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir concluir mais uma etapa em minha vida.

Ao Professor Dr. Luís Antonio Pinheiro, pela oportunidade, orientação, auxílio e confiança depositada em mim.

A minha família, pelo grande apoio, incentivo durante todos os momentos.

A equipe de celulose, pelos conhecimentos compartilhados e ajuda nas realizações dos experimentos.

Aos técnicos do Laboratório Multiusuários pela gentil prestação de serviço.

RESUMO

A busca por novos materiais tem se caracterizado pelo desenvolvimento de processos mais sustentáveis, como a utilização de matérias-primas renováveis e a produção de compósitos não agressivos ao meio ambiente, sem que haja a perda de qualidade ou do desempenho. A obtenção de nanocelulose a partir de fibras vegetais e resíduos é um exemplo dessa nova visão que tem sido intensamente investigada devido as suas propriedades de elevada cristalinidade e área superficial específica. Porém para a obtenção destes nanocristais de celulose, é necessário que ocorra a digestão das regiões amorfas presentes no material lignocelulósico, através da clivagem hidrolítica das ligações de glicose, permanecendo assim apenas as regiões de alta cristalinidade. O processo mais comum é a hidrólise ácida que consiste na utilização de solventes como o ácido sulfúrico e ácido clorídrico, porém a força da hidrólise pode conduzir a uma despolimerização incontrolada da celulose resultando em produtos indesejáveis. Os sais inorgânicos FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , foram utilizados como um catalisador para o processo de hidrólise, uma vez reagem com a água e liberam os hidrônios H_3O^+ , aumentando a acidez da solução. Desta forma, a influência dos parâmetros concentração de sal e tempo de reação foram avaliados e determinadas as condições otimizadas para obter nanocelulose com máximo rendimento e alta cristalinidade. Assim as nanocelulose foram obtidas através da hidrólise com sais inorgânicos e apresentaram em sua maioria aumento de cristalinidade (91,73%) e de rendimento (76,2%). Sendo assim é uma solução alternativa, pois os sais inorgânicos apresenta menor acidez e portanto são menos corrosivos e menos severos, além de apresentarem menor impacto ambiental.

Palavras chave: nanocelulose; hidrólise ácida; sais inorgânicos; CMC; FeSO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; FeCl_3 .

Abstract

The search for new materials has been characterized by the development of more sustainable processes, such as the use of renewable raw materials and the production of non-aggressive composites to the environment, without loss of quality or performance. Obtaining nanocellulose from vegetable fibers and residues is an example of this new view that has been intensively investigated because of its high crystallinity and specific surface area properties. However, in order to obtain these cellulose nanocrystals, the amorphous regions present in the lignocellulosic material must be digested by the hydrolytic cleavage of the glucose bonds, thus leaving only the regions of high crystallinity. The most common process is acid hydrolysis consisting of the use of solvents such as sulfuric acid and hydrochloric acid, but the strength of the hydrolysis can lead to uncontrolled depolymerization of the cellulose resulting in undesirable products. The inorganic salts FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , were used as a catalyst for the hydrolysis process, once they react with water and release the H_3O^+ hydronium, increasing the acidity of the solution. In this way, the influence of the parameters salt concentration and reaction time were evaluated and the conditions optimized to obtain nanocellulose with maximum yield or with high crystallinity were determined. Thus the nanocellulose was obtained by hydrolysis with inorganic salts and presented in the majority of crystallinity increase (91.73%) and yield (76.2%). Therefore, it is an alternative solution, since the use of inorganic salts presents less acidity and therefore are less corrosive and less severe, besides having less environmental impact.

Keywords: nanocellulose; acid hydrolysis; inorganic salts; CMC; FeSO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; FeCl_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de uma fibra vegetal [5].	15
Figura 2: Regiões amorfas e cristalinas da celulose [8].	16
Figura 3: Estruturas químicas da xilose (a) e do ácido glucurônico (b) [9].	16
Figura 4: Representação de uma estrutura proposta para a lignina [9].	17
Figura 5: Representação esquemática dos componentes ao longo da parede celular das plantas [8].	17
Figura 6: Esquema da formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias da celulose, inter e intramolecularmente [10].	18
Figura 7: Estrutura da unidade básica da celulose [3].	19
Figura 8: Esquema do polimorfismo da celulose [14].	19
Figura 9: Estruturas cristalinas das celulosas nativas. A celulose I α apresenta uma estrutura cristalina tríclica (a) enquanto a celulose I β monoclinica (b) [18, 19].	19
Figura 10: Esquema do arranjo cristalino da celulose tipo I e II [14].	20
Figura 11: Ilustração do processo de polpação [35].	22
Figura 12: Esquema das regiões amorfas das fibrilas de celulose atacadas rapidamente em comparação com os domínios cristalinos [44].	23
Figura 13: Tipo de material obtido após os tratamentos mecânicos e hidrólise ácida, (a) nanofibras e (b) nanocristais de celulose de folhas de eucalipto [47].	24
Figura 14: Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose durante a preparação de NCC com H ₂ SO ₄ [50].	25
Figura 15: Mecanismo de conversão do xilano em xilose através do íon hidrônio [72].	28
Figura 16: Reação proposta da hidrólise da celulose com FeCl ₃ [68].	31
Figura 17: Sais inorgânicos a) FeSO ₄ , b) Fe ₂ (SO ₄) ₃ e c) FeCl ₃ adicionados a CMC.	35
Figura 18: Sistema experimental utilizado para o processo de hidrólise ácida [73].	35
Figura 19: Amostras em stubs (a), e em telas de cobre (b).	40
Figura 20: Distribuição de tamanho de partículas das amostras com FeSO ₄ 0,25 M (a) 60 e (b) 90 minutos.	44

Figura 21: Tamanho médio de partículas com o sal de FeSO_4 em tempo de hidrólise de (a) 60, (b) 90 e (c) 120 minutos.....	45
Figura 22: Distribuição de tamanho de partículas das amostras com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5 M (a) 60 e (b) 90 minutos.....	47
Figura 23: Tamanho médio de partículas com o sal de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em tempo de hidrólise de (a) 60, (b) 90 e (c) de 120 minutos.	48
Figura 24: Distribuição de tamanho de partículas das amostras com FeCl_3 (a) 0,25 M e 60 min (b) 0,5 M e 90 min.	50
Figura 25: Tamanho médio de partículas com o sal de FeCl_3 em tempo de hidrólise de (a) 60, (b) 90 e (c) 120 minutos.....	51
Figura 26: Gráficos de rendimento das hidrólises com sais em diferentes tempos de reação (a) 60, (b) 90 e (c) 120 minutos.	54
Figura 27: Gráfico das médias do potencial zeta para mesma concentração de ácido sulfúrico (1M) e temperatura (85 °C) variando os tempos em (a) 60, (b) 90 e (c) 120 min	56
Figura 28: Difrátogramas de raios X da CMC e das amostras hidrolisadas com o sal FeSO_4 nas diferentes concentrações e tempos.	58
Figura 29: Difrátograma do FeSO_4 [88].....	59
Figura 30: Difrátogramas de raios X da CMC e das amostras hidrolisadas com o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas diferentes concentrações e tempos.....	59
Figura 31: Difrátogramas de raios X da CMC e das amostras hidrolisadas com o sal FeCl_3 nas diferentes concentrações e tempos.	60
Figura 32: Índice de cristalinidade das amostras hidrolisadas com os sais inorgânicos em diferentes condições (a) 60 min, (b) 90 min e (c) 120 min.	63
Figura 33: Espectros de FTIR das amostras hidrolisadas variando as concentrações e tempo de reação (a) FeSO_4 (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e (c) FeCl_3	66
Figura 34: Perda de massa e taxa de perda de massa para a CMC hidrolisada sem sal.	68
Figura 35: Perda de massa e taxa de perda de massa para as amostras hidrolisadas com FeSO_4 nas diferentes concentrações.	69
Figura 36: Perda de massa e taxa de perda de massa para as amostras hidrolisadas com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas diferentes concentrações.....	71
Figura 37: Perda de massa e taxa de perda de massa para as amostras hidrolisadas com FeCl_3 nas diferentes concentrações.	72
Figura 38: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CMC hidrolisada com tempo de 90 minutos com aumento de (a)2.000x e (b)100.000x.	73

Figura 39: CMC hidrolisada com FeSO_4 com aumento de 2.000x (a) 55.000x (b) e 100.000x (c).....	75
Figura 40: CMC hidrolisada com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com aumento de 1.000x (a) 50.000x (b) e 150.000x (c).....	77
Figura 41: CMC hidrolisada com FeCl_3 com aumento de 1.000x (a) 120.000x (b) e 18.000x (c).....	79
Figura 42: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura nos aumentos de (a) 20.000x, (b)27.700x e (c)38.500x.....	81
Figura 43: Imagem da região onde foram feitas as microanálises.	84
Figura 44: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a microanálise dos espectros, (a)espectros de 1-4 (b) 5-8 (c) 9 e (d) 10-13.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas da celulose nanocristalina e outras fibras utilizadas como reforço [37].	23
Tabela 2: Whiskers obtidos de diferentes matérias-primas a partir da hidrólise ácida [58].	27
Tabela 3: Planejamento experimental das hidrólises com os sais inorgânicos, com condições fixas de 1M de H_2SO_4 e temperatura de 85 °C.	37
Tabela 4: Resultados do tamanho médio de partículas das amostras hidrolisadas com $FeSO_4$ (a), $Fe_2(SO_4)_3$ (b) e $FeCl_3$ (c).	41
Tabela 5: Tamanho médio de partículas da CMC hidrolisada sem sal.	42
Tabela 6: Distribuição do tamanho de partículas em relação as porcentagens de intensidades da hidrólise com $FeSO_4$.	43
Tabela 7: Distribuição do tamanho de partículas em relação as porcentagens de intensidades da hidrólise com $Fe_2(SO_4)_3$.	46
Tabela 8: Distribuição do tamanho de partículas em relação as porcentagens de intensidades da hidrólise com $FeCl_3$.	49
Tabela 9: Rendimento obtido das amostras hidrolisadas com os sais inorgânicos.	53
Tabela 10: Respostas de índice de cristalinidade e rendimento.	62
Tabela 11: Dados da análise termogravimétrica da celulose microcristalina (CMC).	68
Tabela 12: Dados da análise termogravimétrica das amostras hidrolisadas com $FeSO_4$.	69
Tabela 13: Dados da análise termogravimétrica das amostras hidrolisadas com $Fe_2(SO_4)_3$.	70
Tabela 14: Dados da análise termogravimétrica das amostras hidrolisadas com $FeCl_3$.	72
Tabela 15: Composição química dos espectros 1 ao 4.	85
Tabela 16: Composição química dos espectros 5 ao 8.	85
Tabela 17: Composição química dos espectros 9 ao 13.	86
Tabela 18: Composição química através de WDS.	87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral:	13
2.2 Objetivos Específicos:	13
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.1 Fibras lignocelulósicas	14
3.1.1 Celulose	18
3.1.2 Polpação e branqueamento	21
3.2 Nanocristais de celulose (NCC)	22
3.3 Hidrólise com sais inorgânicos.....	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Material	34
4.2 Métodos	34
4.2.2 Avaliação dos parâmetro do processo de hidrólise.....	36
4.2.3 Técnicas de caracterização.....	37
4.2.3.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	37
4.2.3.2 Difratometria de raios X.....	38
4.2.3.3 Análise termogravimétrica	38
4.2.3.4 Distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta.....	38
4.2.3.5 Concentração da nanocelulose em suspensão	39
4.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura- FEG/ STEM.....	39
4.2.3.7 Espectroscopia de dispersão em energia- EDS.....	40
4.2.3.8 Espectrometria de fluorescência de raios X por composição- WDS ..	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Avaliação dos parâmetros do processo de extração da nanocelulose pela hidrólise ácida.....	41
5.2 Rendimento	52

5.3 Potencial zeta.....	56
5.4 Difração de raios X	57
5.5 Índice de cristalinidade.....	61
5.6 Espectroscopia na região do infravermelho	65
5.7 Análise termogravimétrica	67
5.8 Morfologia.....	73
5.9 Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) e de fluorescência de raios X por composição- WDS.....	83
6. CONCLUSÃO	88
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO	89
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
APÊNDICES.....	99
APÊNDICE A- Distribuição de tamanho de partículas.....	100
APÊNDICE B- Espectros de infravermelho.....	104
APÊNDICE C- Análise termogravimétrica.....	105

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os crescentes problemas ambientais ocasionados pelo grande consumo de materiais plásticos têm despertado o interesse da comunidade científica na busca de novos materiais de fácil biodegradabilidade e que causem menor impacto ambiental [1,2].

Assim as fibras lignocelulósicas são consideradas como grande potencial de reforço mecânico em compósitos, aumentando suas propriedades mecânicas em condições adequadas de processamento. Isso porque apresenta em suas características, baixa densidade, alta disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.

A nanocelulose está atraindo grande atenção dos pesquisadores, por possuir menor toxicidade aliada ao seu custo, comparada a alguns plásticos. A incorporação de uma pequena quantidade de aditivo em escala nanométrica pode produzir compósitos com propriedades melhoradas que podem ter diferentes aplicações industriais e tecnológicas, resultando em produtos inovadores.

Nesse contexto, o número de investidores que vem produzindo nanocelulose em escala industrial, desde 2012, tem crescido nos últimos anos. Algumas organizações vem investindo de forma inovadora na produção de nanocelulose em escala industrial. Esse investimento é necessário, uma vez que para obter esse produto, o processo envolve o controle de alguns parâmetros como reagentes, tempo e temperatura, chamada hidrólise ácida.

O processo promove a remoção das regiões amorfas da estrutura celular levando a uma purificação das fibras, obtendo como produto final a celulose nanométrica com alto grau de cristalinidade. Porém há um grande desafio, uma vez que sua extração leva a um baixo rendimento e aglomeração das partículas. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é obter maior rendimento e alto índice de cristalinidade da celulose microcristalina comercial (CMC) através do processo de hidrólise ácida, utilizando como catalisadores alguns sais inorgânicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

- Obter aumento no rendimento da celulose nanocristalina através do uso de sais inorgânicos como solvente/catalisador do processo de hidrólise ácida.

2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar a influência dos parâmetros do processo de hidrólise quanto a concentração de sal inorgânico e tempo de reação, utilizando como matéria-prima a celulose microcristalina;
- Avaliar a eficiência dos sais de FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 quanto ao rendimento, cristalinidade e potencial zeta das soluções de nanocristais obtidas através da hidrólise ácida;
- Analisar através de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, as nanopartículas produzidas pela hidrólise ácida.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fibras lignocelulósicas

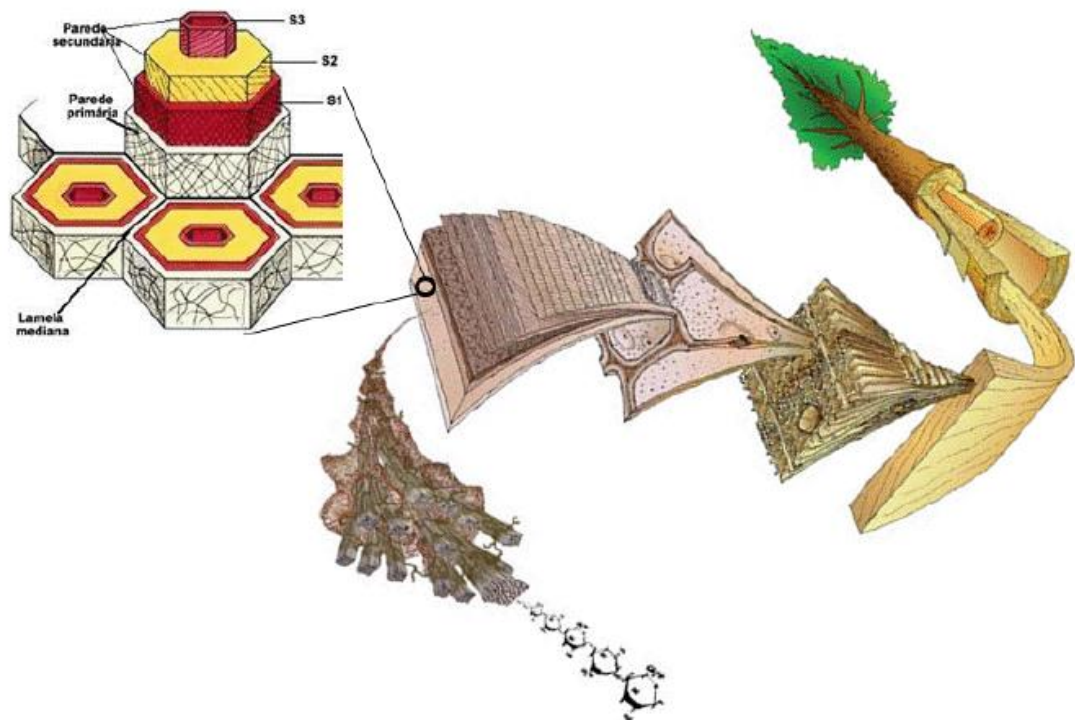
As fibras vegetais possuem uma estrutura muito complexa, atualmente são utilizadas como agente de reforço por serem materiais biodegradáveis. Nessas, existe uma sobreposição de camadas que correspondem a uma mistura de macromoléculas [3].

Segundo Silva et al. [4], cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária, constituída por três camadas (S1, S2 e S3), mostradas na Figura 1 [5].

As propriedades mecânicas da fibra são determinadas pela camada intermediária S2, que consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas [6].

As composições químicas das paredes primária e secundária também são diferentes. A parede primária é rica em pectinas e hemiceluloses, enquanto que a parede secundária é rica em celulose, hemiceluloses e lignina. A parede primária é mais acessível quimicamente e seus principais constituintes, as pectinas, podem ser removidas em extração com água quente [7]. Porém, a maior parte dos componentes de interesse está localizada na parede secundária que é espessa e lignificada e, por este motivo, é o alvo das metodologias de pré tratamento.

Figura 1: Estrutura de uma fibra vegetal [5].



Além das microfibrilas cristalinas de celulose, a fibra é constituída de fases amorfas, predominantemente hemicelulose e lignina, embora haja também celulose amorfa (Figura 2). A hemicelulose é constituída por polissacarídeos que diferem da celulose pela composição de várias unidades de açúcares, por cadeias moleculares muito mais curtas e por ramificações das cadeias. As unidades de açúcares que formam as hemiceluloses podem ser subdivididas em grupos como pentoses (xilose, arabinopirranose, arabinofuranose), hexoses (glicose, manose, galactose), ácidos urônicos e deoxi-hexoses [6]. Na Figura 3, estão indicados os principais açúcares. As hemiceluloses estão associadas à celulose nas paredes das células das plantas.

Figura 2: Regiões amorfas e cristalinas da celulose [8].

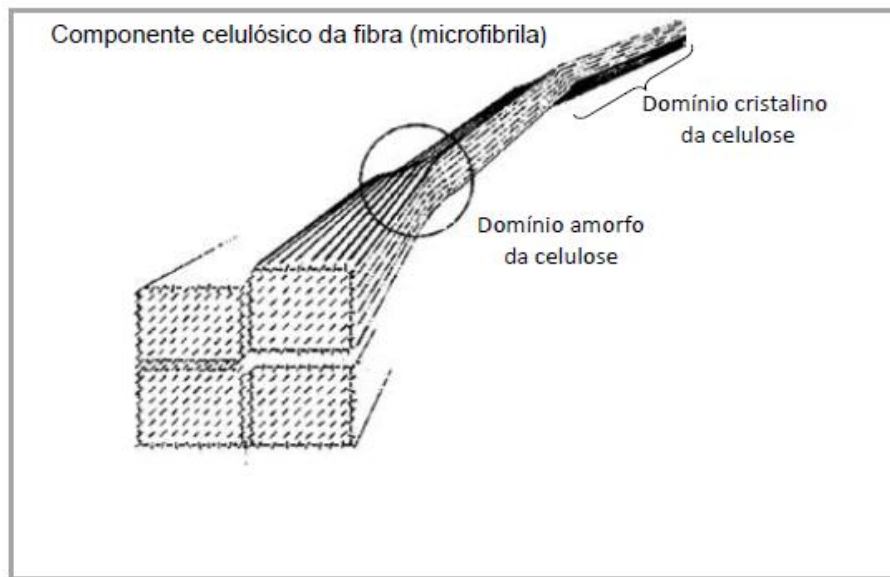
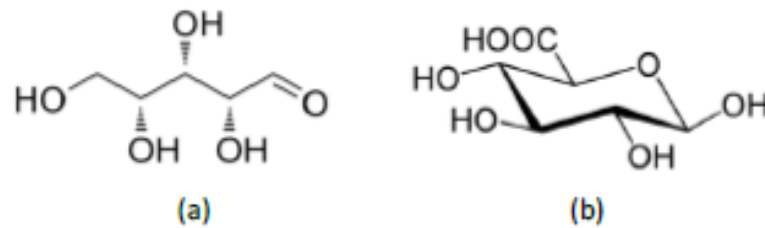
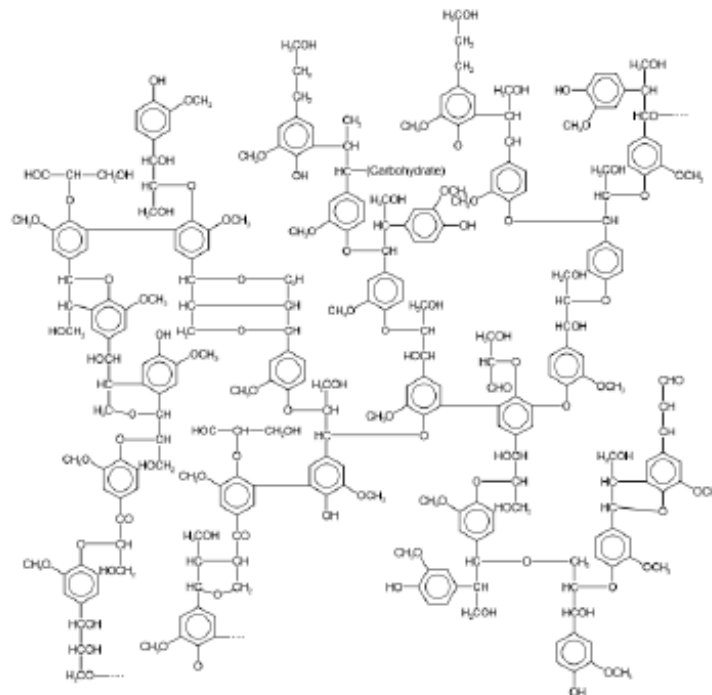


Figura 3: Estruturas químicas da xilose (a) e do ácido glucurônico (b) [9].



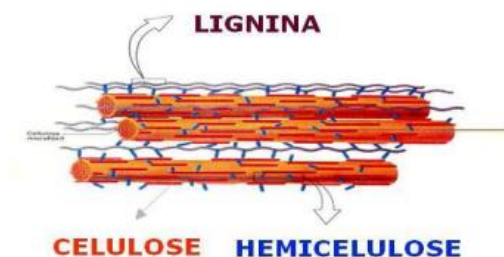
A lignina, por sua vez, é constituída de moléculas diferentes das dos polissacarídeos, sendo formada por um sistema aromático composto por unidades fenilpropano, que pode ser representado pela Figura 4. Durante o desenvolvimento das células das plantas, ela é incorporada como o último componente nas paredes, interpenetrando as fibrilas e assim enrijecendo as paredes das células.

Figura 4: Representação de uma estrutura proposta para a lignina [9].



Dessa forma, a fibra vegetal pode ser entendida, por si só, como um material compósito que contém regiões cristalinas (microfibrilas de celulose) embebidas em regiões amorfas (“matriz” de lignina e hemicelulose, principalmente) como mostrado na Figura 5.

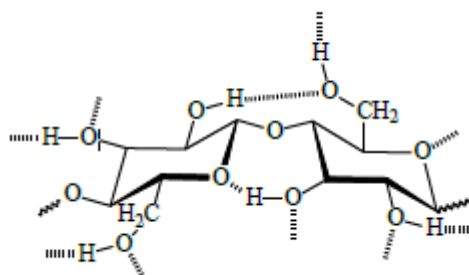
Figura 5: Representação esquemática dos componentes ao longo da parede celular das plantas [8].



Nas regiões cristalinas das microfibrilas, as cadeias de celulose estão firmemente empacotadas por uma forte e complexa rede de ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A grande quantidade de ligações de hidrogênio existente entre as cadeias (2 por glucopiranoose) e intra-cadeias (2-3 por

glucopirranose) como mostrado na Figura 6 produz estáveis fibras supramoleculares de grande resistência à tração.

Figura 6: Esquema da formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias da celulose, inter e intramolecularmente [10].

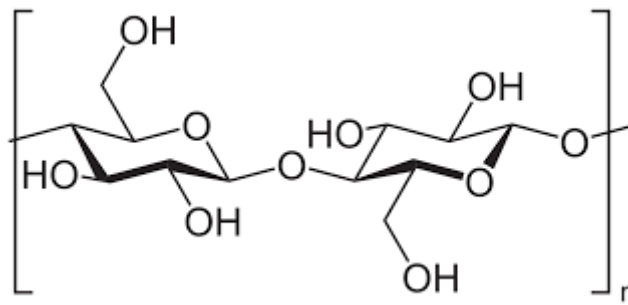


3.1.1 Celulose

A celulose é um polímero natural linear cuja unidade repetitiva é formada a partir de duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4- glicosídicas (Figura 7). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular, como esquematizado na Figura 6. O grau de cristalinidade da celulose é fornecido em função do número de unidades de glicose que formam uma única cadeia. Assim, o seu peso molecular e grau de cristalinidade variam de acordo com sua origem e processamento [11].

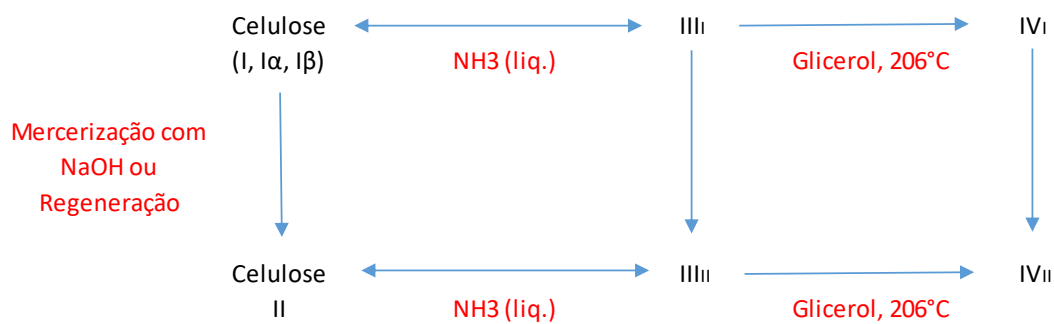
Em termos de solubilidade, a celulose é mais resistente quimicamente a bases fortes, mas em ácidos é facilmente hidrolisada em açúcares solúveis em água [12]. Devido a essas ligações de hidrogênio inter e intra moleculares, há uma forte tendência de a celulose formar cristais completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos [3]. Em adição, a celulose é higroscópica em condições normais de atmosfera absorvendo em torno de 8 a 14% de água [13].

Figura 7: Estrutura da unidade básica da celulose [3].



A celulose cristalina possui diferentes polimorfos (I, II, III, IV), com possibilidade de conversão entre si, conforme esquema da Figura 8.

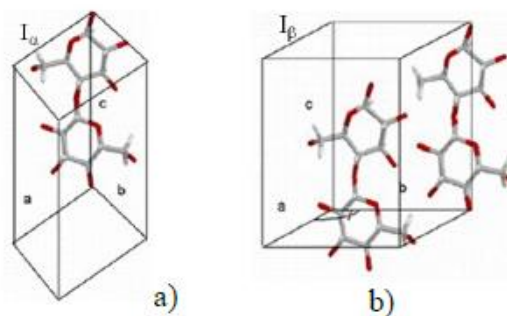
Figura 8: Esquema do polimorfismo da celulose [14].



Adaptado pelo autor.

No entanto, a celulose natural é a celulose tipo I, que se pode apresentar na forma de duas estruturas cristalinas [15, 16, 17]: uma estrutura triclinica, conhecida como celulose I α , e uma estrutura monoclinica, conhecida como I β , representadas na Figura 9.

Figura 9: Estruturas cristalinas das celulosas nativas. A celulose I α apresenta uma estrutura cristalina triclinica (a) enquanto a celulose I β monoclinica (b) [18, 19].



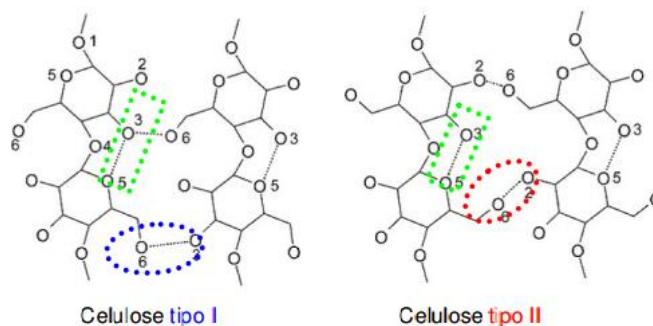
A predominância da fração $I\alpha$ ou $I\beta$ na celulose nativa depende de sua origem. Segundo Klemm *et al.* [20] a celulose de bactéria e de alga (*Valonia*) contém larga quantidade da célula unitária $I\alpha$, triclínica, enquanto nas celulosas de algodão, rami e madeira, predomina a célula unitária $I\beta$, monoclínica.

A celulose do tipo II é a forma cristalina que surge da recristalização com NaOH aquoso e é termodinamicamente a forma cristalina mais estável, devido às ligações de hidrogênio. As celulosas III_I e III_{II} são obtidas a partir do tratamento com amônia líquida da celulose I e II, respectivamente. A celulose IV é o resultado do aquecimento da celulose III e, geralmente essa transformação é parcial.

A celulose do tipo I, formada por cadeias de glucose β - (1 $\rightarrow$ 4) com arranjo paralelo, sintetizadas pela maioria das plantas e também pela bactéria *Acetobacter xylinum* em cultura estática; enquanto que a celulose do tipo II é organizada de maneira randômica, antiparalela, ligada por numerosas ligações de hidrogênio que conferem à celulose II maior estabilidade termodinâmica [21].

No esquema da Figura 10 está indicado uma maior distinção supramolecular da celulose do tipo I e recristalização do tipo II. A principal ligação intramolecular é a ligação polimórfica O3-H $\rightarrow$ O5, a qual confere a celulose uma ligação rígida e forma linear. A celulose I possui uma ligação intermolecular em O6-H $\rightarrow$ O3. A celulose II possui na posição O6-H $\rightarrow$ O2. A ligação intermolecular da celulose I difere da encontrada na celulose II pelo arranjo paralelo da celulose I e direção antiparalela da celulose II [14].

Figura 10: Esquema do arranjo cristalino da celulose tipo I e II [14].



3.1.2 Polpação e branqueamento

A celulose é o composto orgânico mais abundante na crosta terrestre. Estimam-se valores da ordem de 180 bilhões de toneladas produzidas por ano, [22] sendo que a imensa maioria é biossintetizada por plantas superiores e algas, por meio da fotossíntese, e por outros organismos não-fotossintetizantes como bactérias, invertebrados marinhos, fungos e amebas. Entretanto, celulosas também podem ser preparadas em laboratório [3, 20].

O aproveitamento da biomassa como matéria-prima para insumos químicos depende da eficiência da conversão de sua estrutura, a qual possui acesso limitado devido às forças de ligações entre os componentes macromoleculares e de fatores relacionados a parede celular, como espessura, heterogeneidade e grau de lignificação [23]. Por esses motivos, uma etapa de pré-tratamento é necessária para modificar a composição e aumentar a área superficial da biomassa, aumentando assim a suscetibilidade à hidrólise e alto rendimento [24].

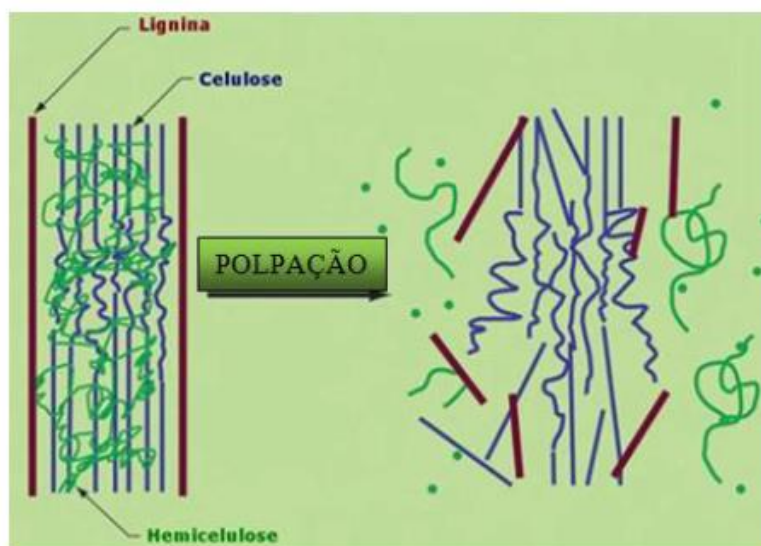
O processo de polpação consiste em desmembrar o complexo lignina-celulose-hemicelulose (Figura 11) através de processo químico intenso, como a utilização de soda, *kraft*, sulfito e organosolve. Nesta etapa, a lignina e hemicelulose são removidas das fibras por métodos químicos, físicos, térmicos e biológicos ou pela combinação desses [25, 26].

Os processos utilizam altas concentrações de reagentes químicos juntamente com temperatura e pressão. Por exemplo, na polpação soda o bagaço é tratado por uma solução aquosa de hidróxido de sódio em temperaturas que podem chegar a 160 °C. A remoção da lignina é dada pela clivagem das ligações éteres em unidade fenólicas e posteriormente em unidades fenólicas eterificadas, assim esses grupos são solúveis em meio alcalino [27]. Já o processo organosolve, os solventes utilizados são orgânicos e funcionam na solubilização de fragmentos de lignina [28]. Como esse processo não inclui utilização de reagentes inorgânicos nos licores de cozimento, a lignina e hemicelulose podem ser recuperadas. Utiliza-se de temperaturas e pressões elevadas para viabilizar a reciclagem e recuperação das ligninas e hemicelulosas [29, 30]. Nesse processo, os solventes orgânicos solubilizam o fragmento da

lignina. Quando o processo está em altas temperaturas (185- 210 °C), não há necessidade de adicionar um ácido como catalisador, pois os grupos acetilas nas hemiceluloses respondem à acidez do meio [30, 31].

Entretanto, esse processo de polpação não é suficiente para extrair totalmente a lignina presente na matéria-prima, necessitando de etapas subsequentes, como o branqueamento para a remoção de substâncias químicas remanescentes do processo de polpação capazes de gerar cor à polpa (lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não celulósicos e impurezas diversas) [32]. Esses processos envolvem reagentes químicos à base de cloro, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio [33], e geralmente repetidas vezes dependendo do grau desejado [34].

Figura 11: Ilustração do processo de polpação [35].



3.2 Nanocristais de celulose (NCC)

Os nanocristais ou *nanowhiskers* de celulose (NCC) consistem de partículas com alto grau de cristalinidade, com alta área específica e podem ser obtidos a partir de uma fibra lignocelulósica submetida aos tratamentos de polpação e branqueamento [16].

A cristalinidade e as dimensões destes cristalitos dependem da origem das fibras de celulose assim como das condições de hidrólise ácida. Para os NCC de algodão, por exemplo, a microscopia eletrônica descreve dimensões em

torno de 10 nm em diâmetro e 150 nm em comprimento [16]. Salienta-se que, quanto maior esta relação entre comprimento e espessura das nanopartículas (razão de aspecto) maior é a capacidade de reforço esperada das fibras.

Entre as vantagens para a utilização de NCC pode-se salientar a sua baixa densidade, seu caráter renovável e sua biodegradabilidade, além das suas altas propriedades mecânicas, comparadas com outras fibras utilizadas como reforço (Tabela 1) [36, 37]. Além disso, estudos de citotoxicidade *in vitro* mostraram que os NCC não são tóxicos à proliferação de célula, apontando boas perspectivas no uso dos NCC como reforços de polímeros em aplicações biomédicas [38].

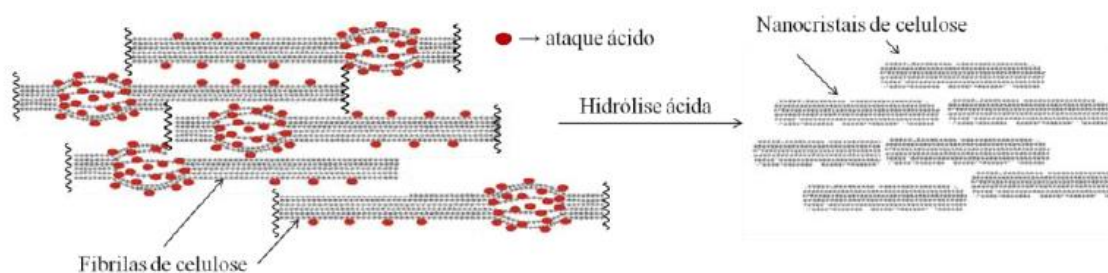
Tabela 1: Propriedades mecânicas da celulose nanocristalina e outras fibras utilizadas como reforço [37].

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	Módulo específico (E/ ρ)
Celulose nanocristalina	1,5- 1,6	100- 130	81,3
Fibra de Kevlar	1,5	60- 125	83,3
Fibra de vidro	2,6	70	26,9
Aço	8,0	200- 220	27,5

Adaptado pelo Autor

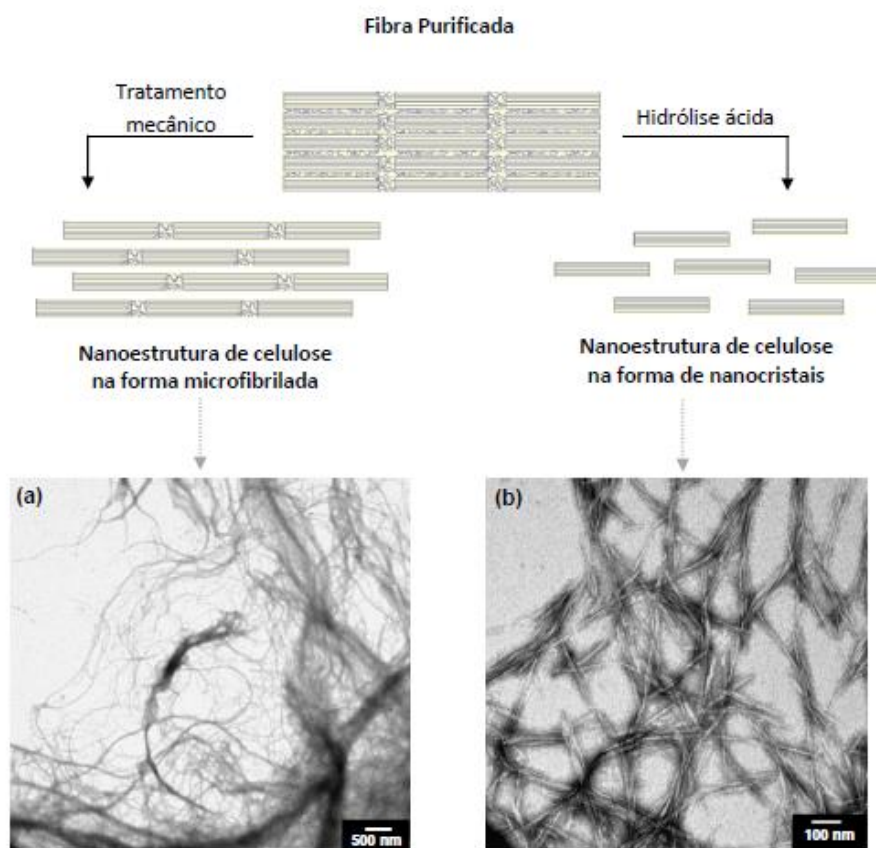
Atualmente, os NCC são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática [18,39,40], hidrólise assistida por ultrassom [41], dissolução em N,N-13 dimetilacetamida (DMAc)/LiCl [42] e líquidos iônicos [43]. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida ilustrada na Figura 12 [4, 44].

Figura 12: Esquema das regiões amorfas das fibrilas de celulose atacadas rapidamente em comparação com os domínios cristalinos [44].



Para a obtenção de celulose microfibrilada ou nanofibra de celulose os tratamentos mecânicos como cisalhamento e pressão também são comumente utilizados. A Figura 13 ilustra a diferença entre os dois tipos de materiais mais comumente isolados: nanofibras e nanocristais de celulose. Os dois tipos de materiais diferem pelas suas estruturas, formadas majoritariamente por domínios cristalinos de celulose, enquanto que as nanofibras apresentam os domínios amorfos de celulose ligando esses domínios cristalinos, formando fios longos de celulose [45, 46, 47].

Figura 13: Tipo de material obtido após os tratamentos mecânicos e hidrólise ácida, (a) nanofibras e (b) nanocristais de celulose de folhas de eucalipto [47].

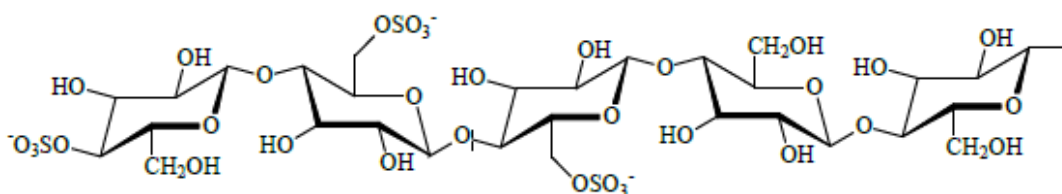


Na hidrólise, as regiões amorfas, sem orientação preferencial, são facilmente atacadas. Os íons hidrônio penetram entre as cadeias de celulose, nas regiões amorfas, promovendo a clivagem hidrolítica de ligações glicosídicas e isolamento das regiões cristalinas em forma de agulhas, chamadas *whiskers* ou nanocristais de celulose [48].

O procedimento típico consiste em submeter as fibras celulósicas ao processo de hidrólise ácida (H_2SO_4 ou HCl) sob condições controladas (tempo,

temperatura). Posteriormente a suspensão é diluída e lavada com sucessivas centrifugações. Por fim, é realizada uma diálise contra água destilada para remoção das moléculas residuais de ácido. Além de ácido clorídrico e sulfúrico, o ácido fosfórico [44] e bromídrico [49] também podem ser utilizados. Quando o ácido clorídrico é utilizado na obtenção dos NCC, tem-se um material com limitada dispersão em solução aquosa [50], uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando o H_2SO_4 é utilizado na hidrólise, ocorre além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxil formando éster - sulfatos (Figura 14), negativamente carregados. Essas cargas na superfície dos NCC, geram repulsão eletrostática entre as nanopartículas, assim a suspensão obtida apresenta-se estável para valores (em módulo) superiores a -25 mV [51, 52].

Figura 14: Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose durante a preparação de NCC com H_2SO_4 [50].



Dong e colaboradores [53] relataram que o aumento no tempo de hidrólise da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, gerou diminuição no comprimento dos nanocristais, e na carga superficial, devido a extensão do processo de sulfatação.

Segundo Samir *et al* [15] e Dufresne *et al* [54], NCC extraídos através de hidrólise ácida feita com ácido sulfúrico formam suspensões aquosas mais estáveis do que aqueles obtidos a partir de ácido clorídrico, devido à presença de cargas negativas na superfície dos NCC (grupos sulfato), que ocasionam um equilíbrio eletrostático decorrente das forças de repulsão entre elas [55]. Porém, a introdução de grupos sulfatos compromete a estabilidade térmica dos NCC pois, sob aquecimento, esses grupos se desprendem e catalisam a degradação dos NCC [18].

Nos estudos de Taipina [56], utilizou-se ácido sulfúrico e ácido clorídrico para a obtenção de nanocristais de celulose, para posteriormente incorporá-los

como aditivos em matriz polimérica. Os nanocompósitos contendo nanocristais obtidos da hidrólise com ácido sulfúrico apresentaram ganho no módulo elástico, porém houve degradação da carga no processamento. Já os nanocristais isolados com HCl apresentaram ganhos em módulo elástico e nenhum sinal de degradação da carga ao longo do processamento.

Bondeson, Mathew e Oksman [57] verificaram a influência das condições do processo de extração nas propriedades finais dos NCCs, utilizando delineamento de experimentos. Para isso, eles usaram como material de partida a celulose microcristalina (CMC) comercial e a submeteram à hidrólise com ácido sulfúrico, com diferentes concentrações (44,1 a 81,0%), temperaturas (40 a 80 °C), tempos (10 a 150 min) e razões CMC/solução ácida (5 a 15 g.100 mL⁻¹). O tempo do tratamento de ultrassom também foi variado (10 a 30 minutos). Como resposta, foram avaliados o tamanho dos NCC obtidos, por MET e granulometria, o rendimento na obtenção dos mesmos (através da razão entre a massa de NCC liofilizados e a massa de CMC original).

Assim foi observado que o aumento da concentração de ácido sulfúrico, ou do tempo de hidrólise ou da temperatura de hidrólise leva à diminuição do tamanho de partícula (rupturas). E caso os parâmetros forem muito altos podem levar a uma diminuição do rendimento devido à degradação da celulose cristalina, se muito baixos, podem levar à ineficiência da extração dos NCC, restando ainda partículas não nanométricas. O tempo do tratamento de ultrassom não foi um fator significativo. Na Tabela 2, são mostrados exemplos das dimensões dos *whiskers* para diferentes fontes e condições de tratamento [58].

Tabela 2: *Whiskers* obtidos de diferentes matérias-primas a partir da hidrólise ácida [58].

Matéria-prima	Condição	Dimensão do <i>whisker</i>
Fibra da casca de banana	Ácido acético/ácido nítrico 120 °C, 15 min	<i>Whisker</i> com 5 nm de diâmetro
Fibra de sisal	H ₂ SO ₄ 50 °C, 40 min	<i>Whisker</i> (L= 215 nm e D= 5 nm)
Celulose bacteriana	H ₂ SO ₄ 40-104 °C, 1-3h	<i>Whisker</i> (L entre 200 a vários microns)
Celulose microfibrilada	H ₂ SO ₄ 44 °C, 130 min	<i>Whisker</i> (L= 200 nm e D= 5 nm)
Casca de galhos de amoreira	H ₂ SO ₄ 60°C, 30 min	<i>Whisker</i> (D entre 20 e 40 nm), cristalinidade de 73,4%
Algodão	H ₂ SO ₄ 45-72°C, 30 min	<i>Whisker</i> (L= 100-300 nm)

Adaptado pelo autor.

Entretanto, a utilização de ácido na hidrólise pode levar a uma despolimerização descontrolada, resultando em produtos indesejáveis como monômeros de açúcar (glicose). Assim o processo leva a um baixo rendimento (abaixo de 50%) [59], baixa razão de aspecto e baixa cristalinidade, limitando a aplicação dos cristais de nanocelulose. Isso resulta em uma grande degradação da celulose e geração de resíduos desperdiçados. O processo se torna nocivo ao meio ambiente pois o resíduo apresenta concentrações altas de ácido, sendo difícil de processá-lo ou descartá-lo.

3.3 Hidrólise com sais inorgânicos

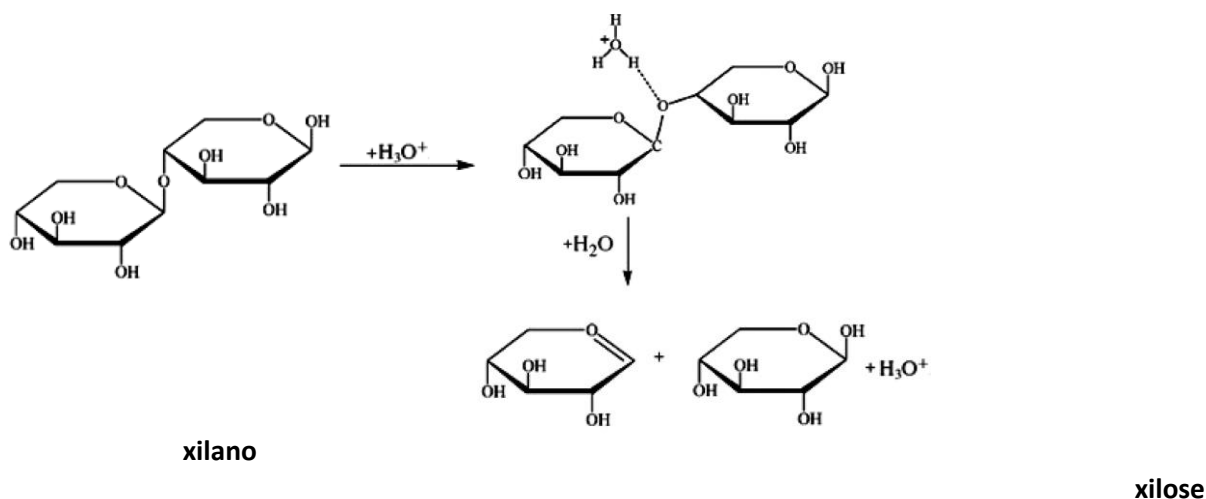
Os sais inorgânicos ou metais de transição do sal como o FeSO₄, FeCl₂, FeCl₃, CuCl₂ e Fe₂(SO₄)₃ podem ser utilizados no processo de hidrólise [60] como uma alternativa verde para o processo. Esses sais substituem os ácidos minerais pela despolimerização parcial da celulose em nanocelulose atuando como um ácido de Lewis. Como apresentam menor acidez e poder de corrosão, esses criam condições menos nocivas ao meio ambiente [61, 62].

Os estudos recentes mostram que o interesse na utilização de sais inorgânicos como tratamento da biomassa vem crescendo [63]. Esses estudos revelam que os sais aumentam a taxa de hidrólise da celulose, lignina e da hemicelulose durante o pré-tratamento, comparados as hidrólises com ácidos diluídos [63, 64].

Os sais inorgânicos da categoria trivalente (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), divalente (CaCl_2 , FeCl_2 , FeSO_4), e monovalente (NaCl , KCl) são considerados como grande potenciais catalíticos nos tratamentos de hidrólise por três motivos: i) degradam a hemicelulose e a celulose [63, 64, 65, 66]; ii) convertem a celulose em glicose [67]; e iii) extraem tamanhos micro e nano da celulose cristalina [68, 69, 70]. Além de aumentar a cristalinidade com o aumento da concentração dos íons metálicos [68].

Assim, a valência do íon metálico é um fator de grande influência para a eficiência da hidrólise, onde a solução ácida (H^+) foi gerada durante a interação entre o íon metálico e a molécula de água [64]. Uma valência maior formará mais íons H^+ , o qual agirá eficientemente na co-catalise das reações de hidrólise ácida. A adição de íons metálicos em água leva a uma reação de hidrólise resultando em formação de cátion. Esses cátions metálicos agem como um ácido de Lewis e atuam na clivagem de ligações glicosídicas, com as moléculas de água do cátion hidratado participando como um nucleófilo para formar xilose [60, 71]. O mecanismo de despolimerização através do complexo de cátions segue oito passos para transformar a hemicelulose em monossacarídeos, demonstrado na Figura 15.

Figura 15: Mecanismo de conversão do xilano em xilose através do íon hidrônio [72].



- 1) Difusão do complexo cátion através da matriz lignocelulósica;
- 2) Protonação do oxigênio de uma ligação éter heterocíclica entre os monómeros de açúcar;
- 3) Quebra da ligação éter;
- 4) Geração de carbocátion como um intermediário;
- 5) As moléculas de água reagem diretamente com o carbocátion através de um dos dois pares solitários de elétrons disponíveis, resultando em um hidróxido protonado. O próton pode então ser abstraído por outra molécula de água para formar um íon de hidrônio.
- 6) Solvatação do carbocátion com a água;
- 7) Regeneração do complexo de cátion com co-geração do monômero de açúcar. Hemicelulose, oligômero, ou polímero, dependendo da posição da ligação éter.
- 8) Difusão dos produtos da reação em fase líquida e reinicialização do segundo passo [64, 73].

O efeito da modificação por sais metálicos na clivagem hidrolítica de celulose em fibras de nanoescala está sendo estudado. A celulose nanocristalina pode ser produzida via sais metálicos de Ni(II) na ausência de um ácido mineral. Quando a celulose microcristalina (CMC) é tratada com 1 M de sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, o produto apresenta uma cristalinidade de 80,75% [74]. Desta maneira, o sal aumenta o efeito da hidrólise ácida devido ao seu forte efeito catalítico. No entanto, para a diminuição dos custos de maneira industrial, um pequeno período/concentração de sal é necessário.

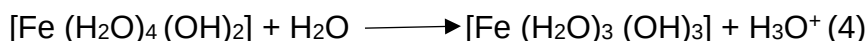
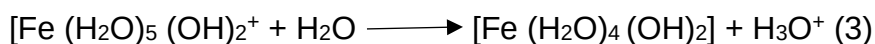
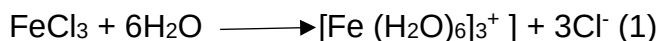
Pesquisas recentes mostram que o FeCl_3 é um excelente catalisador no tratamento da hemicelulose da palha de milho sob tratamento em água quente [63]. Recentemente, foi reportado que os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} são efetivos no aumento da catalise do ácido de Lewis no pré-tratamento com ácido sulfúrico da biomassa lignocelulósica [75]. No entanto o mecanismo facilitador da catálise pelos íons de ferro ainda são desconhecidos.

Alguns trabalhos mostram que a utilização do FeCl_3 é eficiente para a obtenção de nanocelulose através da hidrólise da celulose. Assim o íon Fe^{3+} pode se difundir nas regiões amorfas da celulose e promover uma clivagem das

cadeias glicosídicas em regiões de menores dimensões. Além disso, a presença de um ácido ou ultrassom pode agir como um impulso sinérgico para os íons no processo da hidrólise [70, 76].

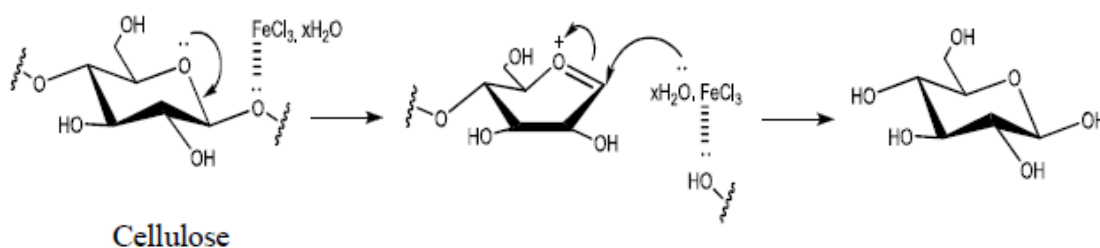
Peng et al (2010) [60] demonstraram que o rendimento do produto depende principalmente do tipo do íon metálico usado comparado ao pH da solução. Estudaram diferentes tipos de cloretos sob mesmo pH inicial e encontraram que o rendimento do ácido levulínico formado variou com os diferentes tipos de cloretos.

Li et al (2013) [77] demonstraram o mecanismo da reação com o íon metálico Fe^{3+} (Equação 1- 4). No estágio inicial, os íons de Fe^{3+} formam um complexo coordenado com a água para produzir íons H_3O^+ . Fe^{3+} formarão ligações covalentes com 6 moléculas de água, resultando em complexos de ligações metálicas de $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Z}^+$, onde M representa o cátion, Z é o estado de oxidação do cátion e n é o número de solvatação, que está entre 4 e 6. O esquema a seguir representa a reação:



Os íons centrais do metal polarizam as moléculas de água retirando a densidade eletrônica. Isso faz com que os átomos de hidrogênio em O-H fiquem mais eletropositivos. O complexo de íons desprotonam, tornando a solução ácida. A acidez é aumentada com a presença de íons H_3O^+ e as ligações glicosídicas entre as glicoses são quebradas (Figura 16). Os átomos de oxigênio da glicose formam complexos absorvendo os íons de Fe^{3+} , aumentando o comprimento e o ângulo de ligação das ligações de piranoses, resultando em baixa energia de ativação da reação. Desta forma a eficiência da hidrólise é aumentada [65, 68].

Figura 16: Reação proposta da hidrólise da celulose com FeCl_3 [68].



Liu et al (2009) [63] utilizaram palha de milho como biomassa e o pré-tratamento com sais de cloro: NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e descobriram que FeCl_3 aumentou significativamente a hidrólise da hemicelulose em solução aquosa nas temperaturas de 140 a 200 °C.

Sun et al (2009) [78] estudaram os sais NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na degradação da hemicelulose em palha de milho. Os resultados encontrados mostraram que FeCl_3 tem a maior capacidade de remover a hemicelulose (100%) comparando com água quente. O efeito dos sais seguiu a seguinte ordem de força: $\text{FeCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$. Os sais trivalentes são mais fortes que os monovalentes. Também foi mostrado que a solução de FeCl_3 é mais eficiente que uma solução aquosa de HCl , contendo mesmo pH. Para efeito de comparação entre os íons de Fe, foram feitas testes com as seguintes concentrações: 0,10 M FeCl_3 , 0,05 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,10 M FeCl_2 e 0,10 M de FeSO_4 . As conclusões foram: (1) todos os 4 sais apresentaram degradação significativa da hemicelulose, (2) o efeito do Fe^{3+} é muito maior que o Fe^{2+} e (3) o efeito do Cl^- é maior que o SO_4^{2-} .

Li et al (2013) [77] utilizaram o sal FeCl_3 e CuCl_2 (0,02, 0,04, 0,06 e 0,08 mol/L) em HCl (2 e 3 mol/L) para a hidrólise, em temperaturas de 70 e 90°C durante 80 minutos de reação e encontrou condições otimizadas para obtenção de nanocelulose. O estudo mostrou que a hidrólise ácida pode ser aumentada com a adição dos íons, assim como cristalinidade. Os íons de Fe^{3+} foram mais efetivos que os íons Cu^{2+} na acidez da solução e houve um pequeno aumento no rendimento da α - celulose.

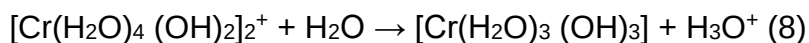
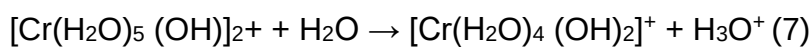
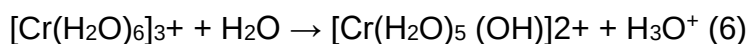
He et al (2012) [79] reportaram o uso de Ni na clivagem das ligações de éter 4-O-5 (C-O) de éter aromático através da hidrólise do fenol, verificando que o Ni é ativo para a clivagem das ligação C-O.

Li et al (2015) [70] descreveram que a cristalinidade da nanocelulose foi aumentada em 19% da celulose nativa após o tratamento com Fe(III). No entanto os estudos de Yahya et al (2015) encontrou um aumento na cristalinidade de 7% comparado com a celulose não tratada com a utilização de Ni(II) em pH de 5 e 1,0 M.

Yahya et al (2015) [74] estudaram a celulose microcristalina (CMC) em hidrólise com sal de Ni, variando as concentrações de 0,05 a 1 M, a 45°C durante 15 minutos. Os resultados obtidos mostraram que a hidrólise com sal de Ni foi efetiva para a obtenção de nanocelulose. Os resultados de raio X e infravermelho mostraram ausência de íons metálicos após as repetidas lavagens e diálise. Através da morfologia foi possível obter nanocelulose de comprimentos entre 300 a 600 nanômetros e distribuição de diâmetro em 10 a 60 nanômetros.

Chen et al (2016) [80] estudaram a presença do sal de CrCl_3 em H_2SO_4 diluído, em condições controladas de hidrólise através de “Metodologia de Superfície de Resposta” e obtiveram condições controladas de hidrólise: 82,2 °C, 0,22 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e 0,8 M de H_2SO_4 com 1 hora de reação. Os resultados mostraram que tanto o ácido como o sal foram importantes no rendimento da nanocelulose (82,86%) e na sua cristalinidade (85,35%).

Chen et al (2016) [80] demonstraram a reação através das equações (5-8) a seguir: os íons Cr^{+3} formam um complexo coordenado com a água para gerar íons H_3O^+ , o qual aumentará a acidez do meio, resultando em desintegração das ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas e a clivagem hidrolítica entre as unidades de glicose. Além disso, os íons de Cr^{+3} foram absorvidos dentro dos átomos de oxigênio das unidades de glicose formando complexos intermediários. Essa interação diminui a energia de ativação da hidrólise, aumentando o comprimento da ligação de piranose e seu ângulo de ligação. Assim, o íon metálico aumentará a eficiência da hidrólise [65].



Karim et al (2016) [81] estudaram as propriedades dos nanocristais de celulose extraídos a partir da hidrólise ácida com a utilização de HCl e FeCl_3 . Condições de tratamento da celulose: 0,8 mol/L de FeCl_3 , 3 mol/L de HCl, em uma solução de 50 ml, 1g de celulose da árvore de palmeira e α -celulose a 98°C por 4 horas combinado com tratamento ultrassônico (80% de amplitude por 20 minutos). Os resultados obtidos, mostraram aumento no rendimento (81,20%), cristalinidade (89,03%) e estrutura nanocristalina isoladas pela ultrassonificação foi confirmada por MET.

A partir dos dados coletados nos estudos realizados com os sais inorgânicos, houve um interesse em estudar com maior profundidade a sua eficiência quanto ao aumento de rendimento e cristalinidade nas partículas de nanocelulose, características de grande interesse industrial. Por fim, foram escolhidos os sais de FeCl_3 , indicado pelos estudos, como grande potencial para a hidrólise ácida. Os sais FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, foram escolhidos para a verificação da influência da valência do íon de Fe^+ , influenciador do aumento do número de hidrônios e conseqüentemente da eficiência da hidrólise.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Material

No presente trabalho, a matéria-prima escolhida para a extração da celulose nanocristalina foi a celulose microcristalina comercial (CMC) PA (50 μm) da Synth, Brasil. Para a hidrólise da celulose microcristalina foram utilizados o ácido sulfúrico PA (95%) da Dinâmica (Brasil), os sais inorgânicos FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 da Dinâmica (Brasil).

Para a diálise, foi utilizada membrana de celulose regenerada (14.000 Daltons, Sigma-Aldrich, Estados Unidos) e para a dispersão da solução, o ácido fosfotúngico PA (Dinâmica, Brasil) foi utilizado para realizar as imagens de FEG e STEM.

4.2 Métodos

A celulose microcristalina comercial foi utilizada como fonte de matéria-prima para a obtenção dos nanocristais de celulose por não necessitar realizar as etapas de polpação e branqueamento para o isolamento da celulose.

4.2.1 Obtenção dos nanocristais de celulose a partir da celulose microcristalina comercial (CMC)

A nanocelulose foi obtida a partir de hidrólise ácida, utilizando a metodologia apresentada por Bondeson, Mathew e Oksman [47]. Uma determinada quantidade de celulose microcristalina (1 g) foi misturada com água deionizada e o sal inorgânico (0,25, 0,5 e 1 M) (Figura 17) e foram colocados em um banho de gelo. Após isto, foi adicionado por gotejamento o ácido sulfúrico (1 M). O reator permanece em agitação constante de 650 rpm. Após a finalização do gotejamento do ácido, ligou-se as resistências da cuba até atingir a temperatura de 85 °C e então foi mantido por determinado tempo de reação (60, 90 e 120 minutos). O sistema utilizado (Figura 18) consiste de um erlenmeyer,

um banho de aquecimento (316-1 ND, Ethik Technology, Brasil), um agitador mecânico (RW 20, IKA, Alemanha), um funil de alimentação e uma bureta para o gotejamento do ácido sulfúrico.

Figura 17: Sais inorgânicos a) FeSO_4 , b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e c) FeCl_3 adicionados a CMC.



Figura 18: Sistema experimental utilizado para o processo de hidrólise ácida [73].



Ao final do processo de hidrólise, a reação foi interrompida pela introdução de água deionizada gelada a um volume constante. Para a remoção do ácido e do sal, a solução foi centrifugada (Rotina 420 R, Hettich, Alemanha) por 5 minutos a 9500 rpm. Após o fim deste último processo, o sobrenadante é descartado e o precipitado é lavado em água deionizada.

Por fim, a suspensão foi colocada em diálise em uma membrana de celulose regenerada até a obtenção de pH neutro através de trocas de água.

4.2.2 Avaliação dos parâmetro do processo de hidrólise

No presente trabalho, os parâmetros do processo da hidrólise ácida foram avaliados, levando em consideração a adição dos sais inorgânicos FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 . O objetivo principal foi obter a condição mais promissora do processo, com relação ao aumento do rendimento ou cristalinidade. Foram variados os seguintes parâmetros: concentração de sal (0,25, 0,5 e 1,0 M) e tempo de reação (60, 90 e 120 minutos) e fixando a concentração do H_2SO_4 em 1 M e temperatura em 85 °C.

Após obtida as suspensões, foram utilizadas para obter a concentração resultante e portanto o rendimento através da extração de uma alíquota de volume conhecido e então secadas em estufa por 48h e finalmente pesadas. Para as caracterizações, as soluções foram submetidas à remoção da umidade (água livre) por liofilização em Liofilizador Terrini- LD 1500 em temperatura do condensador de -52 °C e vácuo 83 mmHg. A Tabela 3 exhibe o planejamento experimental realizado.

Tabela 3: Planejamento experimental das hidrólises com os sais inorgânicos, com condições fixas de 1M de H₂SO₄ e temperatura de 85 °C.

RUN	Tempo (min)	Tipo de sal	Concentração (Molar)
1	60	FeSO ₄	0,25
2	90	FeSO ₄	0,5
3	120	FeSO ₄	1
4	60	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,25
5	90	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,5
6	120	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1
7	60	FeCl ₃	0,25
8	90	FeCl ₃	0,5
9	120	FeCl ₃	1
10	60	FeSO ₄	1
11	90	FeSO ₄	0,25
12	120	FeSO ₄	0,5
13	60	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1
14	90	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,25
15	120	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,5
16	60	FeCl ₃	1
17	90	FeCl ₃	0,25
18	120	FeCl ₃	0,5
19	60	FeSO ₄	0,5
20	90	FeSO ₄	1
21	120	FeSO ₄	0,25
22	60	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,5
23	90	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1
24	120	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,25
25	60	FeCl ₃	0,5
26	90	FeCl ₃	1
27	120	FeCl ₃	0,25

4.2.3 Técnicas de caracterização

4.2.3.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Para a análise da modificação química da nanocelulose, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho utilizando-se um espectrofotômetro (IR Prestige 21, Shimadzu, Japão) para uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ com 64 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹. As amostras

foram maceradas em 1% (m/m) de KBr e, posteriormente, prensadas para obtenção de pastilhas.

4.2.3.2 Difratometria de raios X

O ensaio de difratometria de raios X foi realizado em um difratômetro (Ultima IV, Rigaku, Japão) com potência de 40 KV/30mA, 0,5 °/min de velocidade, radiação de CuK α (λ = 1,540598 Å) e intervalo de ângulos 2 θ de 3 a 50°. A partir do difratograma obtido, é possível calcular o índice de cristalinidade (IC) pelo método de Segal et al, Equação 9 [82].

$$IC = \left(1 - \frac{I(am)}{I(200)}\right) \times 100 \quad (9)$$

Onde, I (200) é a intensidade máxima referente ao plano (2 0 0) e I(am) é a mínima intensidade de difração entre os planos (2 0 0) e (1 1 0). Adicionalmente, I (200) representa as regiões amorfas e cristalinas e I(am) apenas a região amorfa [83, 84, 85].

4.2.3.3 Análise termogravimétrica

Para avaliação da estabilidade térmica das nanoceluloses obtidas após liofilização, foi realizado o ensaio de análise termogravimétrica (ATG) em equipamento (DTG- 60 System, Shimadzu, Japão). O aquecimento foi de 50 até 400 °C a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera ar sintético.

4.2.3.4 Distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta

As medidas de distribuição de tamanho de partícula e de potencial zeta foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano (ZS990, Malvern, Reino

Unido). Para os ensaios, as amostras em suspensão foram primeiramente filtradas, utilizando papel filtro com tamanho de poro de 14 μm . Posteriormente as amostras foram diluídas em água deionizada na proporção de 1:50 (v/v). então passaram pela ultrassonificação por 3 minutos a 300 W em um ultrassom de ponteira (VC 505, Sonics & Materials, Estados Unidos), em banho de gelo para evitar aquecimento na amostra. O tamanho de partícula da nanocelulose em suspensão foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS).

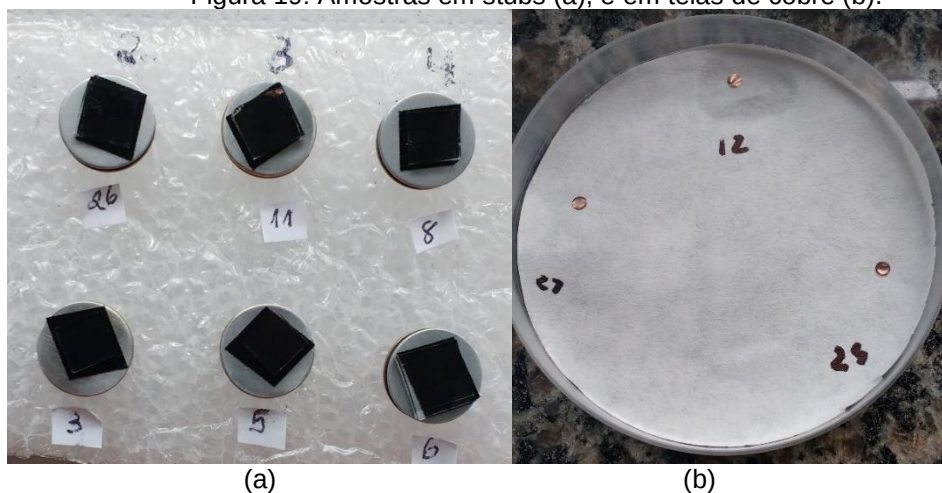
4.2.3.5 Concentração da nanocelulose em suspensão

A concentração de celulose em suspensão foi determinada por gravimetria, onde uma alíquota da suspensão de volume conhecido foi coletada e submetida a secagem em estufa (TE- 394/2, Tecnal, Brasil) a 40 °C por 48 horas.

4.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura- FEG/ STEM

A caracterização morfológica da amostra foi realizada por microscopia eletrônica de varredura – FEG (Tescan, Mira 3). Para isso, a suspensão foi previamente diluída em água deionizada na proporção de 1:5 (v/v) e então em agitação magnética por 15 minutos. Então essa amostra foi misturada em partes iguais com uma solução de 1% (m/v) de ácido fosfotúngico e mantida em agitação por mais 15 minutos. Ao final algumas amostras (6) foram colocadas nos porta amostras (*stub*) e outras (3) foram gotejadas em uma grade de cobre de 200 mesh recoberta com filme de carbono (Figura 19) para realização da microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM). As amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas. As suspensões foram depositadas no porta amostra, secadas em temperatura ambiente e metalizadas com um fino filme de ouro.

Figura 19: Amostras em stubs (a), e em telas de cobre (b).



4.2.3.7 Espectroscopia de dispersão em energia- EDS

As amostras em *stubs* já metalizadas foram micro analisadas através do EDS (Tescan, Mira 3) para obter a composição química de 3 amostras, cada uma com um sal diferente com o objetivo de detectar os elementos das amostras.

4.2.3.8 Espectrometria de fluorescência de raios X por composição- WDS

As amostras contendo os sais inorgânicos foram submetidas à espectrometria em equipamento de fluorescência de raios X da Rigaku- Primus II, para a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação dos parâmetros do processo de extração da nanocelulose pela hidrólise ácida.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados de tamanho médio obtidos através da técnica de DLS, para as diferentes concentrações de sais e tempo mantendo a concentração de ácido sulfúrico (1 M) e temperatura de hidrólise (85 °C).

Tabela 4: Resultados do tamanho médio de partículas das amostras hidrolisadas com FeSO_4 (a), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) e FeCl_3 (c).

Experimento FeSO ₄			Tamanho médio de partícula (nm)
Tempo (min)	Concentração (M)		
60	0,25	FeSO ₄	1249
90	0,25	FeSO ₄	1045
120	0,25	FeSO ₄	2066
60	0,5	FeSO ₄	127
90	0,5	FeSO ₄	1107
120	0,5	FeSO ₄	97
60	1	FeSO ₄	176
90	1	FeSO ₄	490
120	1	FeSO ₄	131

(a)

Experimento Fe ₂ (SO ₄) ₃			Tamanho médio de partícula (nm)
Tempo (min)	Concentração (M)		
60	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2513
90	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1437
120	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	719
60	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	544
90	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	632
120	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1645
60	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	782
90	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1559
120	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1271

(b)

Experimento FeCl ₃			Tamanho médio de partícula (nm)
Tempo (min)	Concentração (M)		
60	0,25	FeCl ₃	2502
90	0,25	FeCl ₃	965
120	0,25	FeCl ₃	187
60	0,5	FeCl ₃	1099
90	0,5	FeCl ₃	66
120	0,5	FeCl ₃	1730
60	1	FeCl ₃	1928
90	1	FeCl ₃	433
120	1	FeCl ₃	539

(c)

Tabela 5: Tamanho médio de partículas da CMC hidrolisada sem sal.

Experimento CMC	
Tempo (min)	Tamanho médio de partícula (nm)
60	1705
90	1150
120	2447

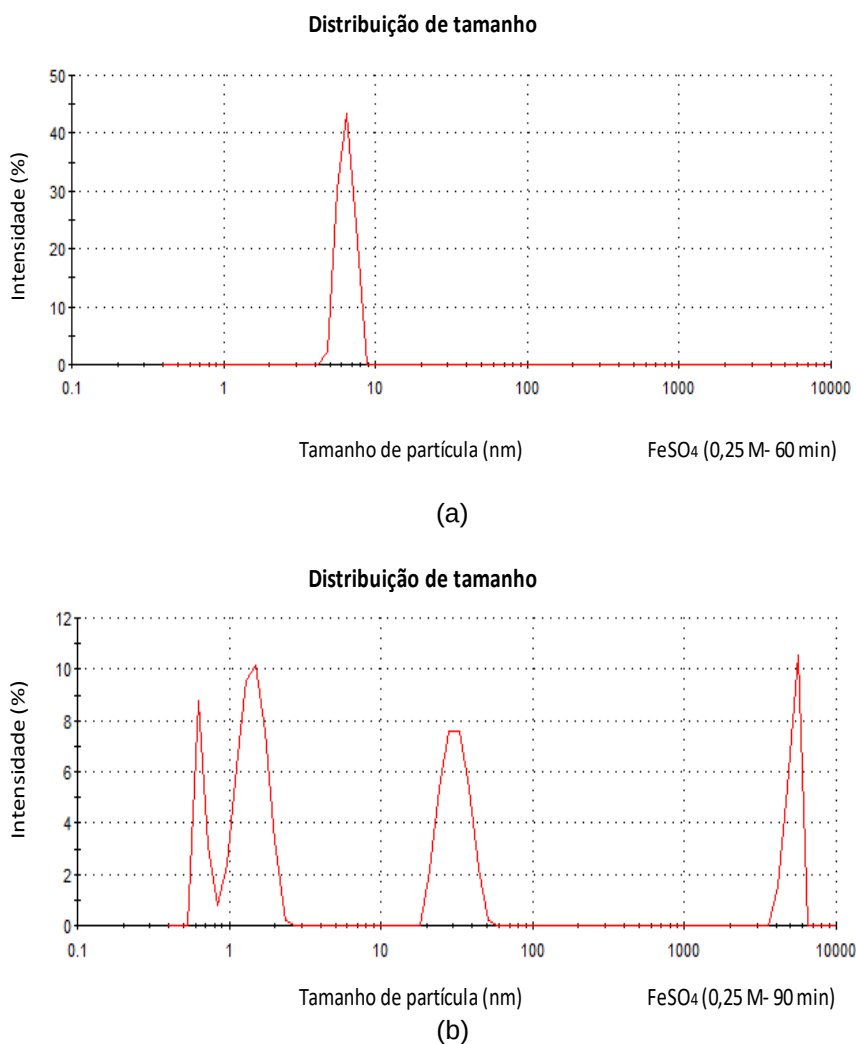
Os resultados indicaram que com a mesma concentração de ácido sulfúrico e mesmas concentração de sais, o tamanho médio de partícula de maneira geral diminui com o aumento do tempo de reação. Uma observação deve ser feita quanto ao ensaio de DLS, pois o equipamento só faz a contagem das partículas que se encontram desaglomeradas, ou seja em melhores condições. Assim o cálculo da média é baseada na leitura que o equipamento foi capaz de realizar [86].

Na Tabela 6 e Figura 20, estão ilustrados os picos de frequência do tamanho médio de partículas obtidos do Software *Zetasizer*. As amostras apresentaram comportamentos similares de dispersão, portanto apenas alguns gráficos foram colocados no trabalho, os outros estão disponível no APÊNDICE A.

Tabela 6: Distribuição do tamanho de partículas em relação as porcentagens de intensidades da hidrólise com FeSO_4 .

Condição		Frequência média do tamanho de partícula (%)		
Tempo (min)	Concentração (M)	0-100 (nm)	100-600 (nm)	>600 (nm)
60	0,25	100	0	0
90	0,25	82,6	0	17,4
120	0,25	100	0	0
60	0,5	86,8	13,3	0
90	0,5	100	0	0
120	0,5	78,1	21,9	0
60	1	77,2	0	22,8
90	1	95	4,9	0
120	1	84,4	15,6	0

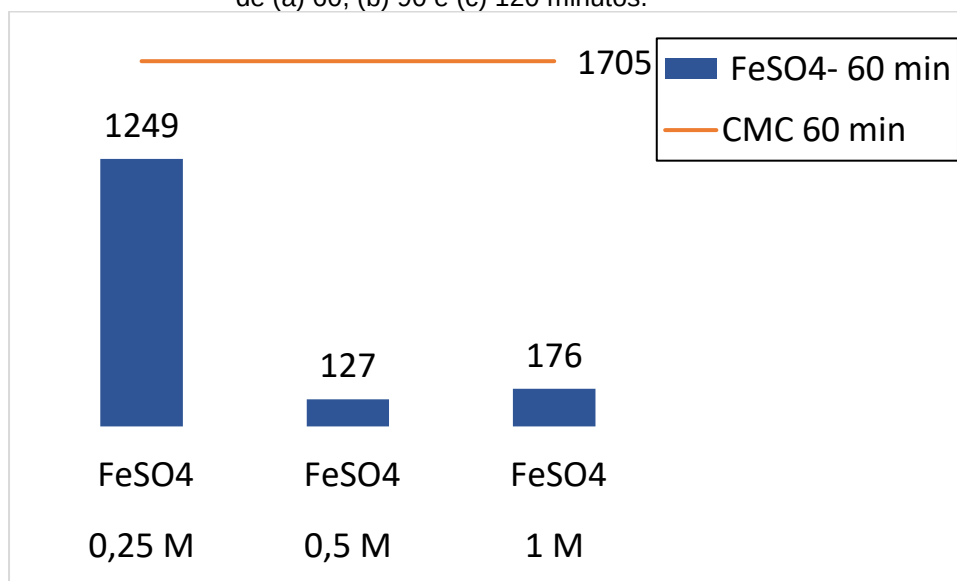
Figura 20: Distribuição de tamanho de partículas das amostras com FeSO_4 0,25 M (a) 60 e (b) 90 minutos.



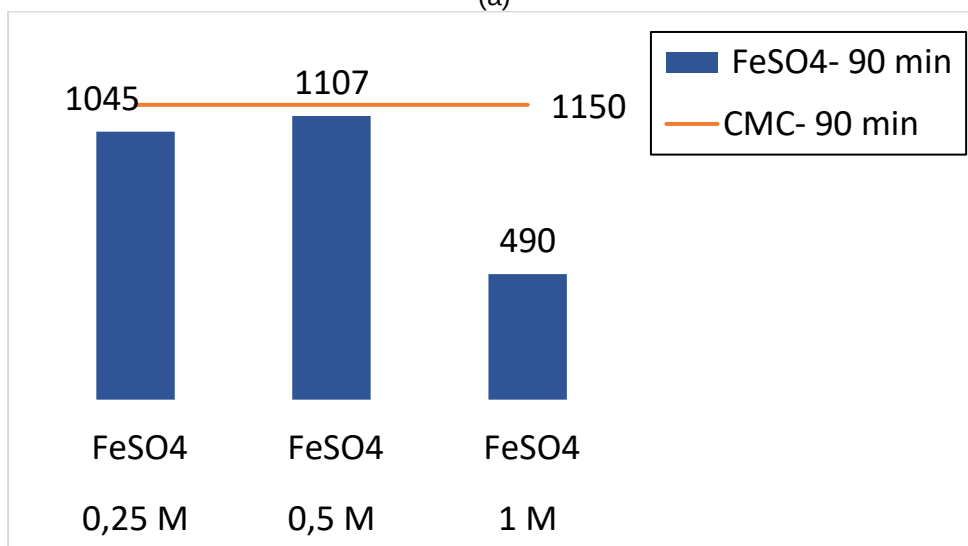
A partir da Tabela 6 da intensidade e dos gráficos de distribuição de tamanho de partícula, é possível concluir que a hidrólise com FeSO_4 foi efetiva para a obtenção de nanocelulose cristalina, diminuindo o tamanho com o aumento do tempo de hidrólise. Todas as soluções apresentaram maior intensidade de partículas com tamanho entre 0 e 100 nm.

Para melhor visualização da variação do tamanho de partícula, a Figura 21 compara a variação de tamanho para as hidrólises de 60, 90 e 120 minutos sem a utilização de sal.

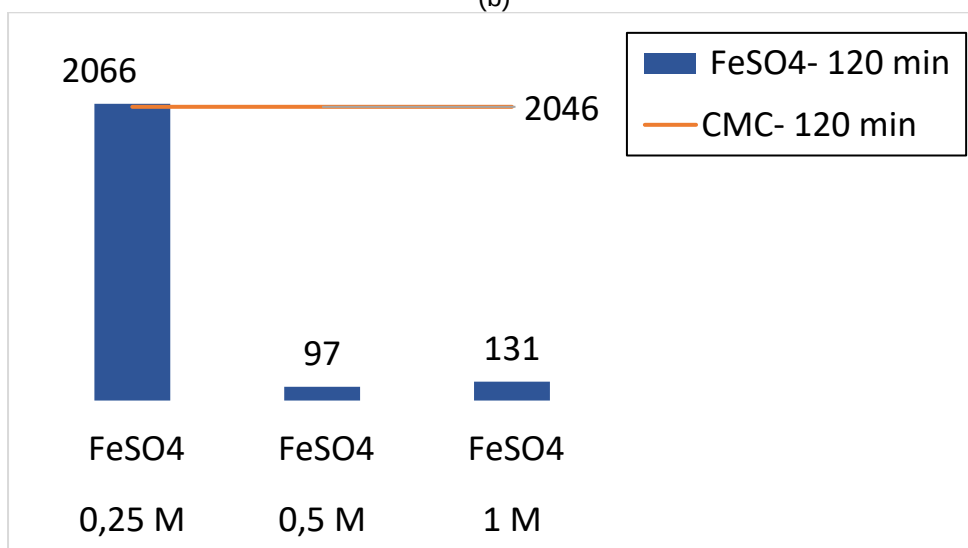
Figura 21: Tamanho médio de partículas com o sal de FeSO_4 em tempo de hidrólise de (a) 60, (b) 90 e (c) 120 minutos.



(a)



(b)



(c)

A partir da Figura 21, em (a) é possível notar que houve redução do tamanho de partícula nas concentrações de 0,25, 0,5 e 1 M comparadas ao tratamento de hidrólise sem a adição do sal inorgânico, 27, 93 e 90% respectivamente. Para o tratamento de 90 minutos (b), houve uma pequena redução no tamanho 9, 4 e 57%, onde para a concentração de 1 M do sal foi mais efetivo, uma vez que com o aumento da concentração do sal, maior a acidez do meio e portanto uma hidrólise mais efetiva.

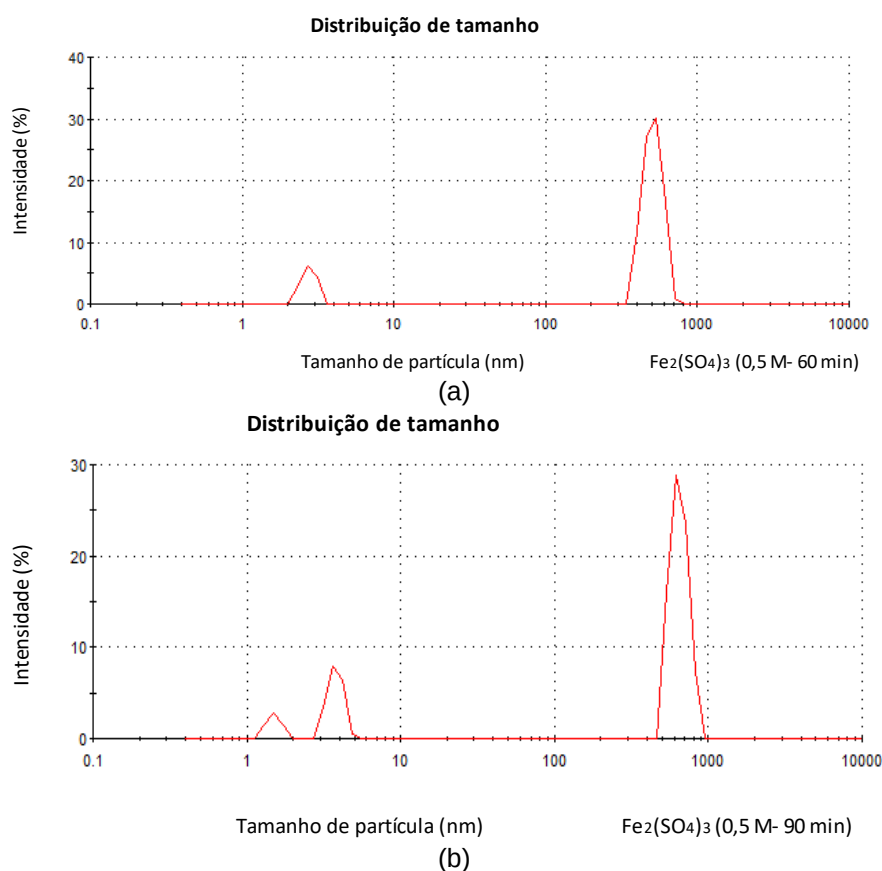
Para tratamento de 120 minutos (c), os resultados apresentaram os menores tamanhos médios, com exceção da amostra de 0,25 M de concentração de FeSO_4 , com tamanhos de partículas semelhantes ao da CMC hidrolisada sem sal. Para as melhores condições, as reduções foram de 95 e 93%. Assim a melhor condição para a hidrólise com o sal de FeSO_4 é a de concentração de 0,5 M e 120 minutos de reação.

Na Tabela 7 e Figura 22 estão apresentadas as frequências do tamanho médio das partículas para as hidrólise com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Tabela 7: Distribuição do tamanho de partículas em relação as porcentagens de intensidades da hidrólise com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Condição		Frequência média do tamanho de partícula (%)		
Tempo (min)	Concentração (M)	0-100 (nm)	100-600 (nm)	>600 (nm)
60	0,25	18,2	24	57,8
90	0,25	28,1	12,8	59,1
120	0,25	5,6	23,2	71,2
60	0,5	100	0	0
90	0,5	5,7	0	94,3
120	0,5	5,9	15,3	78,8
60	1	26,3	0	73,7
90	1	11,1	5,5	83,4
120	1	0	18,9	81,1

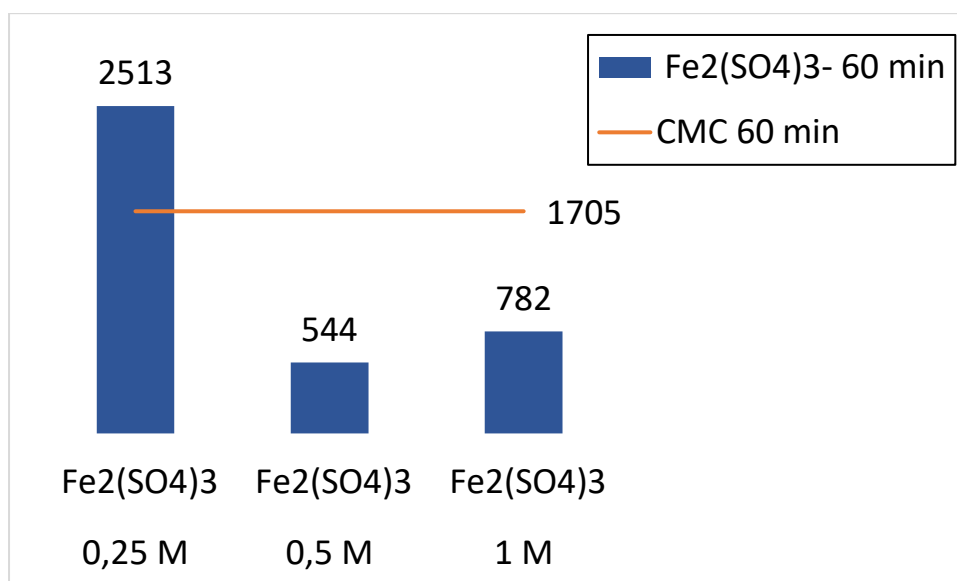
Figura 22: Distribuição de tamanho de partículas das amostras com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5 M (a) 60 e (b) 90 minutos.



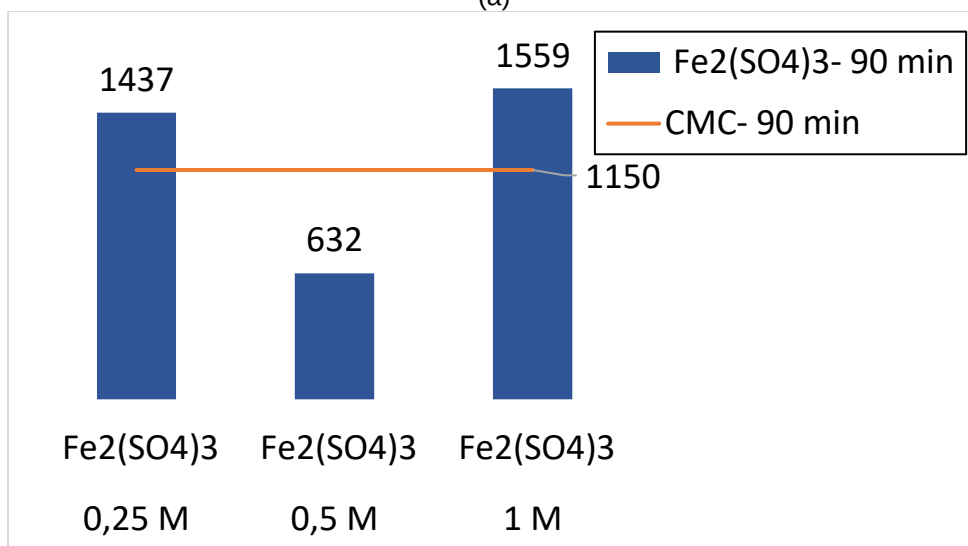
A partir da tabela e das figuras, foi possível concluir que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ também foi efetivo na obtenção de nanocelulose cristalina, porém com a distribuição bem dividida entre 0-100, 100-600 e maior que 600 nm, com a maioria das partícula acima de 600 nm.

Para melhor visualização da variação do tamanho de partícula, a Figura 23 a seguir compara a variação de tamanho para as hidrólises de 60, 90 e 120 minutos sem a utilização de sal.

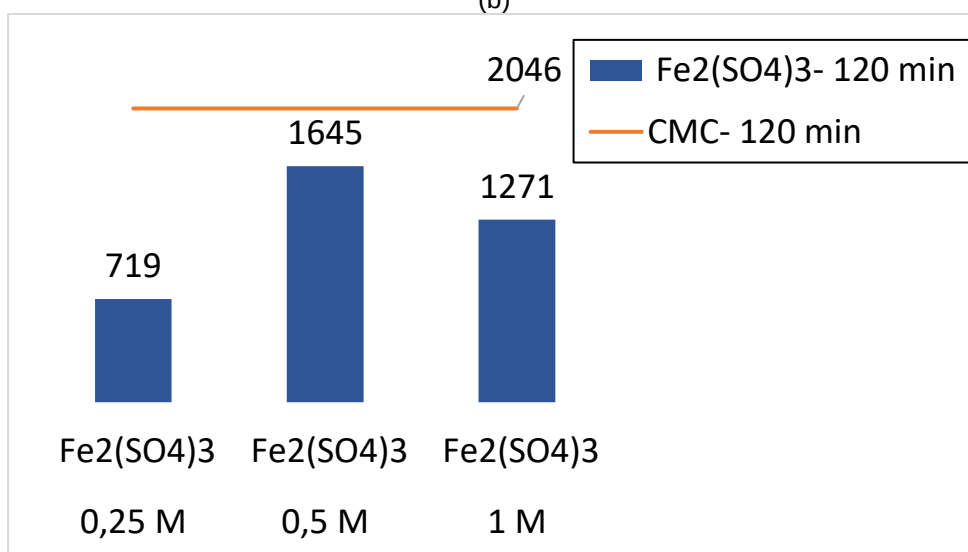
Figura 23: Tamanho médio de partículas com o sal de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em tempo de hidrólise de (a) 60, (b) 90 e (c) de 120 minutos.



(a)



(b)



(c)

A partir da Figura 23 é possível comparar as hidrólises com o sal inorgânico e sem a utilização do sal. Em (a), todas as hidrólises foram feitas no tempo de 60 minutos, variando a concentração do sal. Para as concentrações de 0,5 e 1 M de sal, foram obtidas partículas de nanocelulose de menor tamanho que as obtidas pela CMC na mesma condição, sendo mais efetiva com 0,5 M de sal. Isso pode ser explicado devido ao aumento de acidez com o aumento da concentração de sal. Os percentuais de redução do tamanho de partículas foram 68 e 54% respectivamente em relação a hidrólise da CMC sem sal. Com 0,25 M, o tamanho de partícula ficou maior que a da CMC, mostrando que 0,25 M e 60 min de reação não foram suficientes para obter tamanhos nanométricos de celulose.

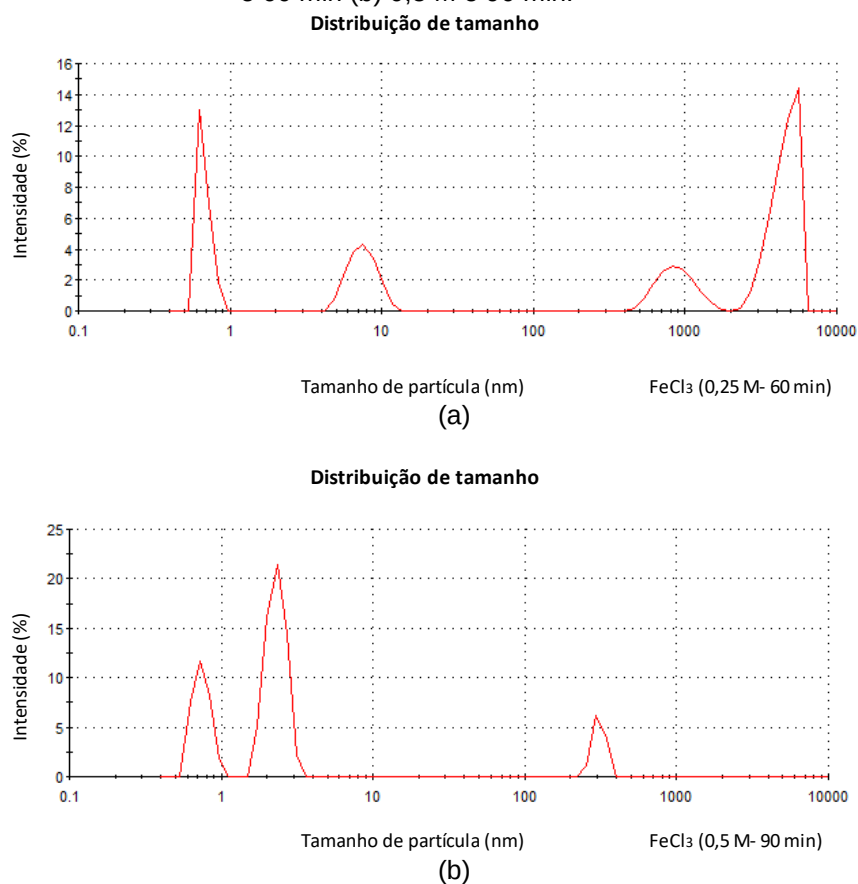
Em (b) a melhor condição encontrada foi com a concentração de 0,5 M e 90 min, com redução de 45% em relação a CMC. Em (c) todas as amostras obtidas apresentaram tamanho médio menor que da CMC sem sal, possuindo reduções de 64, 19 e 38%, para 0,25, 0,5 e 1 M respectivamente. Portanto a melhor condição encontrada para o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, é utilizando 0,5 M e 60 minutos de reação.

Para a utilização do FeCl_3 , na Tabela 8 e Figura 24 estão indicadas as frequências dos tamanhos médios de partículas e o Gráfico suas distribuições.

Tabela 8: Distribuição do tamanho de partículas em relação as porcentagens de intensidades da hidrólise com FeCl_3 .

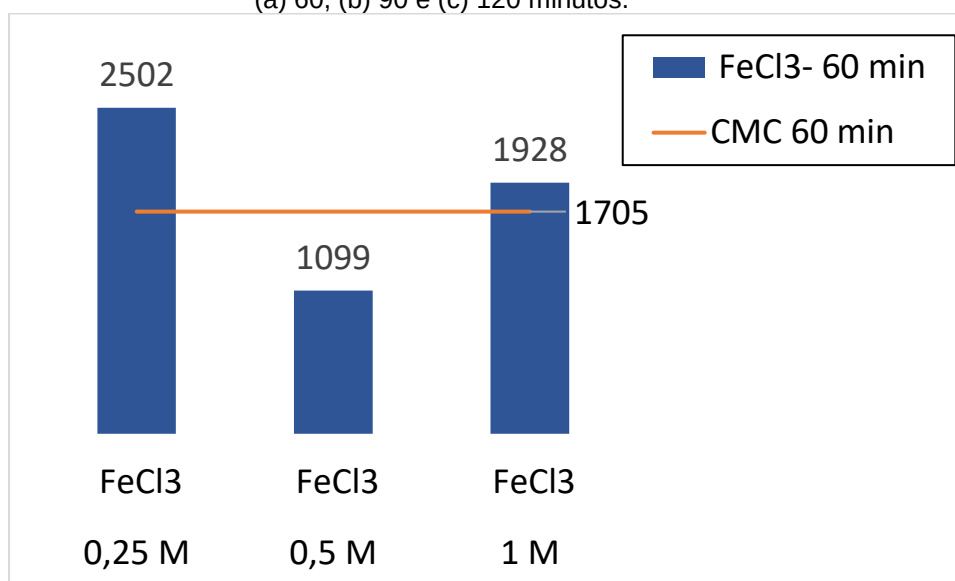
Condição		Frequência média do tamanho de partícula (%)		
Tempo (min)	Concentração (M)	0-100 (nm)	100-600 (nm)	>600 (nm)
60	0,25	38,6	1	60,4
90	0,25	19,6	4,9	75,5
120	0,25	24,5	75,4	0
60	0,5	10,8	15,2	74
90	0,5	88,4	11,5	0
120	0,5	23,9	8,6	67,5
60	1	18,5	0	81,5
90	1	20,4	59,4	20,2
120	1	22,4	15,7	61,9

Figura 24: Distribuição de tamanho de partículas das amostras com FeCl_3 (a) 0,25 M e 60 min (b) 0,5 M e 90 min.

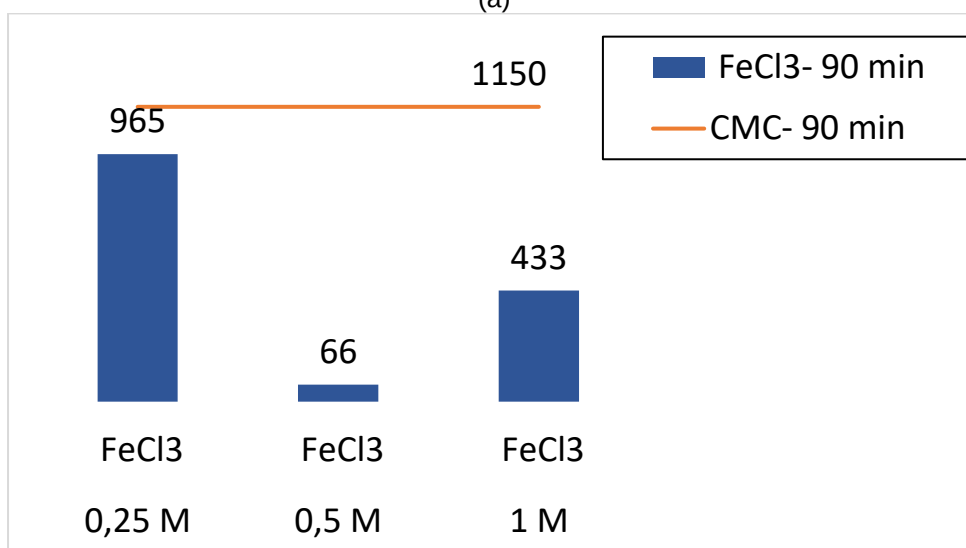


Assim como os resultados do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a intensidade ficou distribuída entre os tamanhos de 0-100, 100-600 e maior que 600 nm, sendo que a maior distribuição ficou acima de 600 nm. Para melhor visualização da variação do tamanho de partícula, a Figura 25 a seguir compara a variação de tamanho para as hidrólises de 60, 90 e 120 minutos sem a utilização de sal.

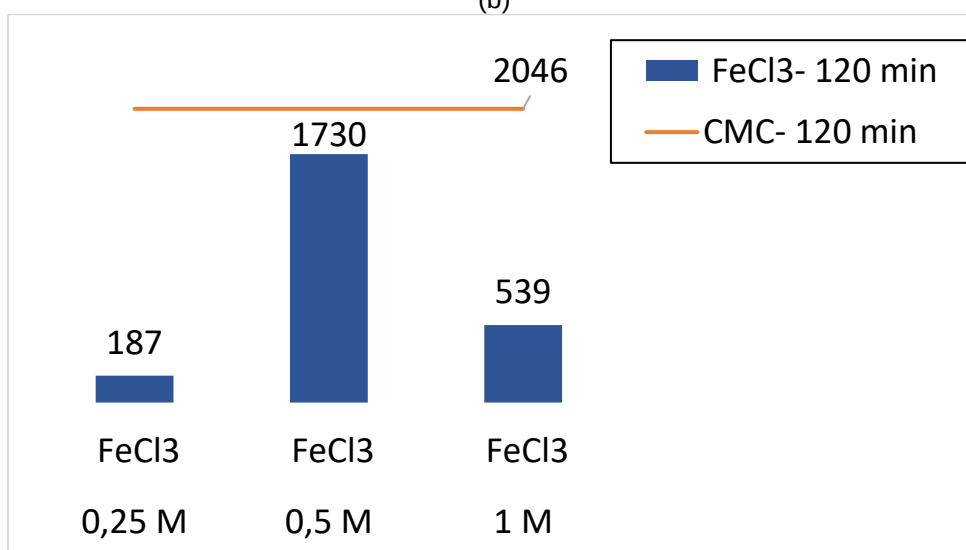
Figura 25: Tamanho médio de partículas com o sal de FeCl_3 em tempo de hidrólise de (a) 60, (b) 90 e (c) 120 minutos.



(a)



(b)



(c)

Em (a) é possível notar que para as hidrólises de 60 minutos, com 0,25 M do sal, não foi suficiente para reduzir o tamanho de partícula comparadas com a hidrólise de CMC sem sal. Já com 0,5 M o tamanho de partícula foi reduzido em 33% comparado com a hidrólise sem sal. E com 1 M se manteve semelhante a hidrólise sem o catalisador. Com 90 minutos de reação (b), todas as concentrações tiveram redução de tamanho de partículas, indicando efetividade na obtenção de nanopartículas menores que a hidrólise sem utilização de sal. Para as concentrações de 0,25, 0,5 e 1 M, foram obtidos tamanhos de partículas menores que a hidrólise sem catalisador, 16, 94 e 62% respectivamente. O mesmo foi observado nas hidrólises de 120 minutos, porém o melhor resultado com a menor concentração (0,25 M), uma vez que o aumento do tempo já afeta drasticamente na reação de hidrólise, agindo como um catalisador. Para as concentrações de 0,25, 0,5 e 1 M as reduções de tamanho foram 91, 74 e 15% respectivamente. Portanto a melhor condição para a utilização do FeCl_3 é a de 0,5 M de concentração de sal e tempo de 90 minutos de reação.

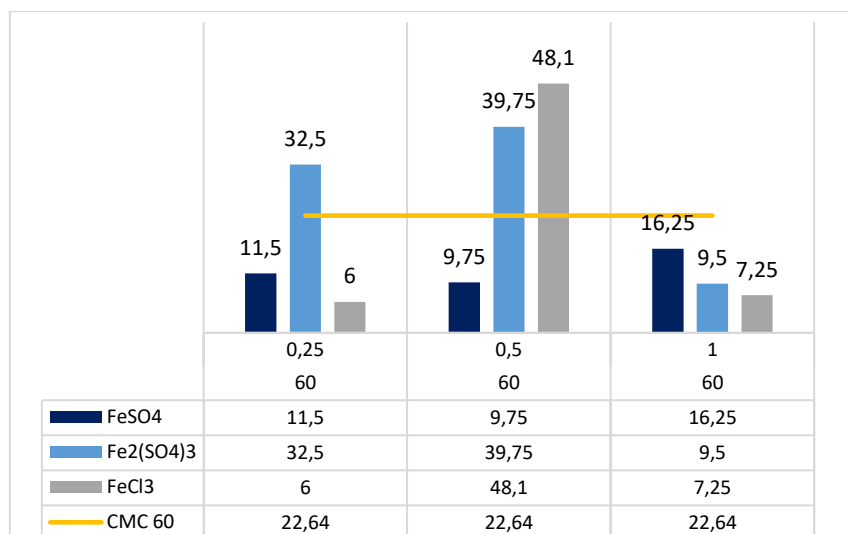
5.2 Rendimento

Os rendimentos foram calculados a partir das suspensões após a diálise e estão apresentados na Tabela 9 a seguir, todos foram comparados à hidrólise do CMC sem a utilização de sal inorgânico (Figura 26).

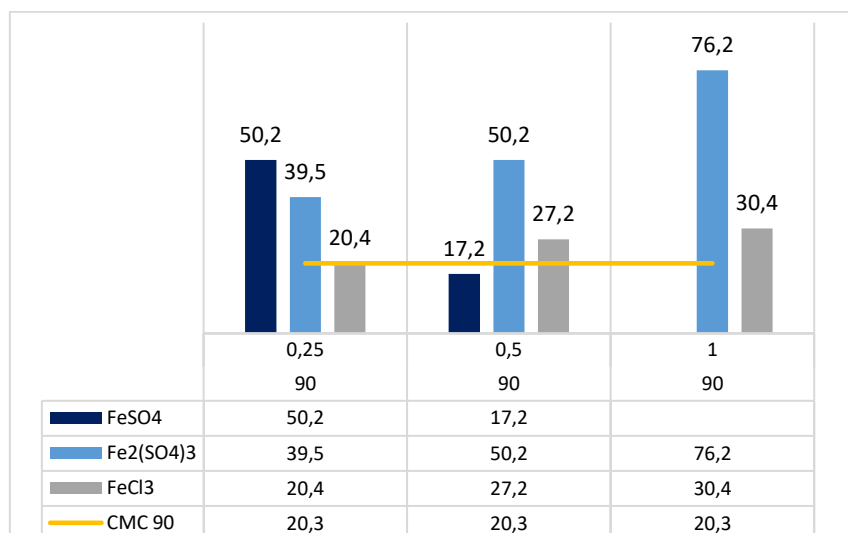
Tabela 9: Rendimento obtido das amostras hidrolisadas com os sais inorgânicos.

Condição			
Tempo (min)	Concentração (M)	Sal	Rendimento (%)
60	0,25	FeSO ₄	11,5
60	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	32,5
60	0,25	FeCl ₃	6
60	0,5	FeSO ₄	9,7
60	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	39,7
60	0,5	FeCl ₃	48,1
60	1	FeSO ₄	16,2
60	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	9,5
60	1	FeCl ₃	7,2
90	0,25	FeSO ₄	50,2
90	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	39,5
90	0,25	FeCl ₃	20,4
90	0,5	FeSO ₄	17,2
90	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	50,2
90	0,5	FeCl ₃	27,2
90	1	FeSO ₄	29,1
90	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	76,2
90	1	FeCl ₃	30,4
120	0,25	FeSO ₄	9
120	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	52,8
120	0,25	FeCl ₃	13,2
120	0,5	FeSO ₄	4
120	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	18,4
120	0,5	FeCl ₃	8,6
120	1	FeSO ₄	36,4
120	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	66,9
120	1	FeCl ₃	16

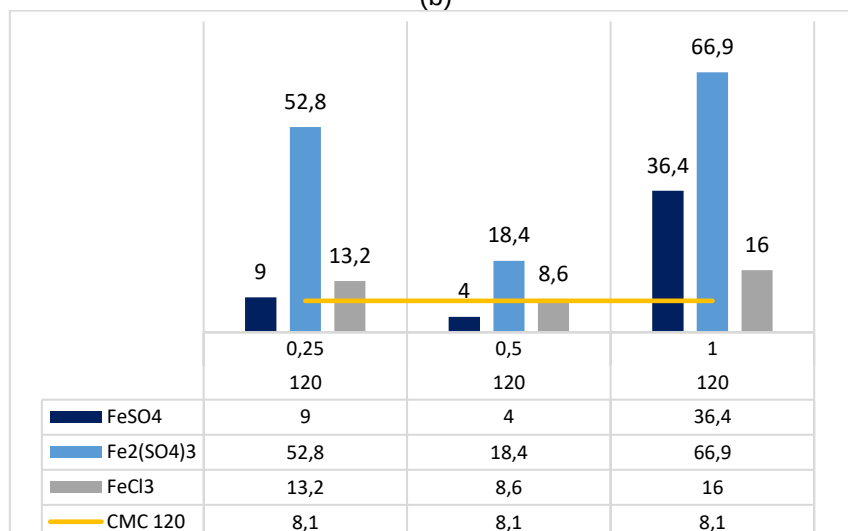
Figura 26: Gráficos de rendimento das hidrólises com sais em diferentes tempos de reação (a) 60, (b) 90 e (c) 120 minutos.



(a)



(b)



(c)

Com base nos gráficos é possível notar que as hidrólises de tempo mínimo de 60 minutos, os rendimentos tiveram grande variações, apenas três soluções apresentaram rendimento maior que ao da CMC sem sal. O sal FeSO_4 (Figura 26- a) apresentou todos os rendimentos abaixo da média esperada, levando a concluir que nessas condições de hidrólises não foram suficientes para obter partículas de nanocelulose. Ainda em (a), a amostra que apresentou maior rendimento, foi com o sal FeCl_3 - 0,5M e 60 minutos de reação, seguido do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - 0,5M e 60 minutos, 48,1 e 39,7%, respectivamente. O aumento da concentração, levou a diminuição do rendimento, explicado pelo aumento da agressividade da reação, e portanto degradação das nanoceluloses.

Para o tempo de 90 minutos (Figura 26-b) todos os rendimentos foram maior que a hidrólise sem a utilização de sal, exceto uma solução de FeSO_4 -0,5 M que teve rendimento um pouco abaixo da média. Assim, foi possível concluir que o tempo é um fator de extrema importância nas reações de hidrólise. O maior rendimento obtido foi com a condição: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - 1M e 90 minutos, seguido do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - 0,5M e 90 minutos, 76,2 e 50,2% respectivamente. Ou seja o aumento na concentração do sal foi imprescindível para que o rendimento fosse alto.

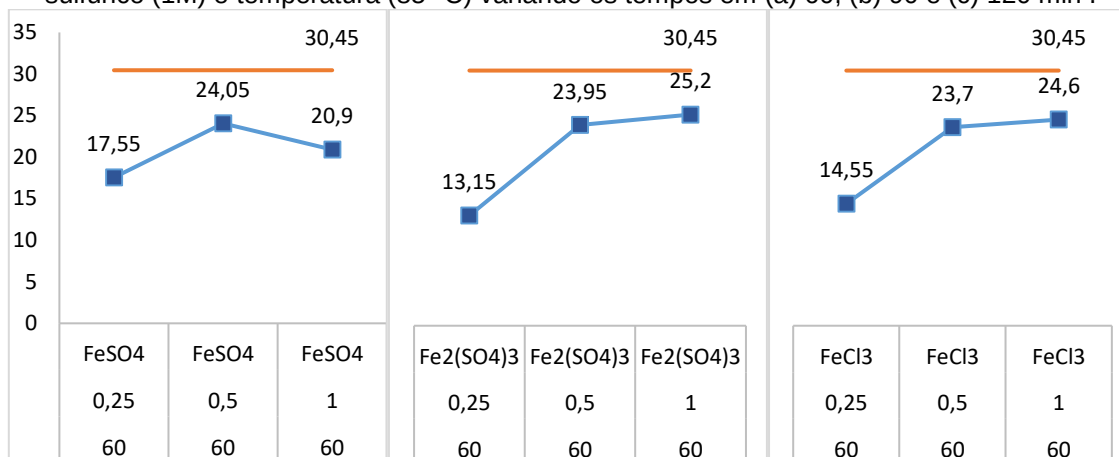
Para o tempo de 120 minutos (Figura 36-c), foram apresentados os menores rendimentos das amostras com o FeSO_4 , isso porque com o aumento do tempo, maior a disponibilidade da celulose em contato com o meio ácido e portanto ocorreu a degradação da celulose, o que pode ser afirmado pela queda do índice de cristalinidade (redução de 3%). O maior rendimento obtido foi na condição: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1M e 120 minutos, seguido da $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,25M e 120 minutos.

Na literatura, foram encontrados alguns rendimentos na extração de celulose nanocristalina obtida por hidrólise ácida com sais inorgânicos: com o sal de FeCl_3 foi obtida um rendimento de 83% da árvore de palmeira [72], 82,86% de rendimento a partir da celulose alfa [85]. Portanto é possível concluir que para os melhores rendimentos, o sal e condição mais efetiva foi o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 M- 90 min.

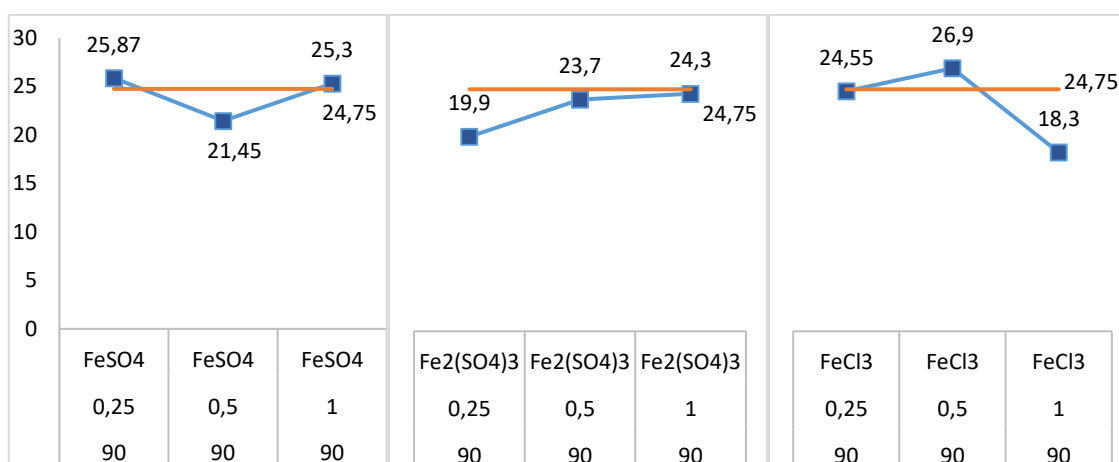
5.3 Potencial zeta

A Figura 27 apresenta os potenciais zeta das amostras hidrolisadas com os sais inorgânicos comparadas as amostras CMC hidrolisadas sem sal.

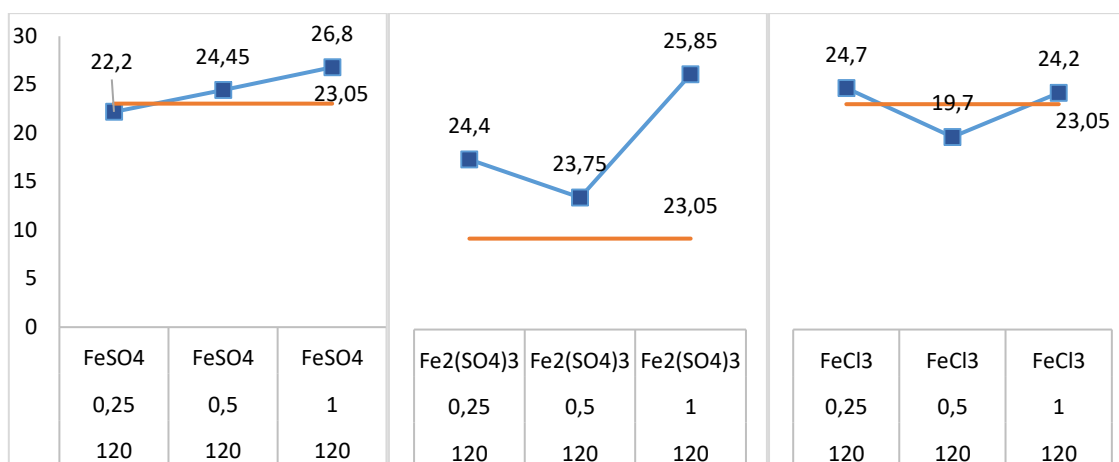
Figura 27: Gráfico das médias do potencial zeta para mesma concentração de ácido sulfúrico (1M) e temperatura (85 °C) variando os tempos em (a) 60, (b) 90 e (c) 120 min .



(a)



(b)



(c)

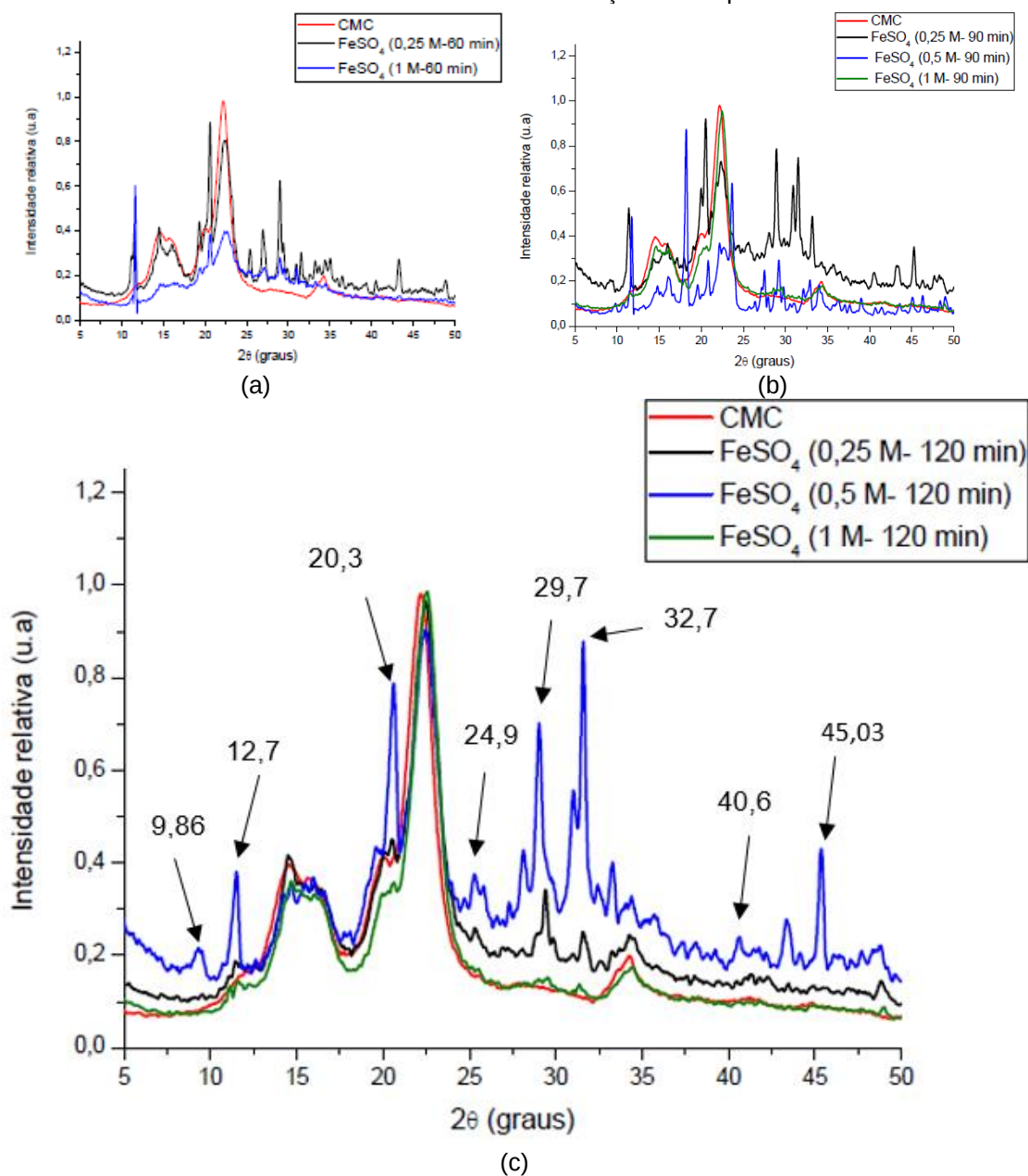
Segundo Mirhosseini et al (2008) [87] a solução coloidal só é estável quando o potencial zeta for maior em módulo que -25 mV. Sendo assim houve grande variação nos potenciais. Através das médias do potencial zeta é possível observar em (a) que na reação de 60 min, todas as soluções tiveram potencial menor que a hidrólise sem a utilização de sal, em função de que o tempo apresenta grande influência na capacidade dos grupos sulfatos reagirem com a celulose.

Também é possível observar que com o aumento do tempo de reação (c), maior a possibilidade dos grupos sulfatos do ácido sulfúrico reagirem com a celulose, podendo explicar o aumento do potencial para os tempos de 120 minutos. Portanto a melhor condição para obter uma suspensão estável, foi a hidrólise com a utilização do FeCl₃- 0,5 M e 90 minutos de reação.

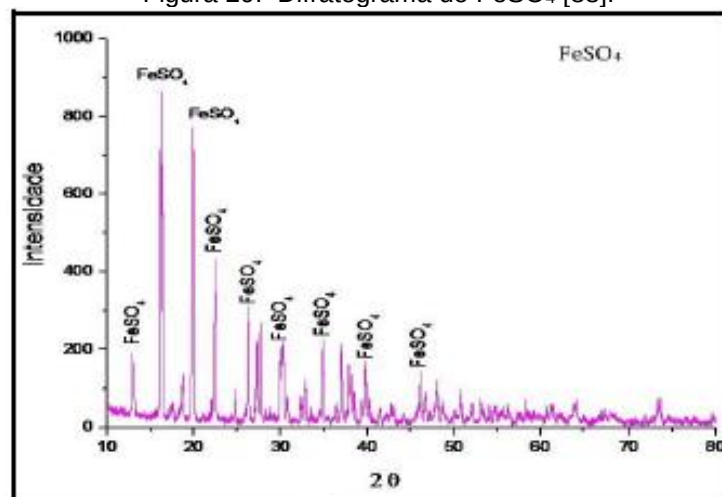
5.4 Difração de raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e os resultados da hidrólise com o sal FeSO₄ estão apresentados na Figura 28.

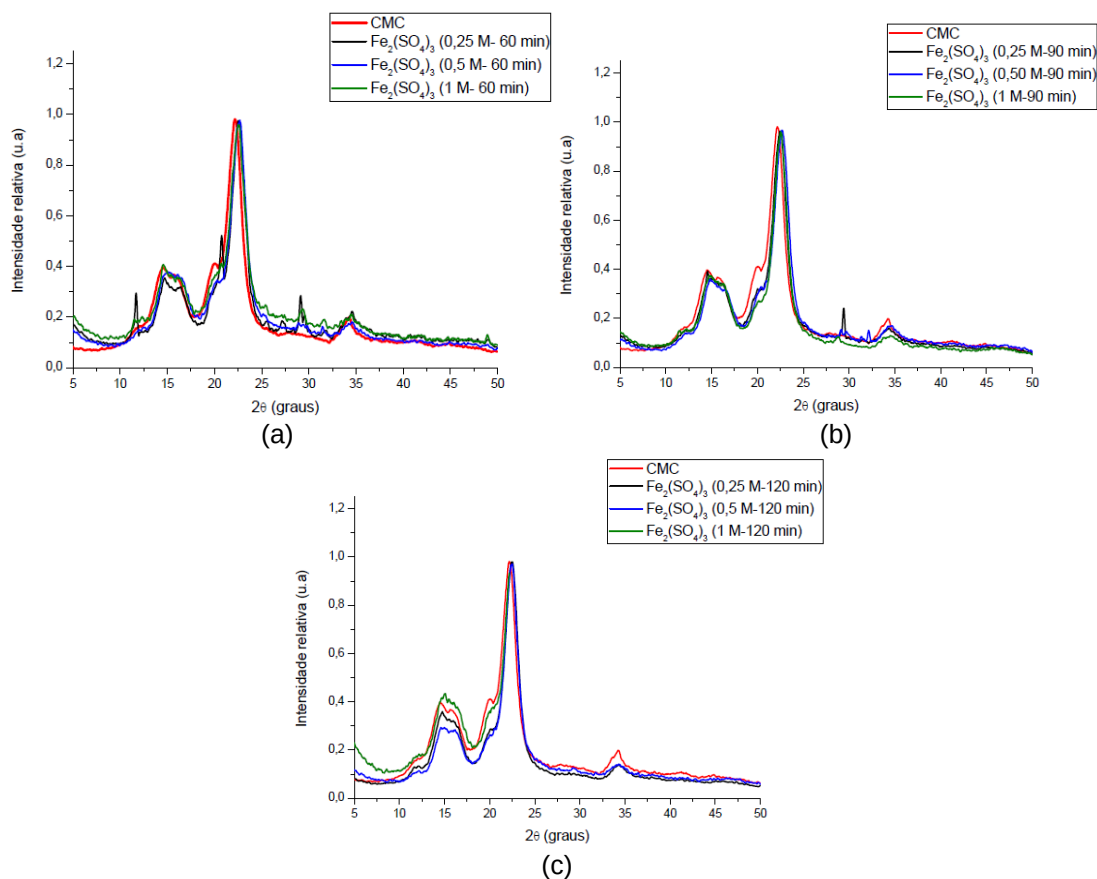
Figura 28: Difratomogramas de raios X da CMC e das amostras hidrolisadas com o sal FeSO_4 nas diferentes concentrações e tempos.



A partir dos difratogramas, é possível observar que as amostras hidrolisadas com o sal apresentaram o comportamento da CMC porém com o surgimento de outros picos. Esse comportamento é devido a presença do sulfato ferroso, o qual, segundo Silva (2013) [88], os picos do FeSO_4 estão presentes em $2\theta = 9,864, 12,782, 14,546, 18,409, 20,009, 20,343, 24,779, 24,951, 28,909, 29,752, 32,709, 35,712, 38,522, 40,592, 45,032$ conforme o difratograma na Figura 29.

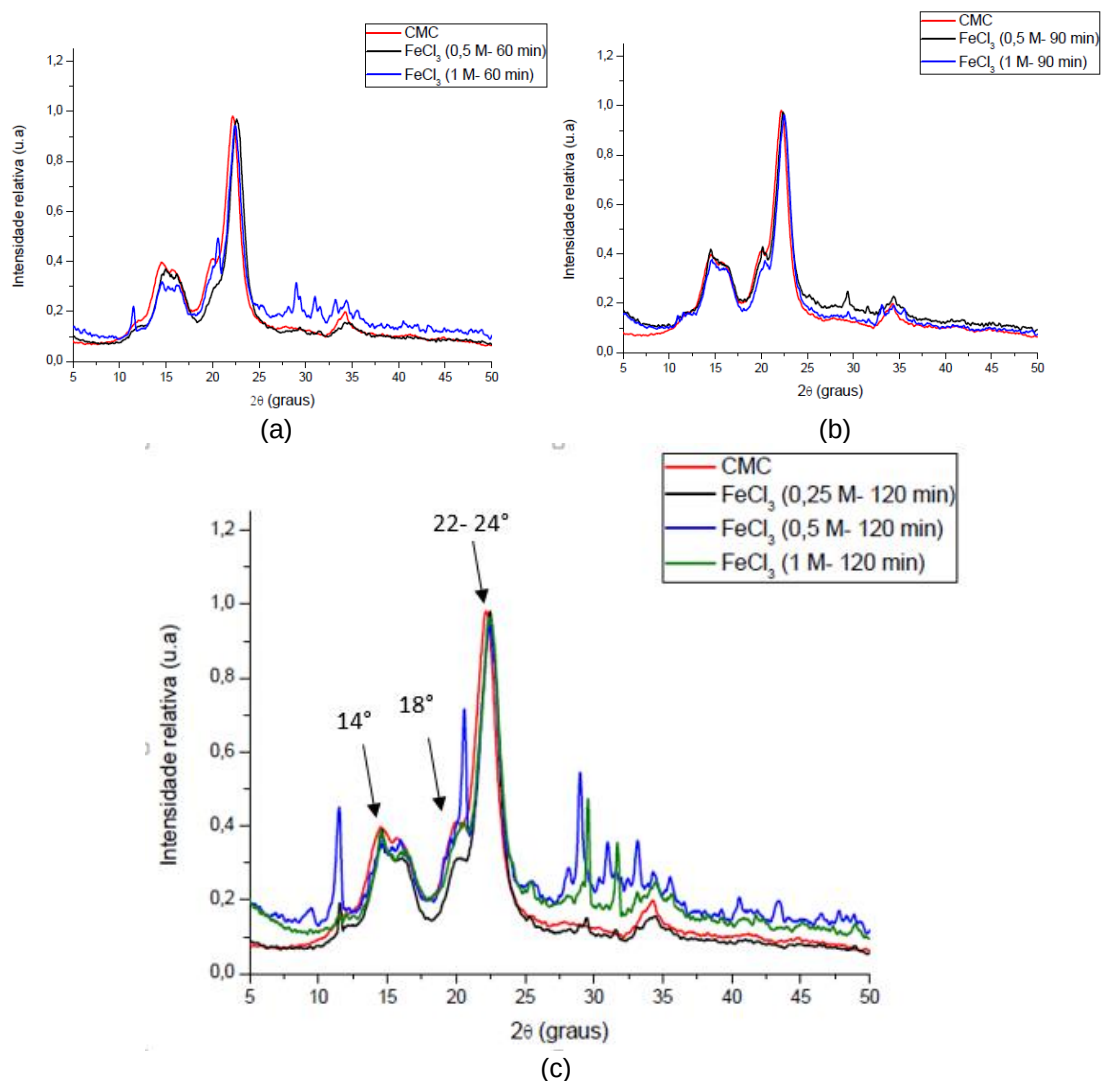
Figura 29: Difratoograma do FeSO_4 [88].

Tanto o difratoograma do FeSO_4 , quanto os das amostras estudadas, apresentaram uma série de ruídos durante todo o ensaio, sendo característica típica do sulfato ferroso. Os difratogramas das amostras com o sulfato férrico, estão presentes na Figura 30.

Figura 30: Difratoogramas de raios X da CMC e das amostras hidrolisadas com o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas diferentes concentrações e tempos.

Diferentemente do primeiro sal estudado, o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, não apresentou os mesmos picos intensos de FeSO_4 . Apenas em (a) é possível observar o pico em $2\theta = 12,782$, e outro pico também observado em (b) em $2\theta = 29,752$, relacionado ao FeSO_4 . Os difratogramas das amostras com o cloreto férrico, estão presentes na Figura 31.

Figura 31: Difratogramas de raios X da CMC e das amostras hidrolisadas com o sal FeCl_3 nas diferentes concentrações e tempos.



Os difratogramas do FeCl_3 também apresentaram um pico em $2\theta = 12,782$ e outro em $2\theta = 29,752$ presentes nos sais anteriores, indicando a presença do ferro. Pelos gráficos acima é possível notar que os difratogramas das amostras tratadas com FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 apresentam o mesmo comportamento da curva da CMC, porém alguns difratogramas apresentaram outros picos, os

quais não foram encontrados em outras pesquisas com a utilização de sal inorgânico.

Todos os difratogramas (Figura 31- c) apresentam dois picos distintos aproximadamente em $2\theta = 14^\circ$ a 18° e 22° até 24° , o qual representa a celulose tipo I [89]. O pico em aproximadamente 22° a 24° é o pico primário e representa a região cristalina da celulose, os picos em aproximadamente $2\theta = 14^\circ$ a 18° são os picos secundários e representam a região amorfa da celulose [90].

Assim pode-se concluir que a estrutura cristalina da celulose se manteve igual após o tratamento com os sais inorgânicos. Como foi observado nos estudos de Hamid et al (2014) [68], Yahya et al (2015) [74], Li et al (2013) [77], Chen et al (2016) [80] e Karim et al (2016) [81].

5.5 Índice de cristalinidade

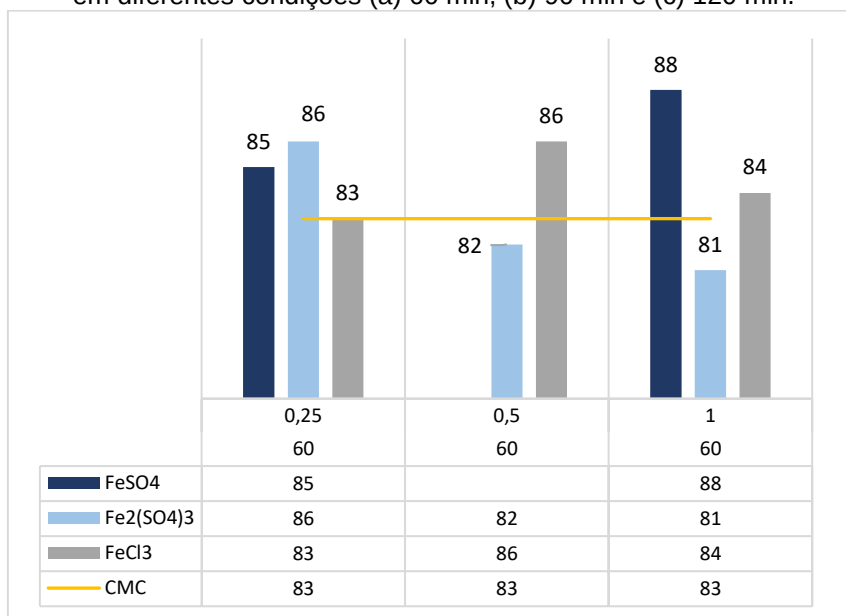
A partir dos difratogramas de raios X foi possível calcular o índice de cristalinidade através da equação de Segal [82]. No presente trabalho, a matéria prima utilizada foi a celulose microcristalina comercial (CMC) de índice de cristalinidade de 83,3%. A partir dos cálculos foi observado um aumento máximo de 10% no índice de cristalinidade (Tabela 10), ou seja o sal com maior eficiência foi o FeSO_4 com concentração de 0,5 M e tempo de reação de 90 minutos.

Tabela 10: Respostas de índice de cristalinidade e rendimento.

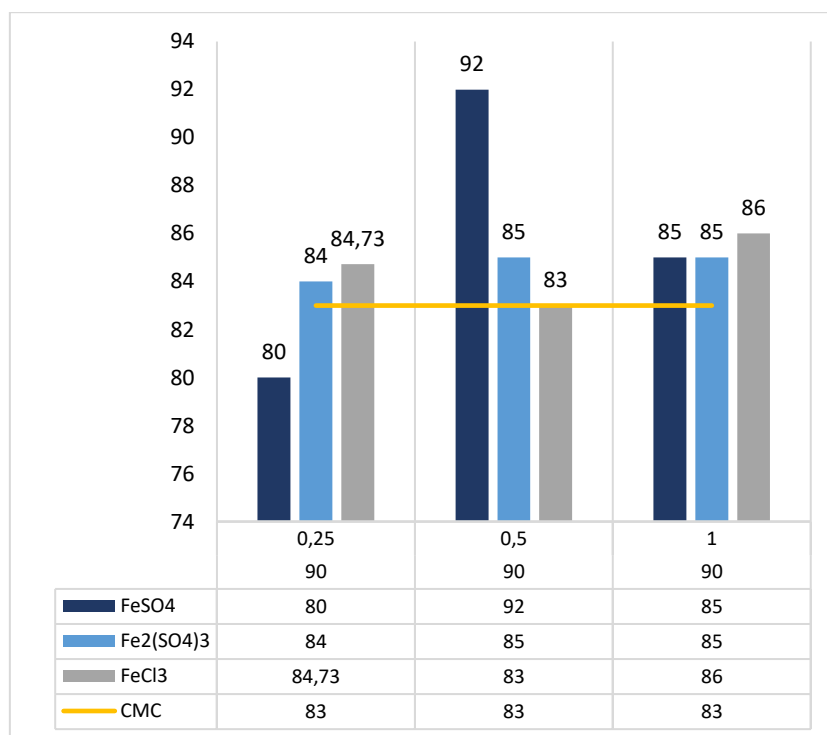
Condição			IC (%)
Tempo (min)	Concentração (M)	Sal	
60	0,25	FeSO ₄	85
60	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	86
60	0,25	FeCl ₃	-
60	0,5	FeSO ₄	-
60	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	82
60	0,5	FeCl ₃	86
60	1	FeSO ₄	88
60	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	81
60	1	FeCl ₃	84
90	0,25	FeSO ₄	80
90	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	84
90	0,25	FeCl ₃	-
90	0,5	FeSO ₄	92
90	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	85
90	0,5	FeCl ₃	83
90	1	FeSO ₄	85
90	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	85
90	1	FeCl ₃	86
120	0,25	FeSO ₄	82
120	0,25	Fe ₂ (SO ₄) ₃	87
120	0,25	FeCl ₃	87
120	0,5	FeSO ₄	80
120	0,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	87
120	0,5	FeCl ₃	84
120	1	FeSO ₄	87
120	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	82
120	1	FeCl ₃	82

A Figura 32 ilustra os índices obtidos, comparados a CMC hidrolisada na mesma condição, porém sem a adição do sal.

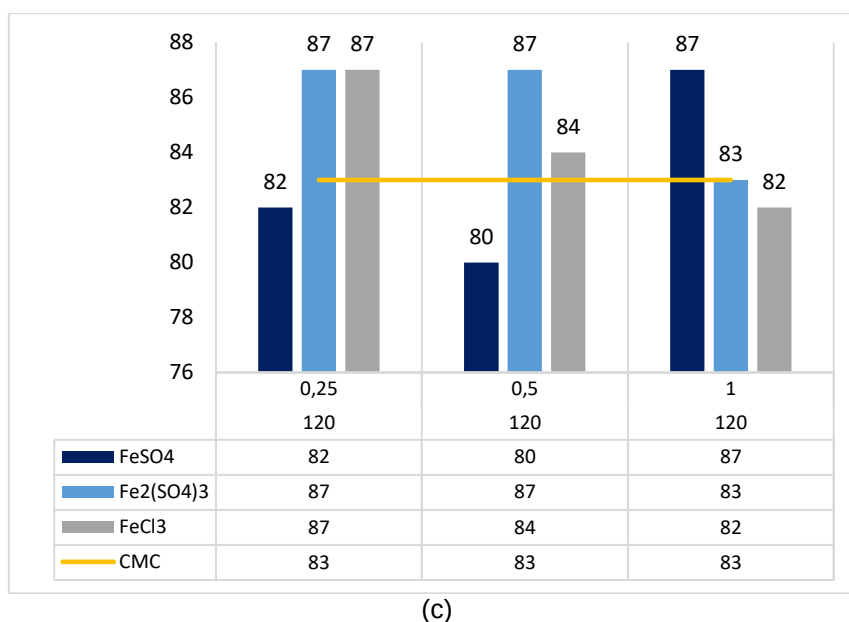
Figura 32: Índice de cristalinidade das amostras hidrolisadas com os sais inorgânicos em diferentes condições (a) 60 min, (b) 90 min e (c) 120 min.



(a)



(b)



Em (a) observou-se que para o FeSO_4 , o aumento da concentração levou ao aumento da cristalinidade. O oposto é observado para o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, isso se deve ao fato de Fe^{+3} ser capaz de produzir mais hidrônios, levando ao aumento da acidez da solução e portanto maior a quebra das regiões cristalinas. Para o FeCl_3 , houve uma pequena redução de cristalinidade com o aumento da concentração, também pela maior quantidade de hidrônios disponíveis, levando a degradação da celulose.

Para os tempos de 90 minutos (b), observou aumento da cristalinidade para o FeSO_4 e posterior queda, indicando que com a máxima concentração (1M), ocorreu quebra das regiões cristalinas. Os índices de cristalinidade das amostras com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se mantiveram semelhantes com o aumento da concentração, e o FeCl_3 teve sua cristalinidade aumentada em 3% em relação a CMC.

Em (c) houve aumento nos índices de cristalinidade das amostras com FeSO_4 , possivelmente explicado pelo inchaço da estrutura, aumentando assim a superfície de contato das amostras e consequentemente a eficiência da hidrólise é aumentada [72]. Porém, houve redução para os outros dois sais com o aumento das concentrações. A explicação para esse fenômeno é que com o aumento do tempo, aumenta a difusão do ácido, assim como a velocidade de reação dentro da celulose, iniciando o rompimento das ligações de hidrogênio inter e intramolecular e como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 são mais fortes e por estarem em alta concentração, a reação tornou-se muito agressiva, ocorrendo

degradação da celulose. Assim, a melhor condição para obter altos índices é a utilização do sal FeSO_4 com concentração de 0,5 M e tempo de reação de 90 minutos, com aumento de cristalinidade em 10% em relação a CMC.

Portanto, verificou-se através dos gráficos que houve aumento dos índices de cristalinidades, assim como foram observados em outros estudos de Hamid et al [72] que utilizou o FeCl_3 como agente catalisador da hidrólise e obtiveram aumento drástico do índice de cristalinidade da árvore de palmeira, de 45 para 60,12%. Li et al [82] também utilizaram o FeCl_3 para extrair celulose microcristalina da polpa de eucalipto e obtiveram 82% de cristalinidade. Yahya et al [79] usou o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ na CMC sem utilizar ácidos minerais, e obteve índice de cristalinidade de 80,75%, aumento de 6,8%. Em outro trabalho de Chen et al (2016) [91] utilizaram $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ como sal de transição em celulose alfa produzindo cristalinidade 75,6% com o Cr^{+3} e 72,3% com o Mn^{+2} .

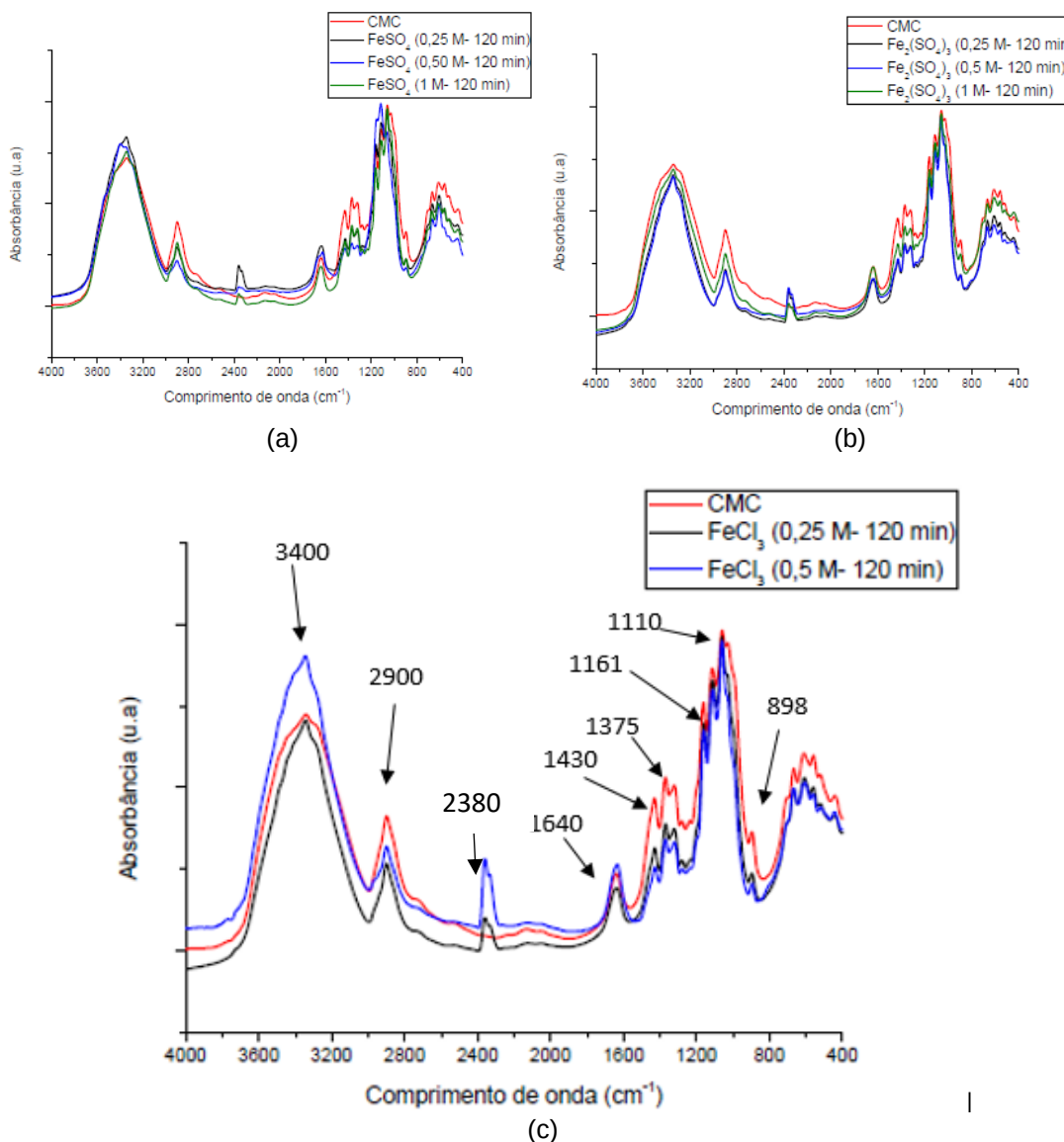
Karim et al [81] encontrou em seus resultados que a utilização de ultrassonificação pode aumentar a cristalinidade da celulose. O efeito de cavitação por ultrassonificação pode destruir as regiões amorfas assim como criar erosões localizadas na superfície levando a aceleração da fragmentação das cadeias [92].

Para o setor industrial, a cristalinidade é uma fator muito importante, pois determina as propriedades térmicas e mecânicas do material. Altos índices de cristalinidade na nanocelulose são geralmente associados a altas tensões de tração, a qual cria compósitos de alta resistência [93].

5. 6 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras foram caracterizadas nos ensaios de espectroscopia na região do infravermelho e os espectros estão apresentados nas Figura 33. Os espectros seguiram o mesmo comportamento da CMC, portanto só foram plotados um espectro de cada sal. Os outros espectros estão disponíveis no APÊNDICE B.

Figura 33: Espectros de FTIR das amostras hidrolisadas variando as concentrações e tempo de reação (a) FeSO_4 (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e (c) FeCl_3 .



As análises de FTIR apresentam em todas as amostras um pico de absorção em 3400 cm^{-1} o qual é atribuído as bandas estiradas de O-H, causada pelas ligações de hidrogênio intramolecular para a celulose tipo I e também pelas vibrações de estiramento C-H em 2900 cm^{-1} [67,80,].

Os picos de absorção observados em 1640 e 1375 cm^{-1} são causados pelo modo de flexão de O-H da água absorvida e flexão do C-H dentro dos anéis de polissacarídeo aromático da celulose respectivamente [94, 80]. Os picos em 1430 cm^{-1} são devido a deformação angular do tipo “tesoura” na celulose, causados pelo CH_2 , em 1161 cm^{-1} são as bandas de estiramentos dos anéis de C—C.

Em 1110 cm^{-1} indicam as vibrações do estiramento dos anéis de C—O—C piranose, e 898 cm^{-1} são as ligações dos anéis de celulose β -glicosídicas. Segundo Chen et al. (2011) [84], ambos os picos refletem o grau de polimerização da celulose. Para as amostras hidrolisadas com sal, o pico em 898 cm^{-1} foi menos intenso do que o da celulose sem adição de sal. Isso indica que houve degradação das ligações glicosídicas que ligavam os monômeros β -D-glucopiranoose das cadeias de celulose para produzir nanocelulose [2].

Todos esses picos são típicos da estrutura da celulose I [80, 95, 96]. Assim, todos os gráficos apresentaram o mesmo comportamento, ou seja a estrutura da celulose não foi alterada após o processo de hidrólise com a utilização dos sais inorgânicos [80, 91].

Segundo Singha et al. (2011) [97], quando um íon metálico é absorvido na superfície da nanocelulose, o número de ondas de grupos funcionais serão alterados. Porém, a posição das ondas da nanocelulose isolada permanece semelhante à da celulose nativa; isso sugere que não há nenhum íon metálico introduzido na superfície da nanocelulose. Portanto o tratamento não modifica a estrutura química da nanocelulose.

É possível observar nas soluções onde foram utilizados os sais inorgânicos a presença de um pico de absorção entre 1900 e 2400 cm^{-1} , o qual não é visível para a celulose microcristalina. Essa banda é de estiramento de O-H da água, assim como as bandas 1640 e 1375 cm^{-1} . Assim com o ensaio de infravermelho é possível concluir que a utilização dos sais não afetou nas cadeias de celulose, sendo possível utiliza-los como catalisador das reações de hidrólise.

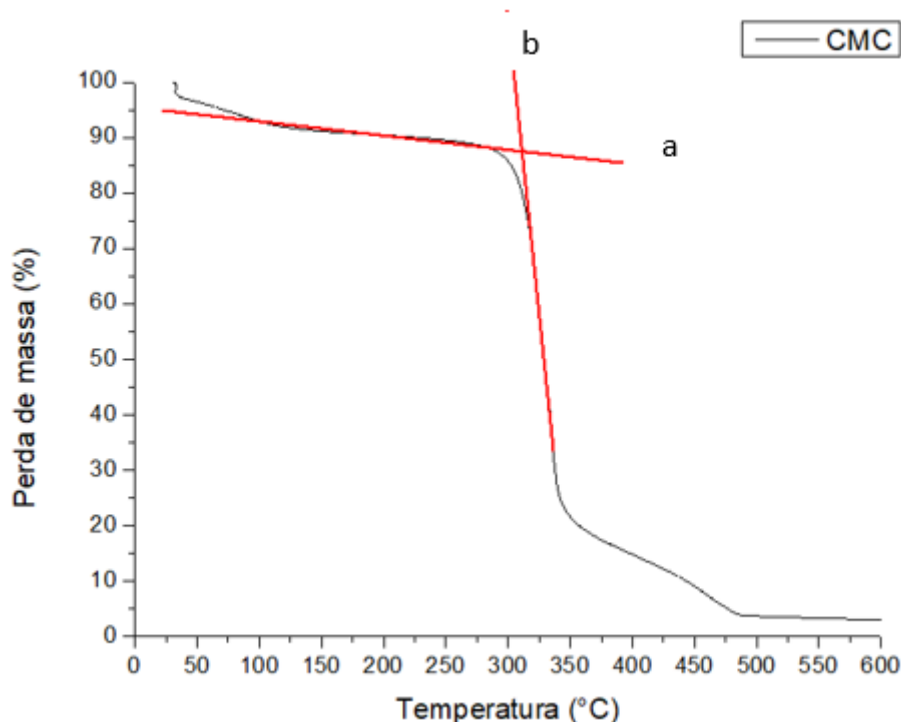
5. 7 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foram avaliadas pelo ensaio de termogravimetria conforme as Tabelas 11 e 12 e Figuras 34 e 35 a seguir. O comportamento das amostras foram semelhantes. Portanto apenas uma condição de cada sal foi exposta no trabalho, os outros gráficos estão disponíveis no APÊNDICE C.

Tabela 11: Dados da análise termogravimétrica da celulose microcristalina (CMC).

	Degradação da celulose (°C)		Máxima perda de massa	
	T_{onset}	T_{final}	Taxa (%/min)	$T_{máx}$
CMC	313	379	2,77	334

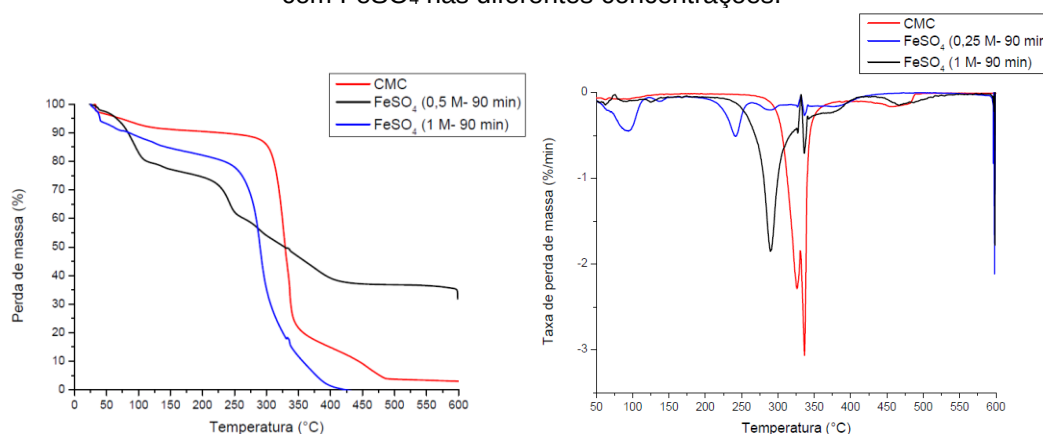
Figura 34: Perda de massa e taxa de perda de massa para a CMC hidrolisada sem sal.



Na Figura 34, no gráfico de TG da CMC, é mostrado como foi possível se obter a temperatura inicial de degradação das amostras T_{onset} . De acordo com a norma ASTM E 2550-11, a T_i (Temperatura inicial) é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e T_f (Temperatura final) é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído. A T_{onset} é identificada pelo cruzamento entre as linhas a e b, e é denominada de início extrapolado ou início matemático.

Tabela 12: Dados da análise termogravimétrica das amostras hidrolisadas com FeSO_4 .

Condição		Degradação da celulose ($^{\circ}\text{C}$)		Máxima perda de massa	
Tempo (min)	Concentração (M)	T onset	T final	Taxa (%/min)	T máx
60	0,25	244	540	0,56	271
60	0,5	-	-	-	-
60	1	245	505	0,59	265
90	0,25	-	-	-	-
90	0,5	200	440	0,5	241
90	1	247	536	1,82	288
120	0,25	264	517	1,16	287
120	0,5	-	-	-	-
120	1	278	428	1,42	303

Figura 35: Perda de massa e taxa de perda de massa para as amostras hidrolisadas com FeSO_4 nas diferentes concentrações.

Uma mínima perda de massa é observada em todas as amostras localizada abaixo de 100°C , que pode ser atribuída a evaporação da umidade absorvida na celulose. A celulose microcristalina (CMC) apresenta seu primeiro comportamento de decomposição e máxima taxa de perda de massa em aproximadamente 313°C e 334°C . A decomposição da CMC apresentou apenas um processo de pirólise como mostrado nas curvas de DTG.

Para as celulosas hidrolisadas com o sal FeSO_4 , o processo de decomposição ocorreu com a presença de mais de uma pirólise, o que pode ser explicado pela perda de água que ocorre na decomposição do sulfato ferroso. As perdas acontecem em quatro etapas: 60 e 100°C , 125 e 175°C , 235 a 340°C e de 350 a 450°C [99]. Para as nanocelulosas produzidas a partir das hidrólises com o sal, a temperatura de início de decomposição, assim como a temperatura de máxima taxa de perda de massa foram menores comparadas a

da CMC. Isso pode ser explicado pelo fato de as nanoceluloses possuírem partículas menores e então maior área superficial específica, além da presença dos grupos sulfatos. [94]. De acordo com a literatura, a estabilidade térmica de nanocelulose preparada com ácido sulfúrico e líquidos iônicos é mais baixa que a da celulose nativa [36, 100]. Isso porque o ácido sulfúrico que funciona como catalisador, aumenta a reatividade do material com o aumento da temperatura, causando decomposição das cadeias de celulose [98].

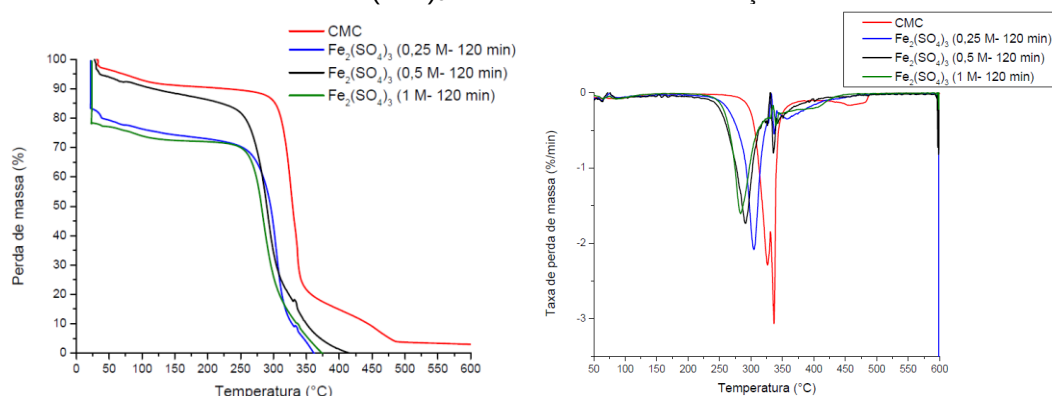
Porém todas as nanoceluloses obtidas apresentaram temperatura final de degradação maior que a da CMC é devido ao aumento da cristalinidade, que elevou a maior resistência das nanoceluloses em altas temperaturas [101]. Portanto para as hidrólises com o sal FeSO_4 a amostra que apresentou maior estabilidade térmica, foi a de máxima concentração (1M) e 120 minutos de reação. Levando a concluir que quanto mais agressiva a reação, menor o tamanho de partícula, porém maior a cristalinidade (86%), levando a maior resistência térmica.

Os resultados com o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ estão apresentados na Tabela 13 e Figura 36 a seguir.

Tabela 13: Dados da análise termogravimétrica das amostras hidrolisadas com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Condição		Degradação da celulose (°C)		Máxima perda de massa	
Tempo (min)	Concentração (M)	T onset	T final	Taxa (%/min)	Tmáx
60	0,25	272	469	1,18	291
60	0,5	264	294	1,4	281
60	1	261	492	1,04	284
90	0,25	-	-	-	
90	0,5	276	506	1,69	295
90	1	-	-	-	
120	0,25	274	489	2,1	305
120	0,5	266	490	1,72	290
120	1	267	444	1,58	285

Figura 36: Perda de massa e taxa de perda de massa para as amostras hidrolisadas com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas diferentes concentrações.



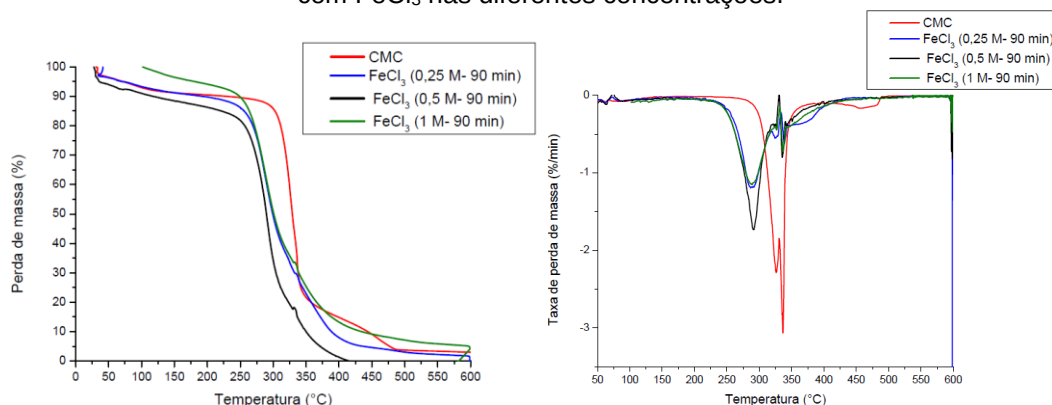
Diferentemente dos resultados do FeSO_4 , as amostras hidrolisadas com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, não apresentaram uma pirólise acentuada abaixo de 70 °C, a qual era devido a primeira perda de água do sulfato ferroso. Segundo Bristoti et al (1975) [102] o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresenta sua primeira decomposição de água em 118 °C, seguido de 162 e 205 °C, finalizando em 670 °C.

As nanoceluloses obtidas, apresentaram o mesmo comportamento das anteriores, onde a temperatura de início de degradação foi menor que a da CMC, devido ao tamanho das partículas e portanto maior área superficial, porém a temperatura final de degradação foi maior, devido ao aumento de cristalinidade das partículas, aumentando sua resistência. Para as hidrólises com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as amostras com maior estabilidade foram 60 min- 1M, 90 min- 0,5M e 120 min- 0,25M, ou seja as reações mais agressivas, apresentando índices de cristalinidades de: 81, 84 e 86 respectivamente.

Os resultados com o sal FeCl_3 estão apresentados na Tabela 14 e Figura 37 a seguir.

Tabela 14: Dados da análise termogravimétrica das amostras hidrolisadas com FeCl_3 .

Condição		Degradação da celulose (°C)		Máxima perda de massa	
Tempo (min)	Concentração (M)	T onset	T final	Taxa (%/min)	T máx
60	0,25	-	-	-	
60	0,5	273	462	1,7	295
60	1	-	-	-	
90	0,25	266	480	1,84	298
90	0,5	261	441	1,17	286
90	1	264	470	1,14	289
120	0,25	283	473	1,57	306
120	0,5	-	-	-	
120	1	249	487	0,97	273

Figura 37: Perda de massa e taxa de perda de massa para as amostras hidrolisadas com FeCl_3 nas diferentes concentrações.

Para as amostras hidrolisadas com o sal FeCl_3 , o comportamento da DTG foi semelhante ao do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, onde uma pequena pirolise aparece antes de 100 °C, o que representa a primeira perda de água do sal fracamente ligadas, seguida de 120- 210 °C, atribuída a perda de água fortemente ligadas e um terceiro evento em 320-500°C relacionado a decomposição do cloreto férrico com o desprendimento de HCl e Cl [103].

Novamente os valores de temperatura de início de degradação diminuiu, comparados ao da CMC e a temperatura final aumentou. A amostra de maior estabilidade térmica (283 °C) assim como a sua temperatura de máxima perda de massa em 306 °C, apresentou suas condições em concentração de 0,25 M e tempo de reação em 120 minutos, o que condiz com seu índice de cristalinidade 86%. Felizmente, todas as nanoceluloses obtidas foram estáveis em temperaturas abaixo de 240 °C, fator muito importante para as aplicações

industriais, especialmente para o campo dos termoplásticos, onde o processamento ocorre em torno de 200 °C.

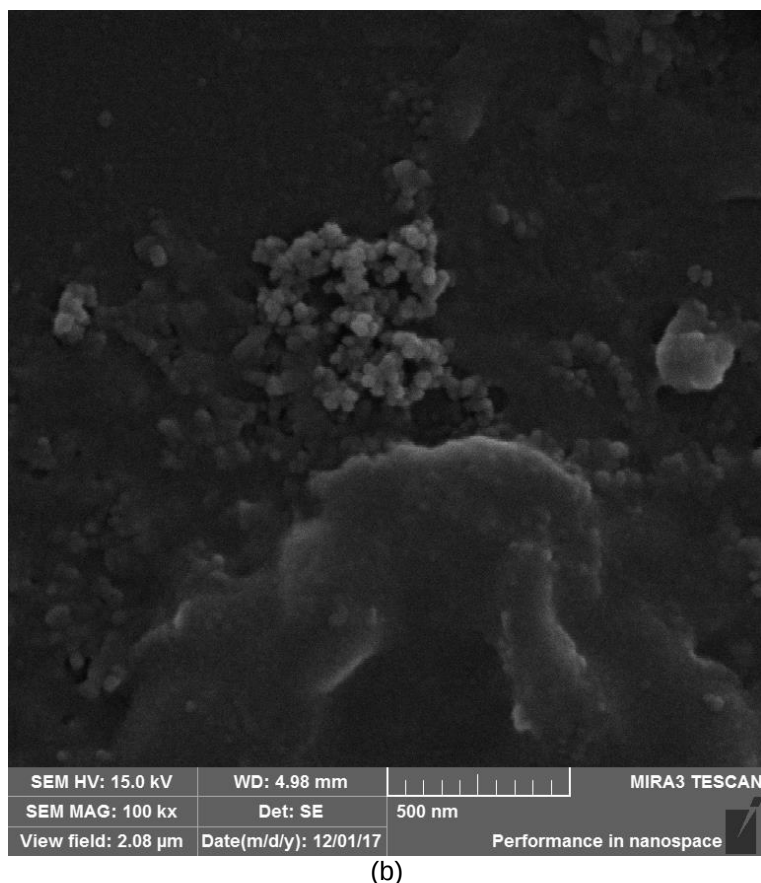
5. 8 Morfologia

As imagens a seguir foram obtidas pela microscopia eletrônica de varredura das amostras hidrolisadas sem e com adição dos sais estudados. A Figura 38 é da CMC hidrolisada nas mesmas condição das outras amostras, porém sem a adição de sal.

Figura 38: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CMC hidrolisada com tempo de 90 minutos com aumento de (a)2.000x e (b)100.000x.



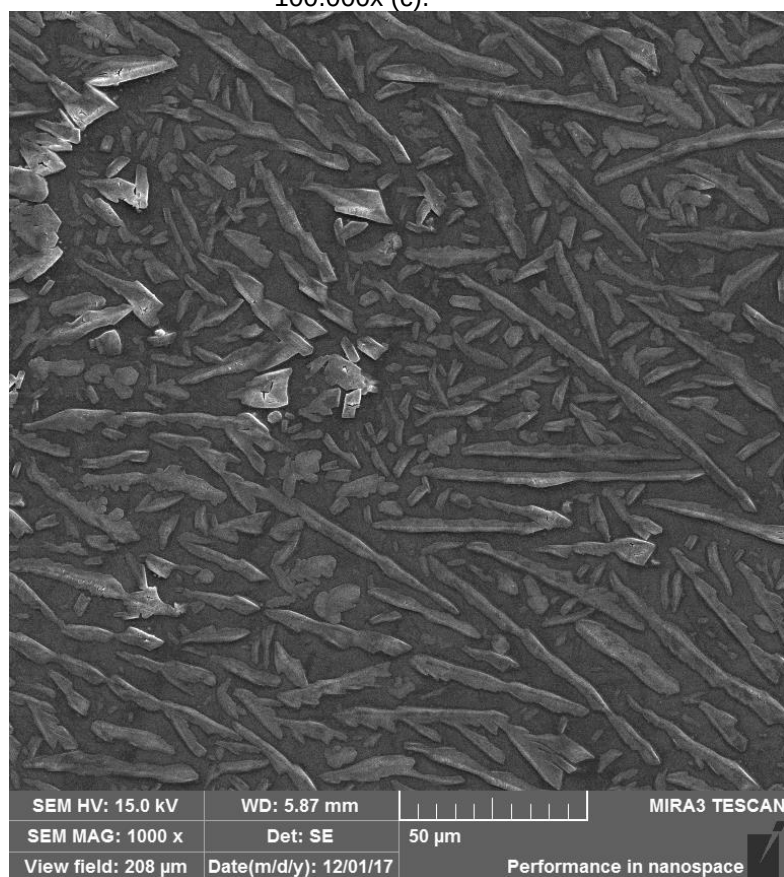
(a)



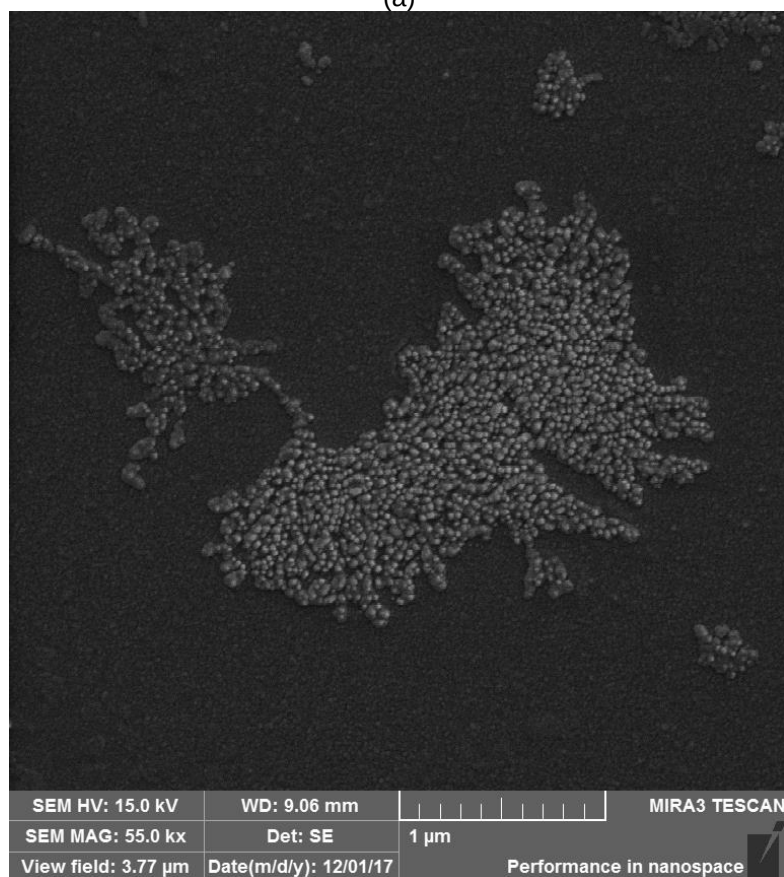
Através da imagem com aumento de 100.000 vezes é possível notar que a morfologia obtida da nanocelulose após a hidrólise é esférica. Essa morfologia foi possível ser visualizada após as hidrólises com os sais inorgânicos, mantendo assim a morfologia inicial. A diferença está no tamanho obtido, uma vez que com o aumento da acidez da reação, maior a capacidade de quebra e portanto menores tamanho de partículas, o que já foi observado no item 5.1.

As Figuras 39, 40 e 41 a seguir, apresentam as nanoceluloses obtidas das hidrólises com os sais inorgânicos.

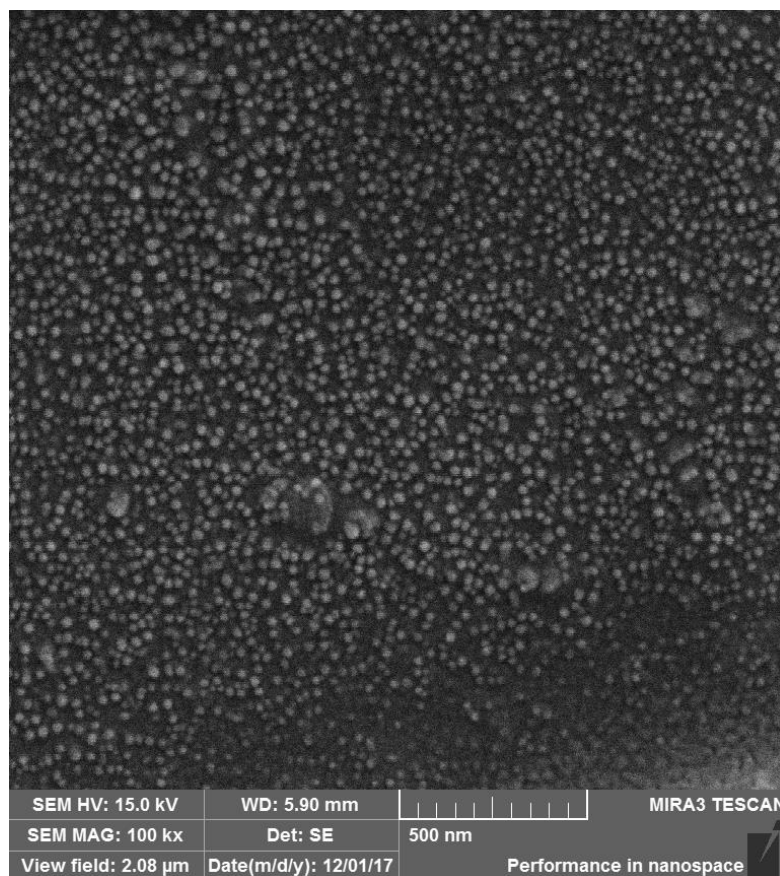
Figura 39: CMC hidrolisada com FeSO_4 com aumento de 2.000x (a) 55.000x (b) e 100.000x (c).



(a)



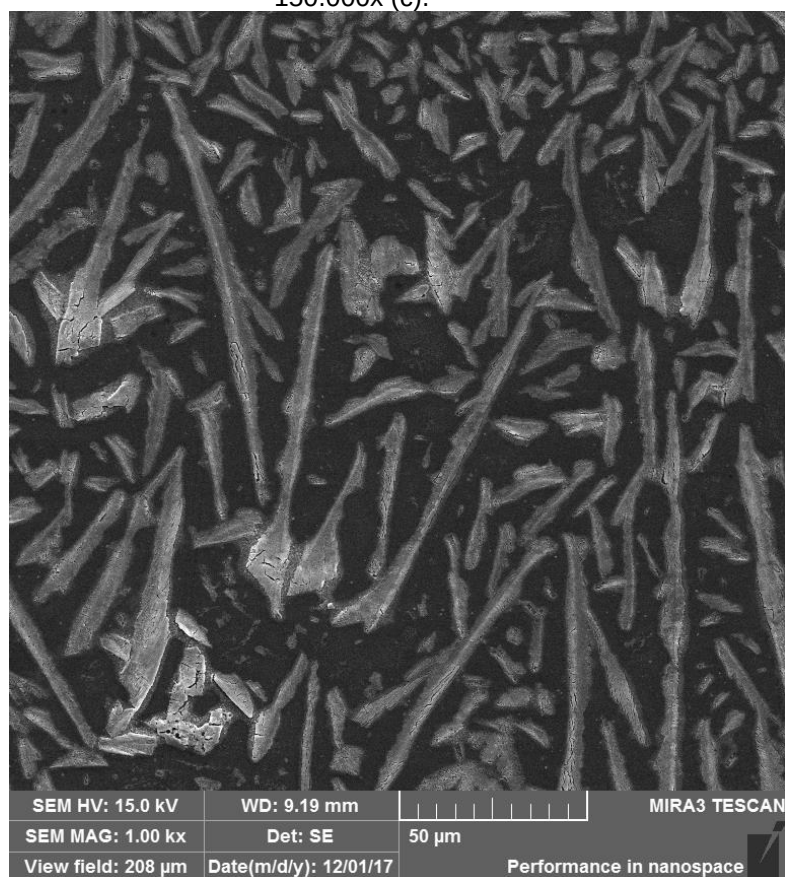
(b)



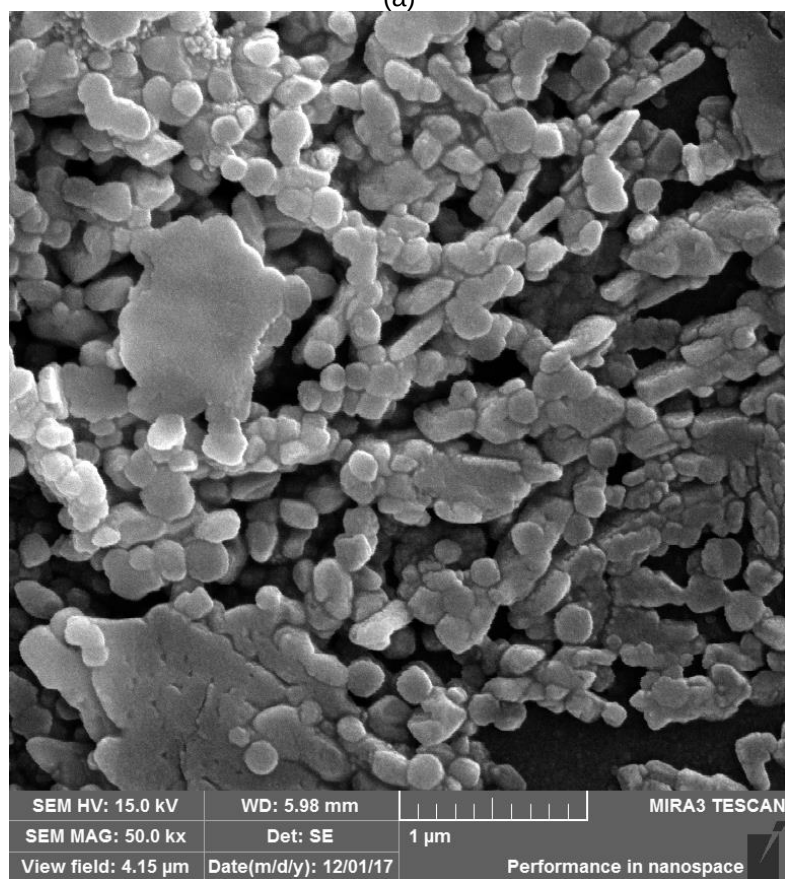
(c)

Para o aumento de 2.000x é possível comparar com a CMC sem a presença de sal em sua hidrólise e nota-se a diferença das morfologias, e isso é devido a presença do sal na suspensão, mostrando partículas mais esticadas e afiadas do que a CMC. Para os aumentos de 55.000 e 100.000x é possível observar que apesar de aglomeradas, as partículas se apresentam esféricas e com tamanho menor que 500 nm, indicando que o processo de hidrólise foi efetivo para a obtenção de nanopartículas.

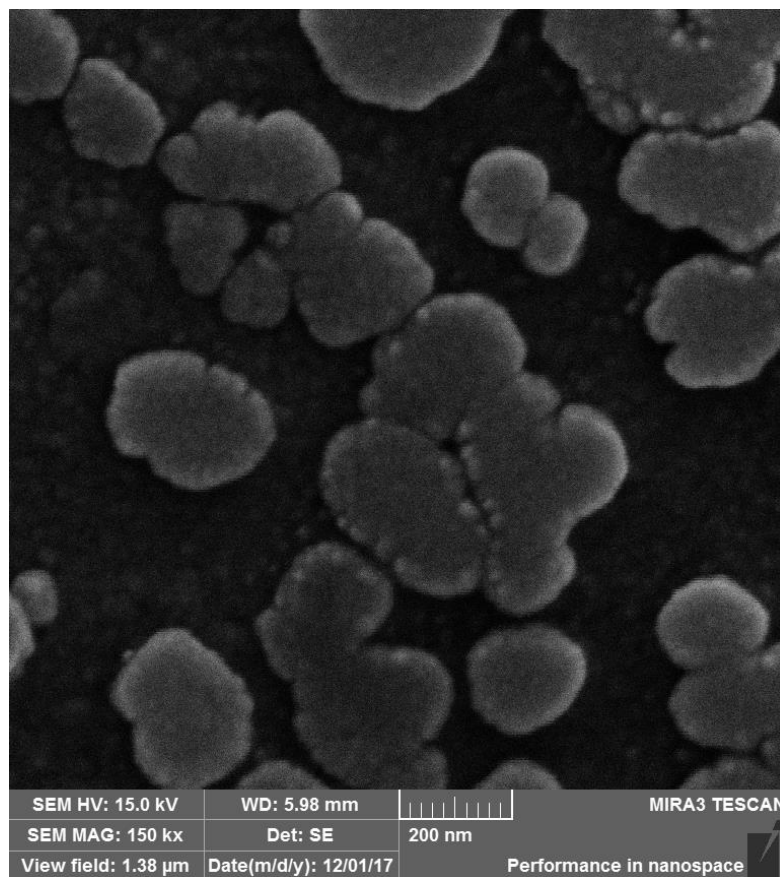
Figura 40: CMC hidrolisada com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com aumento de 1.000x (a) 50.000x (b) e 150.000x (c).



(a)



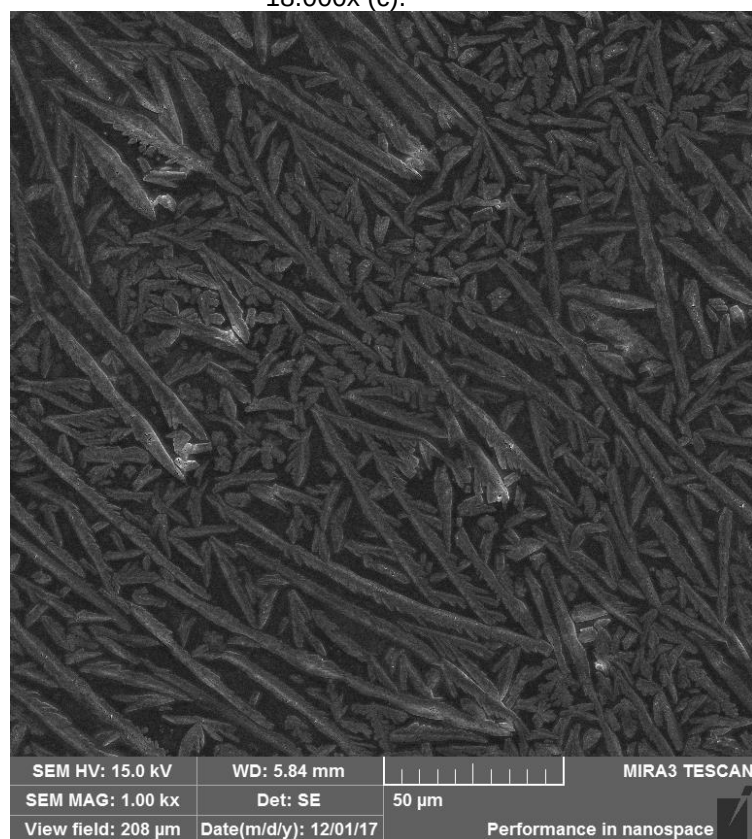
(b)



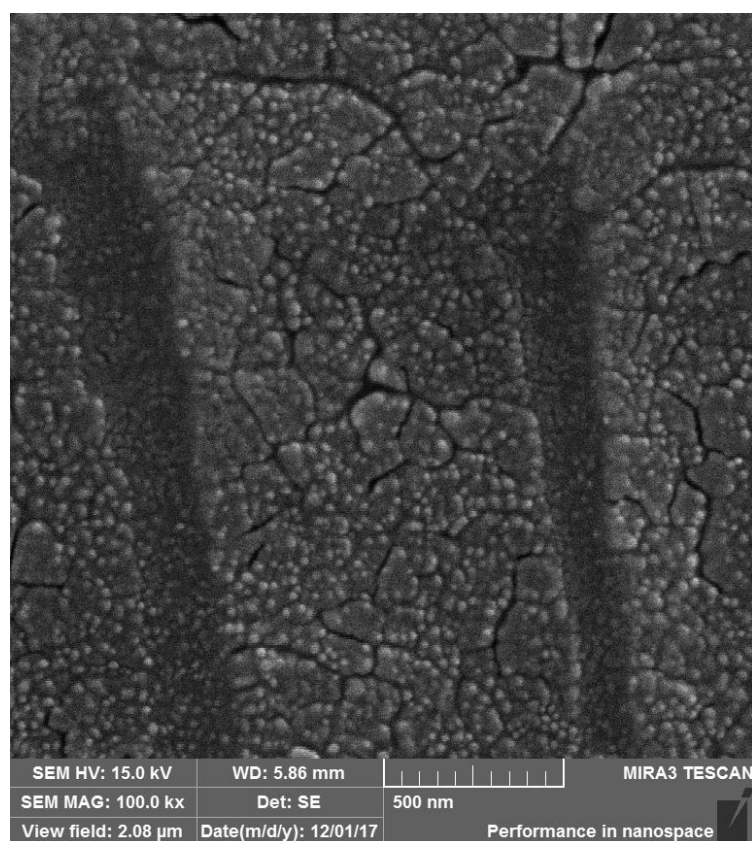
(c)

Para as hidrólises com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a morfologia a 1.000x também ficou diferente da CMC sem sal, com forma mais alongadas e quebradiças, levando a acreditar que são partículas do sal utilizado. Para os aumentos de 50.000 e 150.000x é possível notar a presença das partículas esféricas de tamanho de aproximadamente 200 nm e logo beirando suas superfícies, esferas de tamanhos menores.

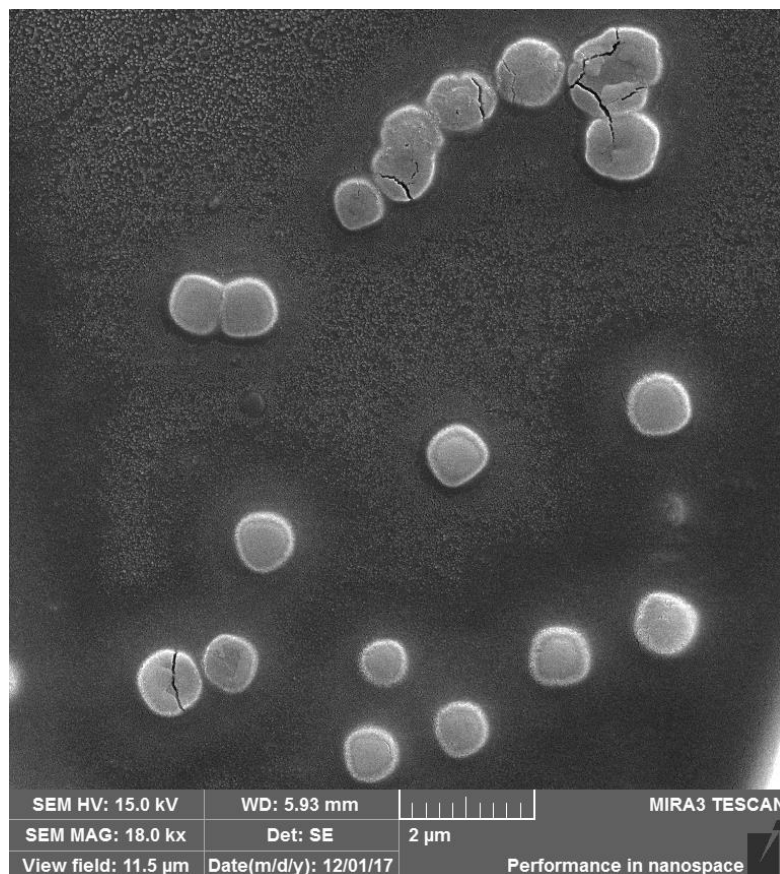
Figura 41: CMC hidrolisada com FeCl_3 com aumento de 1.000x (a) 120.000x (b) e 18.000x (c).



(a)



(b)



(c)

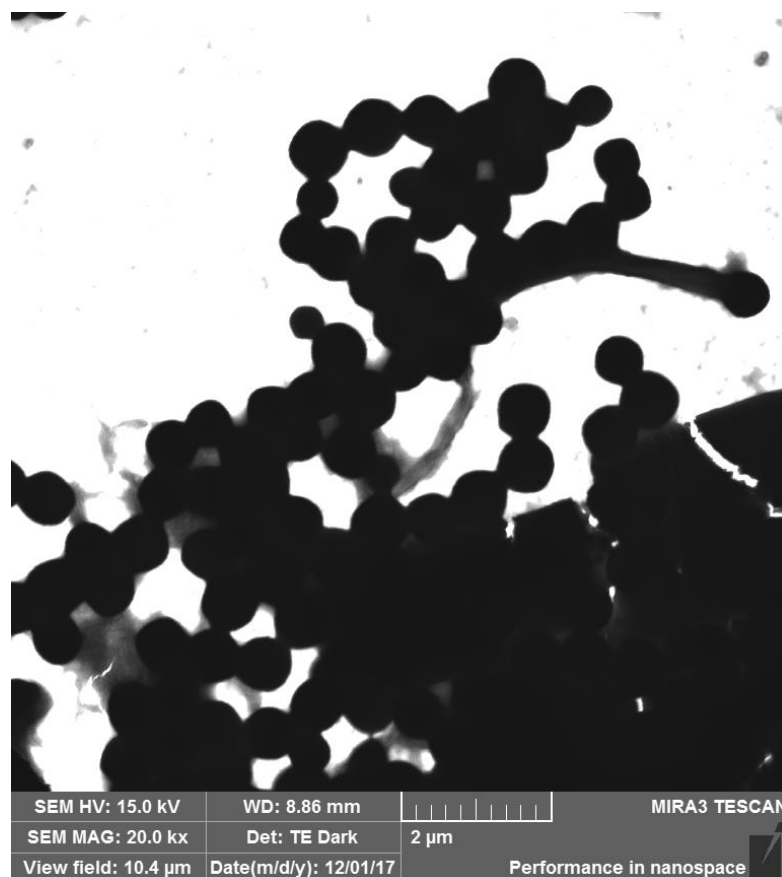
Para as hidrólises com FeCl_3 , o aumento de 1.000x obteve morfologia semelhante as dos sais de FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Nos aumentos de 18.000 e 120.000x é possível visualizar as celulosas esféricas de tamanho nanométrico e a presença de rachaduras. Segundo Li et al [82], essa rachaduras aparecem devido a rápida difusão do ácido e dos íons metálicos dentro da parede celular da celulose, promovendo a hidrólise ácida da célula.

A morfologia esférica foi encontrada por outros pesquisadores [104, 105, 106, 107]. A morfologia obtida pode ser devido ao processo de pré-tratamento mecânico como mercerização, moinhos de bola, regeneração das fibras antes da hidrólise ácida e oxidação assistida. Além disso, o tratamento de ultrassonificação durante a hidrólise ácida, também pode ser um dos fatores. O ultrassom durante a hidrólise mantém os reagentes em contato com o material de maneira eficiente, aumentando a hidrosopia da celulose, assim facilita a penetração do ácido dentro da celulose, aumentando a taxa de reação [107]. A

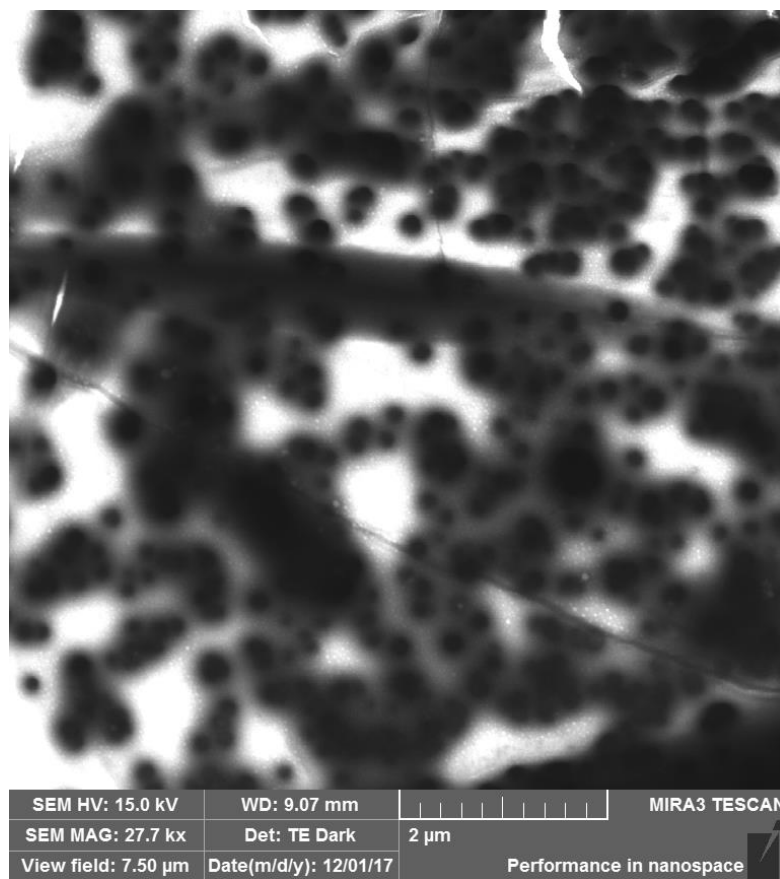
cavitação produzida pelo ultrassom, induz ao tratamento mecânico durante a hidrólise e então resulta em partículas de tamanho menores.

Para uma melhor visualização das imagens obtidas, foi realizado a microscopia de transmissão por varredura, a Figura 42 evidencia claramente a morfologia das nanoceluloses obtidas.

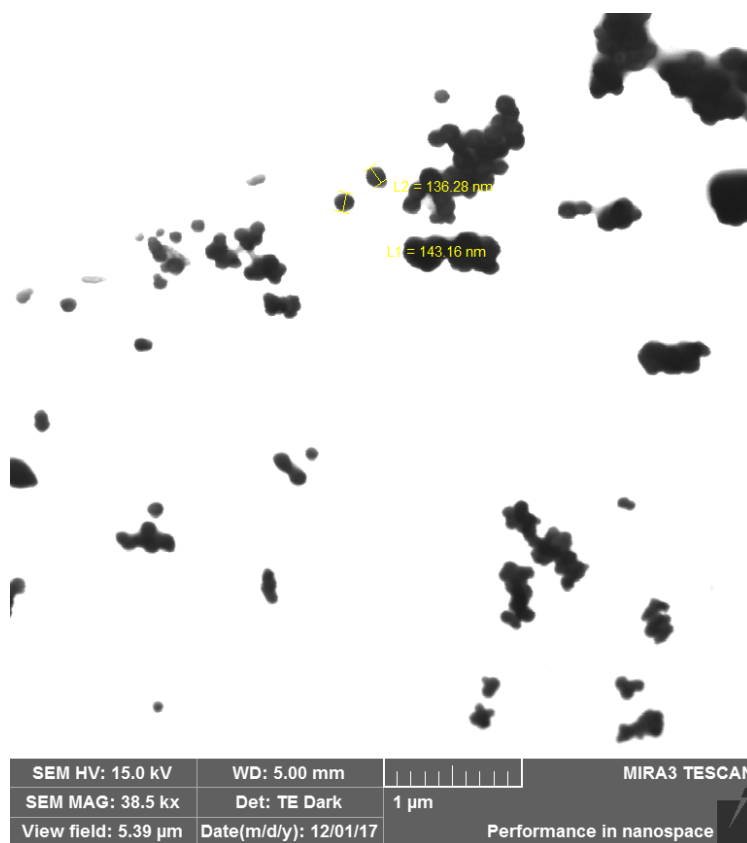
Figura 42: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura nos aumentos de (a) 20.000x, (b) 27.700x e (c) 38.500x.



(a)



(b)



(c)

É possível observar claramente que todas as nano partículas são esféricas e possuem tamanho nanométricos em média de 140 nm pela Figura 42– c, em (b) as partículas estão englobadas por uma película que permite sua agregação, isso pode ser devido a evaporação da solução de água e ácido fosfotungstico, utilizados para preparação da amostra. As imagens obtidas são semelhantes as imagens obtidas por Wang et al [106] que obteve média de diâmetro e torno de 60 nm, hidrolisando a CMC com ultrassom e concentração de ácido sulfúrico em 30% mais 10% de ácido clorídrico, durante 10 horas e temperatura de 68 °C.

Lu et al [108] utilizou as esferas de nanocelulose como carga para o PLA com o objetivo de que as nanoesferas aumentassem a nucleação, aumentando assim o efeito de cristalização e outras propriedades do PLA. Eles obtiveram nanoesferas fazendo hidrólise com 90% (v/v) de ácido fórmico/ácido clorídrico em 80 °C por 8 horas. Através dos ensaios mecânicos, surpreendentemente foi observado aumento no módulo de Young do PLA com adição das nanoesferas. Com adição de 10% da carga, a máxima tensão e modulo Young aumentaram em 130 e 116%, respectivamente, comparando com a matriz de PLA. Isso foi explicado pelo aumento da cristalinidade e pelas fortes ligações de hidrogênio na interface das matriz e das nanoesferas. Outro resultado positivo, foi que a estabilidade térmica do PLA foi aumentada pela incorporação das nanoesferas. Por observação de fratura e transparência não foram visualizadas micro agregados nos filmes, sugerindo que as nanoesferas podem ser eficientes no aumento da compatibilidade entre o aditivo e a matriz, sem que ocorra aglomeração.

Portanto, novas pesquisas estão sendo realizadas na obtenção de nanocelulose de morfologia esférica, pois apresentam grande potencial em várias áreas de aplicação [105] devido a sua alta cristalinidade, aumento na área superficial, compatibilidade e dispersão em matrizes poliméricas.

5. 9 Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) e de fluorescência de raios X por composição- WDS

Para a verificação dos elementos encontrados nas amostras hidrolisadas com os sais inorgânicos, foram realizados os ensaios elementares semi-quantitativos para certificação de que as superfícies das nanoceluloses não haviam íons metálicos adsorvidos. Assim, foi utilizado a Figura 43 para a microanálise da região. O resultado é mostrado na Figura 44.

Figura 43: Imagem da região onde foram feitas as microanálises.

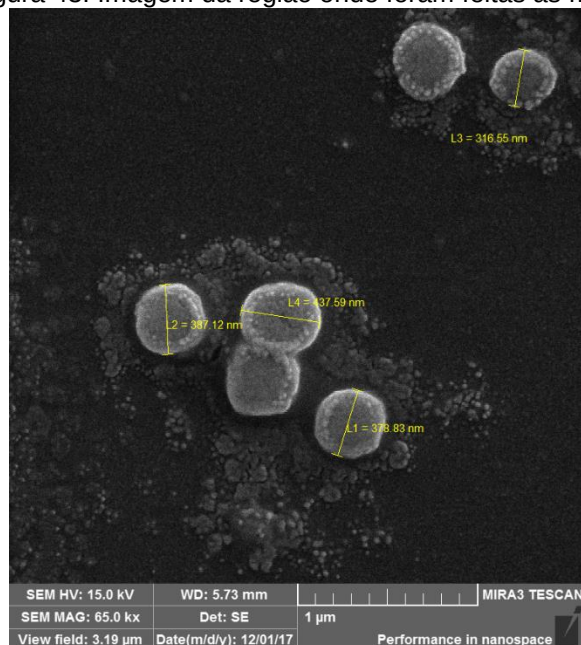
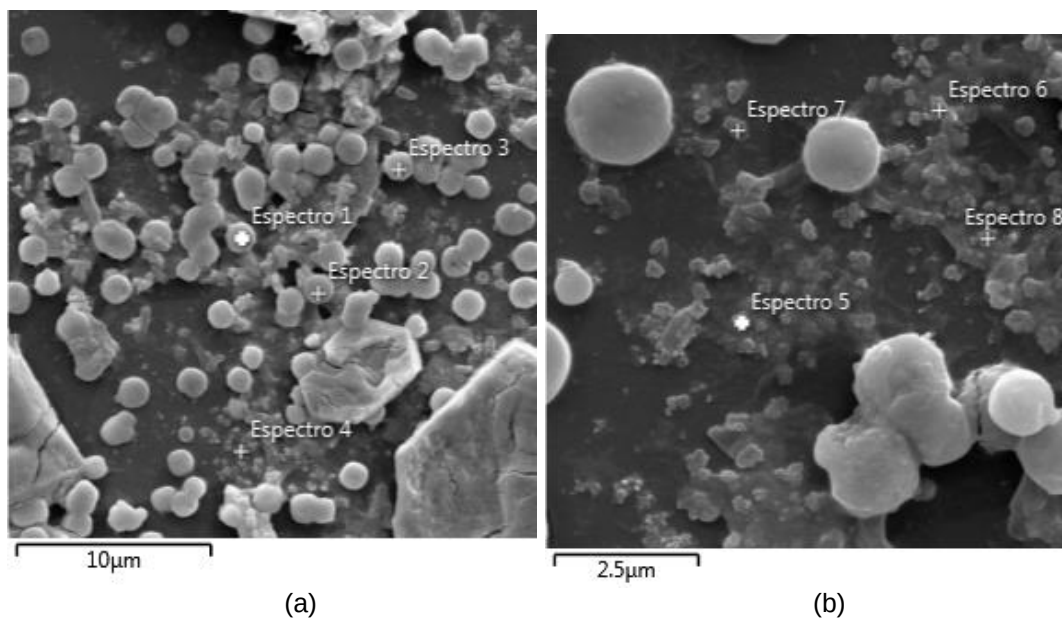


Figura 44: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a microanálise dos espectros, (a)espectros de 1-4 (b) 5-8 (c) 9 e (d) 10-13.



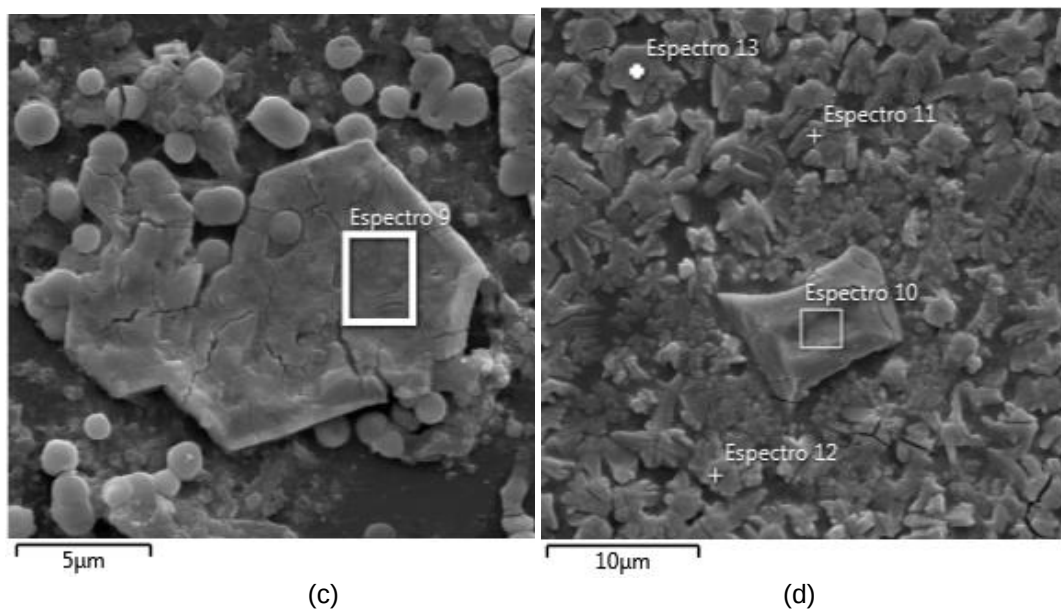


Tabela 15: Composição química dos espectros 1 ao 4.

Elemento	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4
% massa				
O	23,69	13,32	42,88	17,29
Na	3,09	-	4,95	1,29
Mg	0,9	-	2,67	-
Si	13,63	6,85	42,73	2,7
Ca	2,6	1,99	6,77	0,93
W	52,52	77,84	-	75,45
P				1,64
K				0,7

Tabela 16: Composição química dos espectros 5 ao 8.

Elemento	Espectro 5	Espectro 6	Espectro 7	Espectro 8
% massa				
C	5,07	5,42	5,28	6,79
O	37,24	34,23	34,11	29,54
Na	4,39	4,4	4,79	2,85
Mg	1,79	-	2,31	1,53
Si	27,22	26,03	35,78	24,54
Ca	4,31	4,19	5,78	4,13
W	19,97	25,73	11,8	30,62

Tabela 17: Composição química dos espectros 9 ao 13.

Elemento	Espectro 9	Espectro 10	Espectro 11	Espectro 12	Espectro 13
O	19,65	19,69	21,19	23,3	20,49
Na	-	1,05	2,41	1,52	2,3
Mg	-	-	-	0,72	0,43
Si	-	-	6,32	-	7,64
Ca	-	-	1,57	0,69	1,3
W	80,35	73,78	68,5	73,93	60,1
P	-	1,92	-	-	1,76

A partir das Tabelas foi possível verificar que a superfície analisada não apresentou os elementos: ferro (Fe) e enxofre (S) devido a composição dos sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e também pelos grupos sulfatos, esperados após a hidrólise com ácido sulfúrico. A presença de Si (sílica) é devido a lâmina de vidro que foi usada para dispersar a solução. O W (tungstênio) é devido a solução que foi preparada previamente com ácido fosfotungico para a melhor dispersão da solução. Assim na Figura 52 -d é possível concluir que a morfologia que não se apresenta esférica, são predominantemente tungstênio.

Portanto as análises de EDS comprovaram que não há íons metálicos adsorvidos nas nanoceluloses. Para certificarmos de que as amostras não apresentavam os íons metálicos, mais um ensaio foi realizado a espectroscopia de fluorescência de raios X para determinarmos a composição das amostras, os resultados estão expostos na Tabela 18 a seguir.

Tabela 18: Composição química através de WDS.

Componentes	Condição		
	90 1M-FeSO ₄	90 1M-Fe ₂ (SO ₄) ₃	90 1M- FeCl ₃
	Massa (%)		
C	97,7	63,4	96,5
Na	0,387	3,31	-
Mg	0,158	2,02	0,277
Al	0,030	0,146	0,070
Si	0,173	9,59	0,193
Cl	0,269	0,496	0,427
K	0,095	0,840	0,173
Ca	0,207	2,42	0,273
Fe	0,252	9,5	1,57
Br	0,011		0,0083
Sr	0,0034		
S		8,42	

O ensaio de WDS foi capaz de encontrar os elementos provenientes dos sais inorgânicos, porém em quantidades muito pequenas, sendo possível concluir que as amostras são de fato nanocelulose e que os sais não afetam na morfologia das mesmas.

6. CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos para avaliação de rendimento de nanocelulose, o maior rendimento obtido (76,2%) foi com a utilização do sal de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a uma concentração de 1M e tempo de reação em 90 minutos, concentração de 1 M de H_2SO_4 e temperatura em 85°C. Sendo esse sal mais efetivo devido a valência do Fe^{+3} gerar maior número de hidrônios e portanto aumentar a eficiência da hidrólise. Para a obtenção de tamanhos médios de partícula em escala nanométrica, o sal de FeCl_3 se mostrou mais efetivo reduzindo em 94% o tamanho comparados a hidrólise da CMC nas mesmas condições. A melhor condição é a hidrólise com 0,5 M de FeCl_3 e 90 minutos de reação, 1 M de H_2SO_4 e temperatura em 85°C. Para a extração de nanocelulose com elevado índice de cristalinidade (92%) foi utilizada a concentração de 0,5 M de FeSO_4 e 90 minutos de reação, 1 M de H_2SO_4 e temperatura em 85°C. Para a obtenção de uma suspensão com elevado valor de potencial zeta (- 26,9 mV), os parâmetros empregados foram, concentração de 0,5 M de FeCl_3 e 90 minutos de reação, 1 M de H_2SO_4 e temperatura em 85°C.

Também foi possível concluir que os sais não afetaram na estrutura da celulose microcristalina, já relatado em outras literaturas. Através das caracterizações morfológicas, foi possível observar que as nanoceluloses obtidas são esféricas, diferentemente dos estudos realizados pelo grupo de pesquisa da UEPG, onde comumente a morfologia obtida é de *whiskers*. Isso é uma grande descoberta, pois na literatura a obtenção de nanoesferas ocorre com parâmetros de hidrólise muito agressivos, através de longos tempos de reação, alta concentração de ácido e agitação mecânica agressiva (ultrassom). Porém pouco ainda é relatado sobre as vantagens da utilização de nanoesferas em nanocompósitos. Sendo este um grande estimulador para novas pesquisas nesta área.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

- Otimizar o processo de hidrólise com os sais inorgânicos, possibilitando a exclusão da utilização de ácidos minerais.
- Realizar hidrólises com os sais inorgânicos a partir do pó de pinus, para verificação de aumento de rendimento e cristalinidade.
- Processar compósitos de matriz polimérica utilizando-se das nanoesferas como reforço, para avaliar o aumento de propriedades mecânicas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMASS. W.; AMASS. A.; TOGHE. B. A Review of Biodegradable Polymers: Uses. Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters. Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. **Polymer International**, v. 47, p. 89 – 144, 1998.
2. KHARE, Anagha; DESHMUKH, Sanjay. Studies toward producing eco-friendly plastics. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 22, n. 3, p. 193-211, 2006.
3. JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.
4. SILVA. R.; HARAGUCHI. S. K.; MUNIZ. E. C.; RUBIRA. A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
5. EICHHORN, Stephen J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303-315, 2011.
6. ANGLES, M. Neus; DUFRESNE, Alain. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. **Macromolecules**, v. 33, n. 22, p. 8344-8353, 2000.
7. HARRIS, Philip J.; STONE, Bruce A. Chemistry and molecular organization of plant cell walls. **Biomass recalcitrance: deconstructing the plant cell wall for bioenergy**, p. 61-93, 2008.
8. PEREIRA JR, Nei; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, LM Melo. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. **Series on Biotechnology**, v. 2, p. 2-45, 2008.
9. FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. **Walter de Gruyter**, v. 613, p. 1960-82, 1984.
10. ZHANG, Yi-Heng Percival; LYND, Lee R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and bioengineering**, v. 88, n. 7, p. 797-824, 2004.
11. SJOSTROM, Eero. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. Elsevier, 2013.
12. ZAKRZEWSKA, Małgorzata E.; BOGEL-ŁUKASIK, Ewa; BOGEL-ŁUKASIK, Rafał. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural□ A promising biomass-derived building block. **Chemical reviews**, v. 111, n. 2, p. 397-417, 2010.

13. RICHARDSON, Sara; GORTON, Lo. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. **Analytica Chimica Acta**, v. 497, n. 1-2, p. 27-65, 2003.
14. KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; ÖSTERBERG, M. Cellulose_models films and the fundamental approach. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1287-1304, 2006.
15. SAMIR. A. S. A.; ALLOIN. F.; DUFRESNE. A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers. Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.
16. SILVA. D.J.; D'ALMEIDA. M.L.O. Nanocristais de cellulose. O papel, v. 70, n. 7, p. 34 – 52, 2009.
17. PARK. S.; BAKER. J.O.; HIMMEL. M.E.; PARILLA. P.A.; JOHNSON. D.K. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n.10, p. 1–10, 2010.
18. MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
19. SUGIYAMA, Junji; VUONG, Roger; CHANZY, Henri. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. **Macromolecules**, v. 24, n. 14, p. 4168-4175, 1991.
20. KLEMM, D., SCHMAUDER, H.-P., HEINZE, T., ed. **Biopolymers**. Cellulose, ed. E. Vandamme, Beats, S. D., Steinbuchel, A. Vol. 6. 2002, Wiley-VCH: Weinheim. 275-319.
21. ROSS, P.; WEINHOUSE, H.; ALONI, Y.; MICHAELI, D. WEINBERGEROHANA, P., MAYER, R.; BRAUN, S.; DEVROOM, E.; WANDERMAREL, G.; VANBOOM, JH.; BENZIMAN, M. Regulation of cellulose synthesis in *Acetobacter sylinum* by cyclic diguanylic acid. **Nature**, v. 325, p. 279-281, 1987.
22. FESTUCCI-BUSELLI, Reginaldo A.; OTONI, Wagner C.; JOSHI, Chandrashekhar P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 19, n. 1, p. 1-13, 2007.
23. HIMMEL, M. E.; DING, S. Y.; JOHNSON, D. K.; ADNEY, W. S.; NIMLOS, M. R.; BRADY enzymes, J. W.; FOUST, T. D. Biomass recalcitrance: engineering plants and for biofuels production. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 804-807, 2007.
24. KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

25. ALEMDAR, Ayse; SAIN, Mohini. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. **Bioresource technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.
26. ROWELL, R. M.; PETERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. *Cell Wall Chemistry*. Cap. 03 do Livro Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Ed. Roger M. Rowell, Ed Taylorm & Francis Group, 2005.
27. BELGACEM, Mohamed Naceur; GANDINI, Alessandro. Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. In: **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. 2008. p. 39-66.
28. BALOGH, D. T. Efeito do solvente na obtenção de ligninas pelo processo organossolve. 1989. 110 f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
29. CARASCHI, J. C; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. D. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v.6, n.3, p.24-29, 1996.
30. CURVELO, A. A. D. S. Processo de deslignificação organossolve. 1992. 94f. Tese (Livre Docência)- Instituto de Física e Química de São Carlos, universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
31. DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. **Biosource Technology**, v. 55, p. 1-33, 1996.
32. CARDOSO, G. S. Fabricação de celulose. Curitiba: Senai, 2006. 350p.
33. ARANTES, T. M. Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
34. SILVA, Rafael et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
35. KUMAR, Parveen et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.
36. CHEN, Yun et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 4, p. 607-615, 2009.

37. DUFRESNE, Alain. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, 2013.
38. BELLANI. C.F.; MORELLI. C.L.; FERRAND. A.; BENKIRANE-JESSEL. N.; BRETAS. R.E.S.; BRANCIFORTI. M.C. Osteoblast growth in PBAT and PCL films reinforced with cellulose nanocrystals. Submitted to International Journal of **Biological Macromolecules**, 2014.
39. SVAGAN, Anna J.; AZIZI SAMIR, My AS; BERGLUND, Lars A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2556-2563, 2007.
40. HENRIKSSON, Marielle et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434-3441, 2007.
41. FILSON, Paul B.; DAWSON-ANDOH, Benjamin E.; SCHWEGLER-BERRY, Diane. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1808-1814, 2009.
42. OKSMAN, Kristiina et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.
43. MAN, Zakaria et al. Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 726-731, 2011.
44. HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.
45. SUN, R. C. et al. Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 111-122, 2000.
46. SUN, Xiao-Feng et al. Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 4, p. 839-847, 2004.
47. RÅNBY, Bengt G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 158-164, 1951.
48. BECK-CANDANEDO, Stephanie; ROMAN, Maren; GRAY, Derek G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005.
49. SADEGHIFAR, Hasan et al. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. **Journal of materials science**, v. 46, n. 22, p. 7344-7355, 2011.

50. ARAKI, Jun et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, p. 75-82, 1998.
51. PEREIRA, A. L. S. NASCIMENTO, D. M. D., SOUZA FILHO, M., MORAIS, J. P. S., VASCONCELOS, N. F., JUDITH, P. A., BRIGIDA, A. I., ROSA, M. F., Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, vol. 112, pp. 165-172, 2014.
52. MORAIS, João Paulo Saraiva et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229-235, 2013.
53. DONG, Xue Min; REVOL, Jean-Francois; GRAY, Derek G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998.
54. DUFRESNE, Alain. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Molecules**, v. 15, n. 6, p. 4111-4128, 2010.
55. LIU. D.Y.; YUAN. X.W.; BHATTACHARYYA. D.; EASTEAL. A.J. Characterization of solution cast cellulose nanofiber – reinforced poly(lactic acid). **EXPRESS Polymer Letters**, v. 4, n. 1, p. 26–31, 2010, DOI 10.3144/expresspolymlett.2010.5.
56. TAIPINA, M.O. Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície. 2012. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, 2012.
57. BONDESON, Daniel; MATHEW, Aji; OKSMAN, Kristiina. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171, 2006.
58. ZULUAGA, Robin et al. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, n. 6, p. 585-592, 2007.
59. LIU, Yefei et al. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate polymers**, v. 110, p. 415-422, 2014.
60. PENG, Lincai et al. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides. **Molecules**, v. 15, n. 8, p. 5258-5272, 2010.
61. BOAVIDA, L. M. P. P. D. Evolução do Conceito Ácido-Base no Ensino Básico e Secundário nos Últimos Cem Anos. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Ensino de Física e de Química no 3º Ciclo do Ensino Básico e no Ensino Secundário)- Universidade da Beira Interior, Covilhã. 2011.

62. 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.
63. LIU, Li et al. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. **Bioresource technology**, v. 100, n. 23, p. 5865-5871, 2009.
64. KAMIREDDY, Srinivas R. et al. Effects and mechanism of metal chloride salts on pretreatment and enzymatic digestibility of corn stover. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 5, p. 1775-1782, 2013.
65. ZHAO, Jing et al. The enhancement of pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover by FeSO₄ pretreatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 56, n. 3, p. 158-164, 2011.
66. LÓPEZ-LINARES, Juan C. et al. Pretreatment of olive tree biomass with FeCl₃ prior enzymatic hydrolysis. **Bioresource technology**, v. 128, p. 180-187, 2013.
67. ZHANG, Yanjuan et al. A green and efficient technology for the degradation of cellulosic materials: structure changes and enhanced enzymatic hydrolysis of natural cellulose pretreated by synergistic interaction of mechanical activation and metal salt. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 176-181, 2015.
68. HAMID, Sharifah Bee Abd; CHOWDHURY, Zaira Zaman; KARIM, Md Ziaul. Catalytic extraction of microcrystalline cellulose (MCC) from *Elaeis guineensis* using central composite design (CCD). **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 7403-7426, 2014.
69. LU, Qilin et al. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals via ultrasonication-assisted FeCl₃-catalyzed hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3497-3506, 2014.
70. LI, Jinbao et al. Ultrasonic enhance acid hydrolysis selectivity of cellulose with HCl-FeCl₃ as catalyst. **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 917-922, 2015.
71. COTTON, Albert F. et al. **Advanced inorganic chemistry**. Wiley, 1999.
72. DONG, Haitao et al. The effects of water on β -D-xylose condensation reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 30, p. 8577-8585, 2009.
73. MAMMAN, Ajit Singh et al. Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

74. YAHYA, Mazlita Binti; LEE, Hwei Voon; HAMID, Sharifah Bee Abd. Preparation of nanocellulose via transition metal salt-catalyzed hydrolysis pathway. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 7627-7639, 2015.
75. DEGENSTEIN, John C. **Lewis Acid Co-catalyzed Dilute Sulfuric Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass**. 2011. Tese de Doutorado. University of North Dakota.
76. KARIM, Md Ziaul et al. Statistical optimization for acid hydrolysis of microcrystalline cellulose and its physiochemical characterization by using metal ion catalyst. **Materials**, v. 7, n. 10, p. 6982-6999, 2014.
77. LI, Jinbao et al. Enhancement of cellulose acid hydrolysis selectivity using metal ion catalysts. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 15, p. 1617-1623, 2013.
78. LIU, Li et al. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. **Bioresource technology**, v. 100, n. 23, p. 5865-5871, 2009.
79. HE, Jiayue; ZHAO, Chen; LERCHER, Johannes A. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 51, p. 20768-20775, 2012.
80. CHEN, You Wei; LEE, Hwei Voon; HAMID, Sharifah Bee Abd. A response surface methodology study: Effects of trivalent Cr³⁺ metal ion-catalyzed hydrolysis on nanocellulose crystallinity and yield. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4645-4662, 2016.
81. HAMID, Sharifah Bee Abd et al. Catalytic isolation and physicochemical properties of nanocrystalline cellulose (NCC) using HCl-FeCl₃ system combined with ultrasonication. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 3840-3855, 2016.
82. SEGAL, LGJMA et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
83. SILVÉRIO, Hudson Alves et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436, 2013.
84. CHEN, Wenshuai et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011.
85. DITZEL, F. I. Otimização do Método de Extração de Celulose Nanocristalina para Valorização de Resíduos Lignocelulósicos. 2016. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta grossa, Ponta Grossa. 2016.

86. Perguntas e resposta do webinar, disponível em <https://www.brainshark.com/malvern/vu?pi=631894377&b=1&tx=566862&c1=32&nodesktopflash=1>

87. MIRHOSSEINI, Hamed et al. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n. 1-3, p. 47-56, 2008.

88. SILVA, M. L. Aplicação da Termogravimetria na Determinação do Teor de Ferro em Comprimidos: um estudo comparativo com a espectrofotometria. 117f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN. 2013

89. NISHIYAMA, Yoshiharu et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.

90. LIU, Jianguo et al. Utilisation of microwave-NaOH pretreatment technology to improve performance and L-lactic acid yield from vinasse. **Biosystems engineering**, v. 112, n. 1, p. 6-13, 2012.

91. CHEN, You Wei; LEE, Hwei Voon; HAMID, Sharifah Bee Abd. Preparation of nanostructured cellulose via Cr (iii)-and Mn (ii)-transition metal salt catalyzed acid hydrolysis approach. **BioResources**, v. 11, n. 3, p. 7224-7241, 2016.

92. CARUSO, Mary M. et al. Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5755-5798, 2009.

93. NETO, Wilson Pires Flauzino et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

94. TAN, Xiao Yun; HAMID, Sharifah Bee Abd; LAI, Chin Wei. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 584-591, 2015.

95. LEUNG, Alfred CW et al. Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure. **Small**, v. 7, n. 3, p. 302-305, 2011.

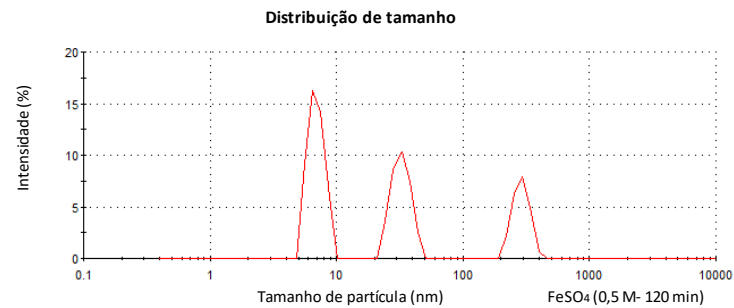
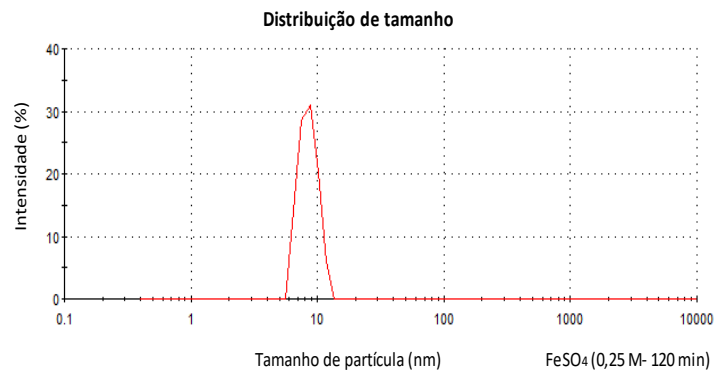
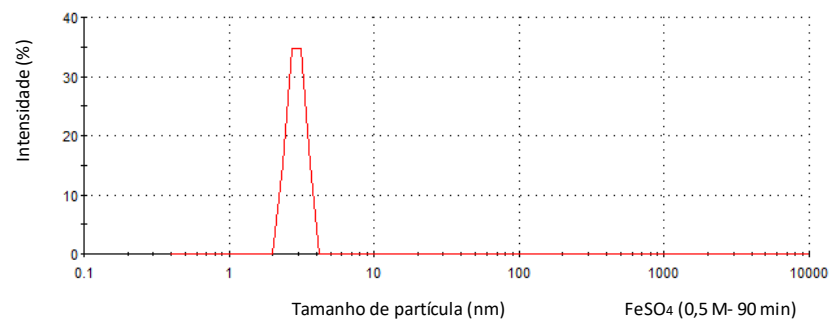
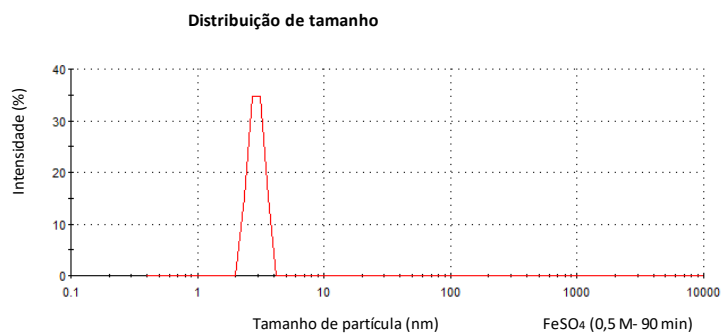
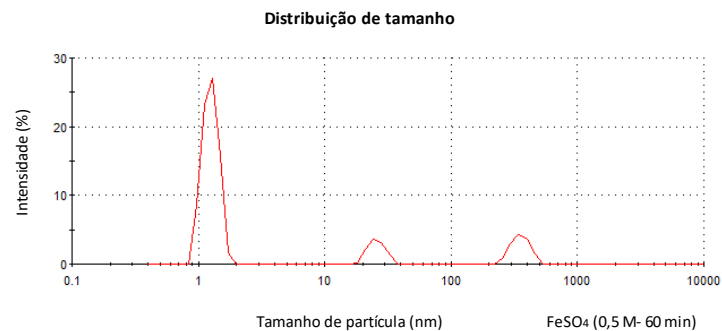
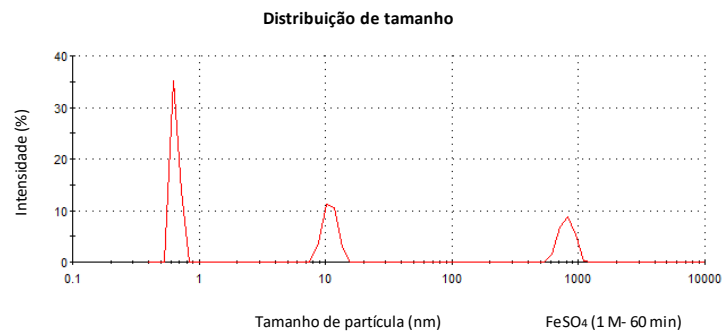
96. KUMAR, Anuj et al. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2014.

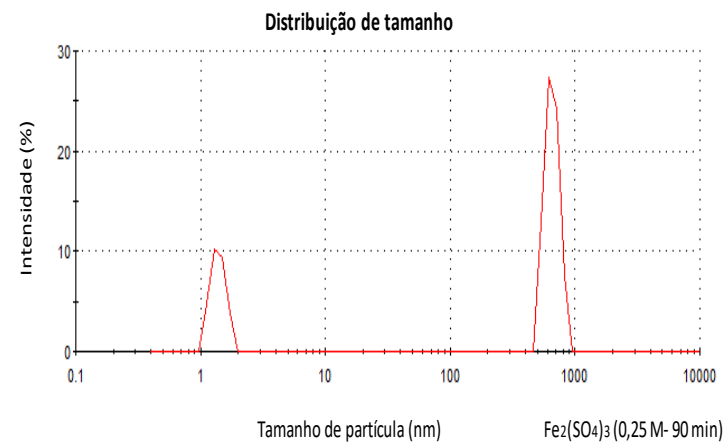
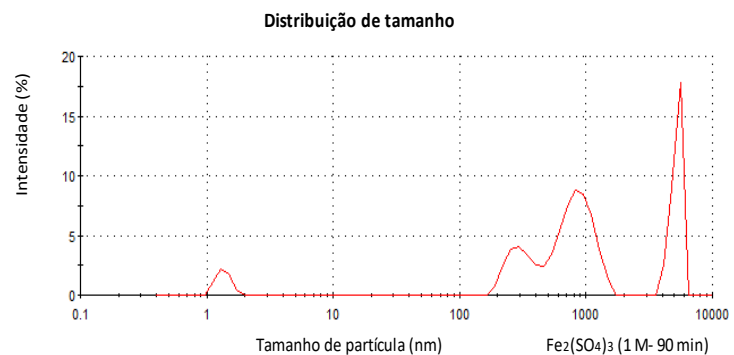
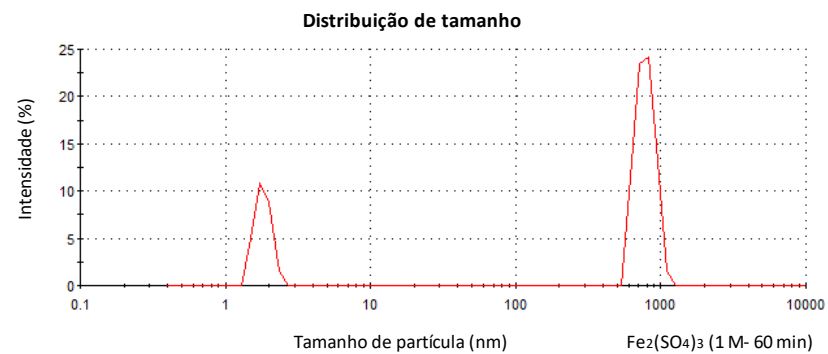
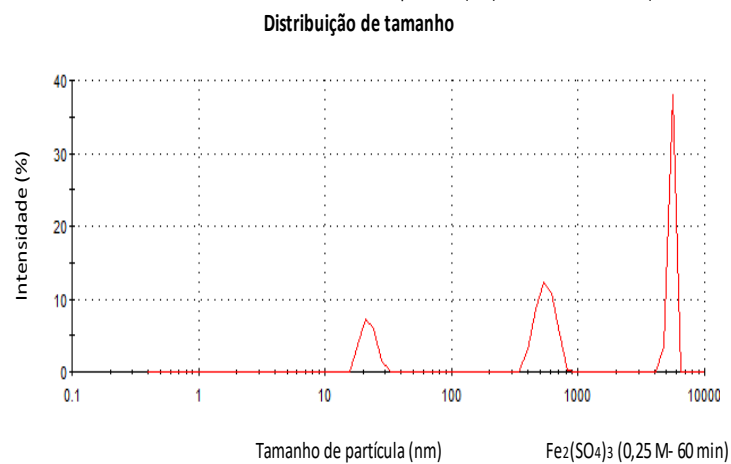
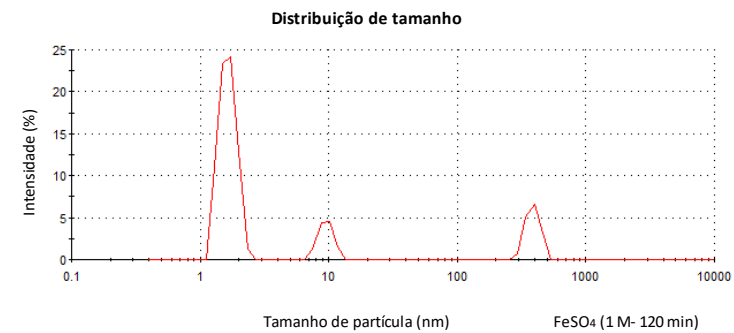
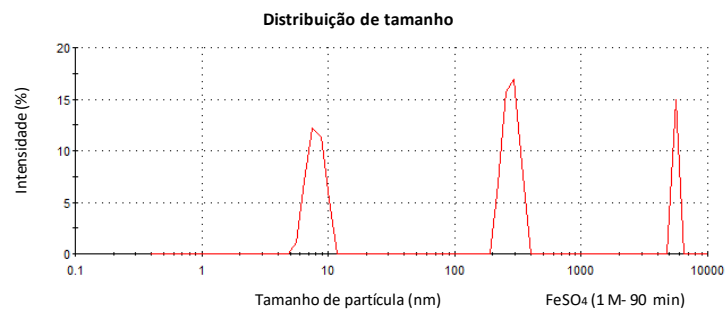
97. SINGHA, Biswajit et al. Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents—FTIR studies. **Journal of Environmental Protection**, v. 2, n. 06, p. 729, 2011.

98. WANG, Neng; DING, Enyong; CHENG, Rongshi. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486-3493, 2007.
99. MASSET, Patrick; POINSO, J.; POIGNET, J. TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 457-462, 2006.
100. FAHMA, Farah et al. Isolation, preparation, and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB). **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 977-985, 2010.
101. MANDAL, Arup; CHAKRABARTY, Debabrata. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011.
102. BRISTOTI, A. et al. Mössbauer analysis and thermal decomposition studies of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 11, n. 4, p. 253-258, 1975.
103. MÜLLER, Marcelo; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ com análise morfológica e química do produto final. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 1, p. 9-14, 2014.
104. AZRINA, ZA Zianor et al. Spherical nanocrystalline cellulose (NCC) from oil palm empty fruit bunch pulp via ultrasound assisted hydrolysis. **Carbohydrate polymers**, v. 162, p. 115-120, 2017.
105. SATYAMURTHY, P.; VIGNESHWARAN, N. A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium. **Enzyme and microbial technology**, v. 52, n. 1, p. 20-25, 2013.
106. WANG, Neng; DING, Enyong; CHENG, Rongshi. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486-3493, 2007.
107. WANG, Neng; DING, Enyong; CHENG, Rongshi. Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals. **Langmuir**, v. 24, n. 1, p. 5-8, 2008.
108. LU, Fangfang et al. Polylactic acid nanocomposite films with spherical nanocelluloses as efficient nucleation agents: effects on crystallization, mechanical and thermal properties. **RSC Advances**, v. 6, n. 51, p. 46008-46018, 2016.

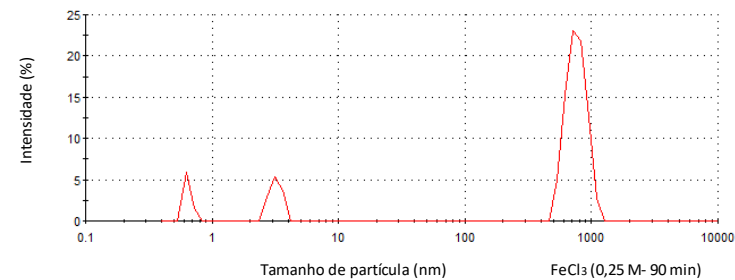
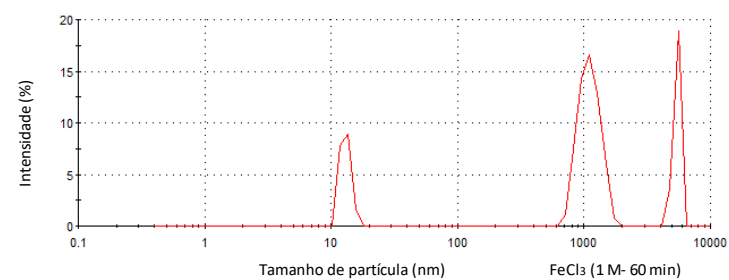
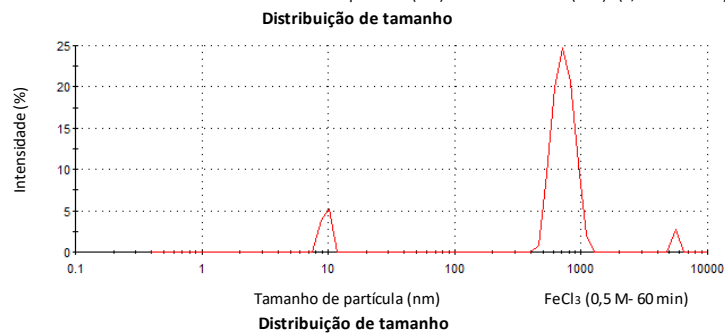
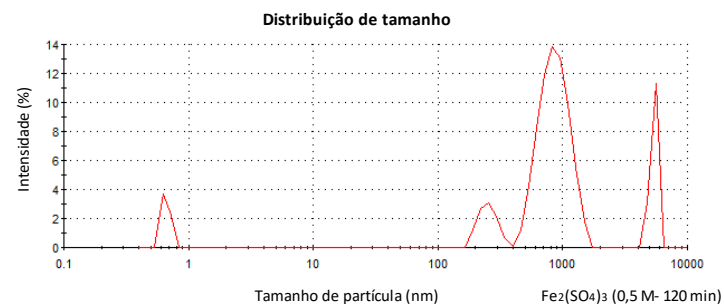
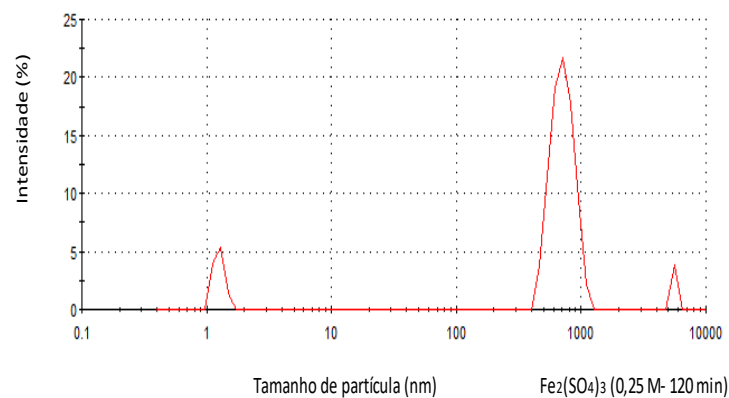
APÊNDICES

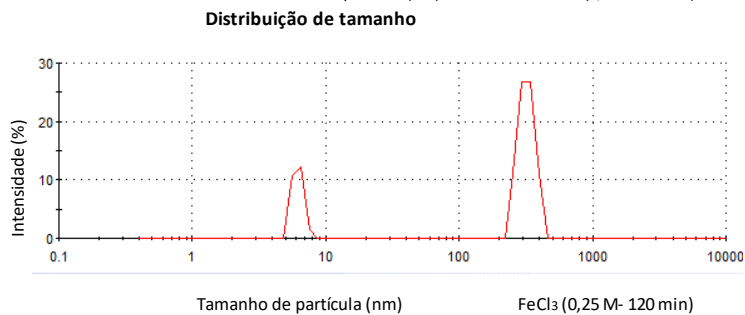
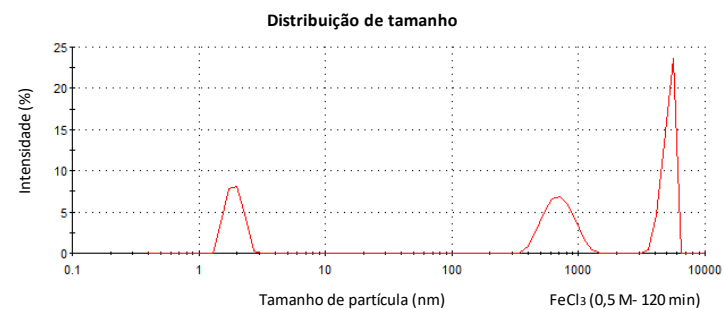
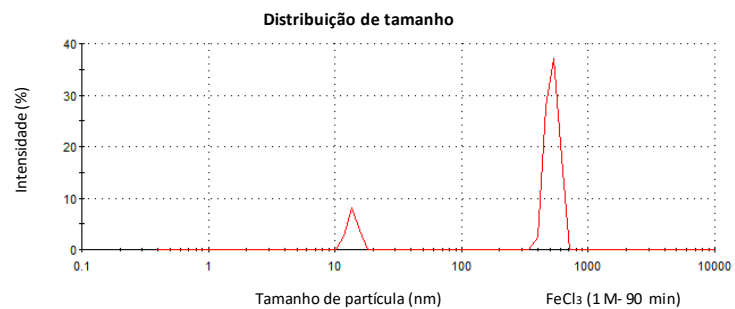
APÊNDICE A- Distribuição de tamanho de partículas



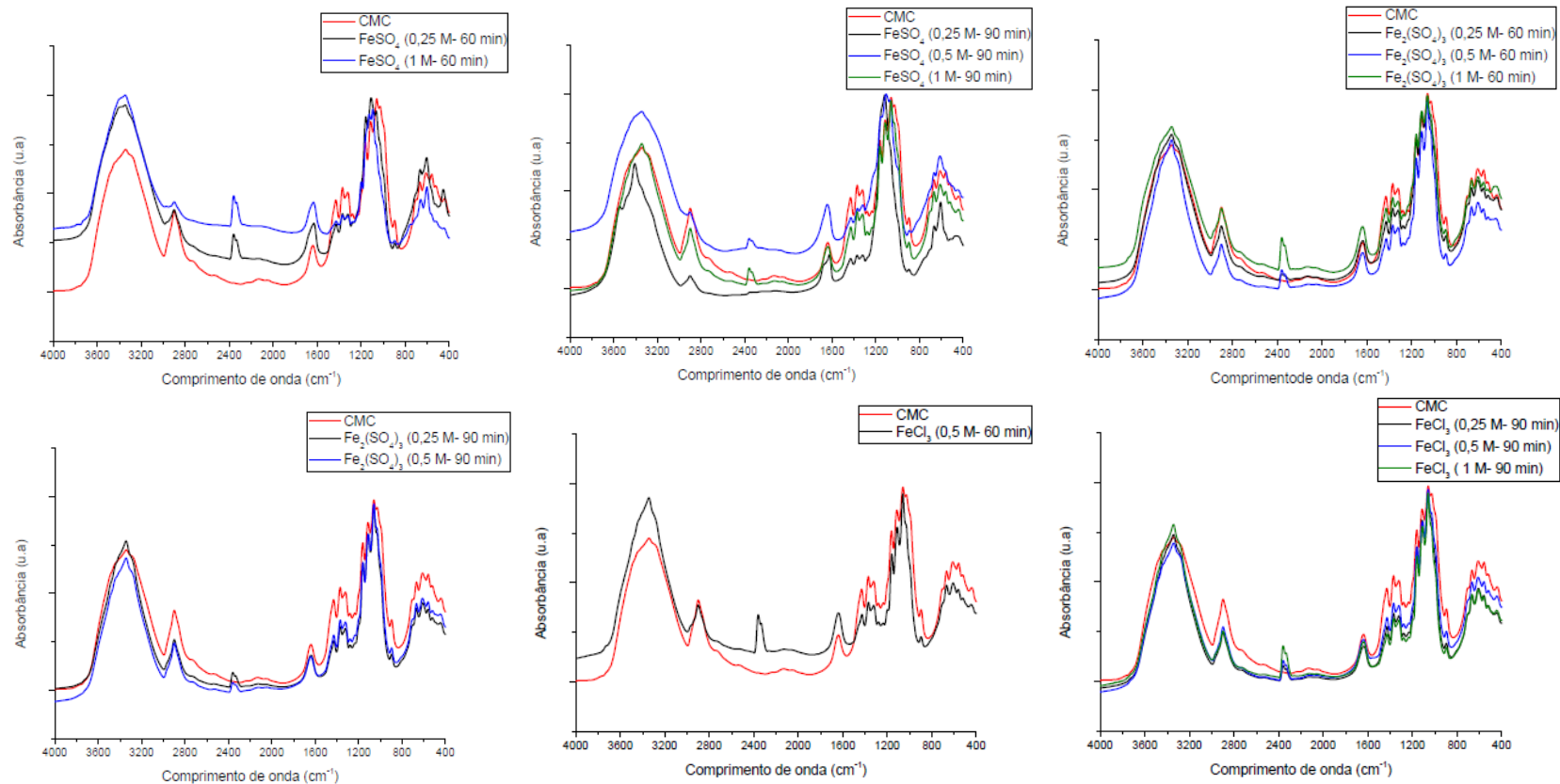


Distribuição de tamanho





APÊNDICE B- Espectros de infravermelho



APÊNDICE C- Análise termogravimétrica

