

Jéssica Jenifer Sornas

**INFLUÊNCIA DO BENEFICIAMENTO QUÍMICO DO  
ALGODÃO NA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso  
submetido ao Departamento de  
Engenharias Campus Blumenau da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Bacharelado em Engenharia Têxtil  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andrea  
Cristiane Krause Bierhalz  
Coorientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Catia  
Rosana Lange de Aguiar

Blumenau  
2018



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sornas, Jéssica Jenifer

Influência do beneficiamento químico do algodão na obtenção e caracterização de nanocristais de celulose / Jéssica Jenifer Sornas ; orientadora, Andrea Cristiane Krause Bierhalz, coorientadora, Catia Rosana Lange de Aguiar, 2018.

61 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Nanocristais de celulose. 3. Algodão. 4. Beneficiamento. 5. Têxtil. I. Krause Bierhalz, Andrea Cristiane. II. Lange de Aguiar, Catia Rosana . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Têxtil. IV. Título.

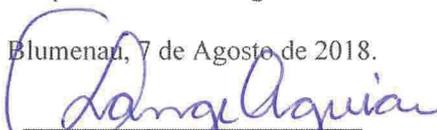


Jéssica Jenifer Sornas

**INFLUÊNCIA DO BENEFICIAMENTO QUÍMICO DO  
ALGODÃO NA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

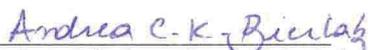
Esta Monografia foi julgada adequada para obtenção do Título de  
"Bacharelado em Engenharia Têxtil" e aprovada em sua forma final pelo  
Departamento de Engenharias.

Blumenau, 7 de Agosto de 2018.



Prof.<sup>a</sup> Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso

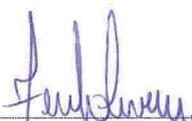
**Banca Examinadora:**



Prof.<sup>a</sup> Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.<sup>a</sup>

Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Fernando Ribeiro de Oliveira, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.<sup>a</sup>, Claudia Merlini Dr.<sup>a</sup>

Universidade Federal de Santa Catarina



## AGRADECIMENTOS

A esta Universidade, seu corpo docente, direção, administração e em especial ao curso de Engenharia Têxtil que oportunizaram para que este trabalho pudesse ser realizado.

A minha querida orientadora Prof. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz pelo suporte prestado para que este trabalho fosse realizado, pela calma e paciência com as dúvidas e anseios que surgiram.

A minha querida coorientadora Prof. Dra. Catia Rosana Lange de Aguiar por prestar suporte para a realização de alguns experimentos deste trabalho.

A Indústria Têxtil Cremer por fornecer as amostras de algodão utilizadas neste trabalho.

Aos Laboratórios de Beneficiamento (LABENE) e Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) por proporcionar os equipamentos para realização deste trabalho e a técnica Liliana que auxiliou para uso de alguns equipamentos.

A Prof. Dra. Claudia Merlini, a doutoranda Giseli Contri que auxiliaram para a realização dos experimentos de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Ângulo de contato nos Laboratório de Materiais (LabMat) e Laboratório de Pesquisa em Polímeros e compósitos (PoliCom) da UFSC.

Ao Prof. Dr. Carlos Campos e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X (LDRX) pelo auxílio e conhecimento repassado sobre a análise realizada.

Ao Prof. Dr. Ricardo Machado por disponibilizar os suportes para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas – LINDEN, pela realização das análises de potencial zeta.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pela realização das microscopias de varredura e transmissão e ao Thalles Trevisol pelo auxílio para que a microscopia eletrônica de transmissão fosse realizada.

A Engenharia de Materiais do Campus Blumenau por disponibilizar o aparelho para realização das termogravimetrias e ao técnico Henrique por auxiliar na operação do equipamento.

Ao meu pai que apesar de todas as dificuldades sempre me apoiou, amou e incentivou.

Ao meu querido amigo Anderson Moreno por proporcionar que meus experimentos realizados em Florianópolis fossem mais agradáveis.

A minha melhor amiga Mariana Marques por estar sempre presente quando precisei, além de todo o suporte emocional prestado.

A todos meus familiares amigos que me apoiaram e incentivaram para que este trabalho fosse realizado.

## RESUMO

A nanotecnologia é um ramo de extrema importância, pois possibilita a obtenção de nanomateriais com propriedades únicas e diferenciadas. Assim, a obtenção e aplicação desses nanomateriais têm sido intensivamente estudadas em diversos segmentos. Um nanomaterial que possui excelentes características e grande potencial para aplicação em compósitos é o nanocristal de celulose, sendo biodegradável, de fácil obtenção, com alta resistência mecânica, cristalinidade, possibilidade de auto-montagem e modificação química da superfície, entre tantas outras propriedades. Para obter-se os nanocristais de celulose podem ser utilizadas variadas fontes celulósicas encontradas na natureza. Neste trabalho estudou-se cinco tipos de algodões como fonte, sendo a diferença entre eles o beneficiamento químico utilizado. Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é estudar a influência do beneficiamento químico do algodão na obtenção e caracterização dos nanocristais de celulose. Os beneficiamentos químicos realizados a partir de fita de algodão cru foram a purga, o alvejamento e a caustificação. Além destes, uma fita de carda alvejada industrialmente foi utilizada. Para a extração dos nanocristais de celulose utilizou-se hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico 64% m., temperatura de 45 °C e tempo de 45 minutos. Foram realizadas também caracterizações das amostras de algodão beneficiadas e dos nanocristais formados. As amostras alvegadas apresentaram coloração esbranquiçada e as demais continuaram com coloração amarelada semelhante a fita de carda de algodão cru. Notou-se alteração da seção longitudinal do algodão que foi caustificado em relação aos outros algodões, devido à mudança do alomorfismo da celulose. As nanoceluloses obtidas apresentaram alta cristalinidade (>80%), estrutura cristalina de celulose I e dimensões entre 100 e 360 nm, sendo os menores valores observados quando utilizou-se as fontes celulósicas alvegadas. A nanocelulose obtida do algodão cru foi a mais estável em suspensão e com maior cristalinidade, porém a com maior dimensão. Os nanocristais de celulose das amostras de algodão alvegado obtiveram o formato de agulhas que era esperado para a nanocelulose. De forma geral conclui-se que os tratamentos químicos dos algodões influenciam na nanocelulose formada, pois alteram aspecto, dimensão e estabilidade dos nanocristais. Devido ao menor tamanho e adequadas cristalinidade e estabilidade, o algodão alvegado apresenta maior potencial para estudos em compósitos.

**Palavras-chave:** Nanocristais de celulose. Algodão. Beneficiamento.



## ABSTRACT

Nanotechnology is a branch of extreme importance because it makes it possible to obtain nanomaterials with unique and differentiated properties. Thus, the obtaining and application of these nanomaterials has been highly studied in several fields. A nanomaterial that has excellent properties and great potential for the application in composites is the cellulose nanocrystal, being biodegradable, easy to obtain, with high mechanical resistance, crystallinity, possibility of self-assembly and surface chemistry modification, among many other properties. In order to obtain cellulose nanocrystals, various cellulosic sources found in nature can be used. In this work, five types of cottons with different chemical beneficiation were studied as source. Thus, the general objective of this work is to study the influence of cotton chemical processing on the production and characterization of cellulose nanocrystals. The chemical treatments made from carded cotton were purging, bleaching and causticizing. In addition, industrially bleached card strip was used. For the extraction of the cellulose nanocrystals, acid hydrolysis with sulfuric acid solution (64% m.) was performed at temperature of 45 °C for 45 minutes. Characterization of the beneficiated cottons and the formed nanocrystals were also carried out. The cottons submitted to bleaching showed whitish coloring while samples with purge and causticizing remained with yellowish coloration, similar to raw cotton card ribbon. It was noticed a change in the longitudinal section of the cotton that was causticized in relation to the other cottons, due to a change in the alomorphism of the cellulose. The obtained nanocellulose had high crystallinity (> 80%), crystalline structure of cellulose I and dimensions between 100 and 360 nm, being the smaller values observed when the cellulosic sources bleached were used. The nanocellulose obtained from raw cotton was the most stable and with the highest crystallinity, but the largest one. The cellulose nanocrystals of the bleached cottons showed the format of needles that were expected for the nanocellulose. In general, it is concluded that the chemical treatments of the cottons influence the formed nanocellulose formed, because they alter the appearance, dimension and stability of the nanocrystals. Due to the smaller size and adequate crystallinity and stability, the bleached cotton presents greater potential for further studies on composites.

**Keywords:** Cellulose nanowhisker. Cotton. Beneficiating.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Taça Lycurgus.....   | 24 |
| Figura 2 - Classificação de nanomateriais de celulose. ....   | 25 |
| Figura 3 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de celulose obtidos a partir de várias fontes (a) tunicina, (b) rami, (c) algodão, (d) cana de açúcar, (e) celulose microcristalina e (f) celulose bacteriana. ....  | 26 |
| Figura 4 - Pluma de algodão na planta. ....   | 28 |
| Figura 5 - Paredes celulares presentes na fibra de algodão. ....  | 31 |
| Figura 6 - Esquema das paredes da fibra demonstrando regiões cristalinas e amorfas nas nanofibrilas.....  | 31 |
| Figura 7 - Estrutura molecular plana da celulose. ....  | 32 |
| Figura 8 - Estrutura molecular $\beta$ -D-glucopiranosose.....  | 32 |
| Figura 9 - Polimorfismos da celulose.....   | 33 |
| Figura 10 - Estrutura molecular hemiceluloses $\beta$ -1->4-D-Xilano. ....  | 33 |
| Figura 11 – Etapas da realização da hidrólise ácida (a) Fonte utilizada; (b) Algodão cortado em pequenos pedaços; (c) Aquecimento da solução de ácido sulfúrico; (d) Agitação magnética vigorosa do algodão e ácido sulfúrico e (e) banho de gelo e acréscimo de água gelada para interromper a reação..... | 37 |
| Figura 12 - Fontes celulósicas e microscopia eletrônica de varredura das mesmas (AC) Algodão cru; (AP) Algodão purgado; (AA) Algodão alvejado; (AI) Algodão alvejado industrial e (ACF) Algodão caustificado. ....  | 44 |
| Figura 13 - Ângulo de contato do Algodão cru (AC) e Algodão caustificado (ACF) com água.....  | 45 |
| Figura 14 - Suspensão dos nanocristais de celulose obtidos. ....  | 45 |
| Figura 16 - Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose obtidos. ....  | 48 |
| Figura 17 - Difractogramas de raio-x da nanocelulose NAC, NAP, NAA e NAI. ....  | 49 |
| Figura 18 - Espectros (a) dos algodões e das (b) nanoceluloses. ....  | 51 |
| Figura 19 - TGA e DTG das amostras NAC e NAP.....   | 53 |
| Figura 20 - TGA e DTG das amostras NAA e NAI. ....  | 54 |



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial zeta e dimensão dos nanocristais. .... 46

Tabela 2 - Índices de cristalinidade dos nanocristais de celulose.

..... 50



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Algodão Alvejado  
AAI – Algodão Alvejado Industrial  
ABIT – Associação Brasileira das Indústrias Têxteis  
ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão  
AC – Algodão Cru  
AP – Algodão Purgado  
DRX – Difração de Raios-X  
FTIR – Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier  
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
NAA – Nanocelulose de Algodão Alvejado  
NAI – Nanocelulose de Algodão Alvejado Industrialmente  
NAC – Nanocelulose de Algodão Cru  
NACF – Nanocelulose de Algodão Caustificado  
NAP – Nanocelulose de Algodão Purgado  
TGA – Análise Termogravimétrica



## SUMÁRIO

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>1.</b>    | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>21</b> |
| <b>2.</b>    | <b>OBJETIVOS</b> .....   | <b>22</b> |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL.....  | 22        |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                      | 22        |
| <b>3.</b>    | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                               | <b>23</b> |
| 3.1          | NANOTECNOLOGIA.....  | 23        |
| 3.1          | NANOCRISTAIS DE CELULOSE .....                                   | 25        |
| <b>3.1.1</b> | <b>Aplicações de Nanocristais de celulose</b> .....              | <b>26</b> |
| 3.2          | ALGODÃO .....  | 27        |
| <b>3.2.1</b> | <b>Beneficiamento têxtil</b> .....                               | <b>29</b> |
| 3.2.1.1      | Beneficiamento químico primário .....                            | 29        |
| <b>3.2.2</b> | <b>Morfologia do algodão</b> .....                               | <b>30</b> |
| 3.3          | CELULOSE.....  | 31        |
| <b>3.3.1</b> | <b>Hemicelulose e lignina</b> .....                              | <b>33</b> |
| <b>3.3.2</b> | <b>Hidrólise ácida</b> .....                                     | <b>34</b> |
| <b>4.</b>    | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                 | <b>34</b> |
| 4.1          | MATERIAIS .....  | 34        |
| 4.2          | BENEFICIAMENTO DA FIBRA DE ALGODÃO.....                          | 35        |
| <b>4.2.1</b> | <b>Purga</b> .....   | <b>35</b> |
| <b>4.2.2</b> | <b>Alvejamento</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>4.2.3</b> | <b>Caustificação</b> .....                                       | <b>36</b> |
| 4.3          | EXTRAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....                       | 36        |
| <b>4.3.1</b> | <b>Hidrólise ácida</b> .....                                     | <b>36</b> |
| <b>4.3.2</b> | <b>Centrifugação e diálise</b> .....                             | <b>38</b> |
| <b>4.3.3</b> | <b>Ultrassonificação</b> .....                                   | <b>38</b> |
| 4.4          | Metodologia da preparação e realização das caracterizações ..... | 38        |
| <b>4.4.1</b> | <b>Ângulo de contato</b> .....                                   | <b>39</b> |
| <b>4.4.2</b> | <b>Difração de raios-x (DRX)</b> .....                           | <b>39</b> |
| <b>4.4.3</b> | <b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</b> .....         | <b>40</b> |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.4.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....   | 40 |
| 4.4.5 | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....                   | 40 |
| 4.4.6 | Medida de tamanho dos nanocristais de celulose ( <i>Nanosizer</i> ) e Potencial zeta ..... | 41 |
| 4.4.7 | Análise termogravimétrica (TGA).....   | 41 |
| 5.    | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 43 |
| 5.1   | BENEFICIAMENTO QUÍMICO DO ALGODÃO .....  | 43 |
| 5.2   | HIDRÓLISE.....   | 45 |
| 5.3   | CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE E DAS FONTES CELULÓSICAS .....                | 46 |
| 5.3.1 | Potencial zeta + nanosizer.....  | 46 |
| 5.3.2 | Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....   | 47 |
| 5.3.3 | DRX.....   | 48 |
| 5.3.4 | FTIR .....   | 50 |
| 5.3.5 | TGA .....  | 52 |
| 6.    | <b>CONCLUSÃO</b> .....   | 55 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 57 |

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia consiste em tecnologias desenvolvidas na nanoescala, ou seja, matéria de 1 a 100 nm. (LACAZE, 2013) Esta representa um avanço muito importante em diversos segmentos, pois nanomateriais possuem propriedades únicas em relação aos materiais em outras escalas. Além disso, a possibilidade de utilizar pequenas quantidades de nanoestruturas como reforço em matrizes poliméricas e aumentando drasticamente propriedades mecânicas, sem alterar significativamente seu peso, gera um compósito que pode competir com variados materiais já existentes.

Os nanocristais de celulose (NCC) são nanoestruturas biodegradáveis que possuem índices de cristalinidade de 54-88% (MOON et al, 2010), estabilidade térmica, baixa toxicidade (NI et al, 2012), entre outras tantas propriedades. (HAMAD, 2017) Devido as suas características diferenciadas, os nanocristais podem ser aplicados na área médica, de embalagens, automotiva, construção, eletrônicos (KARIMI, 2017), em especial para aumento de resistência mecânica em matrizes poliméricas. Na área têxtil, por exemplo, esses nanocristais podem ser utilizados como reforço em nanofibras eletrofiadas, em matrizes de poliéster para utilização em tendas ou tecidos voltados para a arquitetura, reforço em têxteis técnicos que necessitam de leveza e resistência, entre outras. (EICHORN, 2011)

Além das vantagens já citadas, o método de hidrólise ácida para extração dos nanocristais de celulose é simples, consolidado e não necessita de muitos equipamentos para se obter um nanomaterial com altos índices de cristalinidade, com baixa tendência à agregação e termicamente estável, como pode ser visto nesse trabalho. Esse método consiste na hidrólise da região amorfa da celulose, restando somente os nanocristais de celulose. (PHANTHONG et al, 2018) Nesse trabalho utilizou-se ácido sulfúrico para realizar a extração dos NCC, pois este contribui para a maior estabilidade da suspensão, dificultando a agregação.

Para a produção de nanocristais de celulose podem ser utilizadas variadas fontes de celulose, dentre elas, as fibras lignocelulósicas. Quando comparado a outras fibras lignocelulósicas, tais como a juta, linho e bananeira, o algodão se destaca, pois possui a maior quantidade de celulose disponível, variando de 82 a 96% (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009) sendo assim, uma importante fonte para extração dos NCC. Na literatura é possível encontrar trabalhos que realizaram extração de nanocristais de celulose a partir do algodão. (MORAIS et al,

2013; ABU-DANSO et al, 2017; THEIVASANTHI, 2009) Outro ponto importante a destacar, é a possibilidade de utilização de resíduo de algodão de indústrias têxteis para extração dos NCC que foi estudado por Thambiraj e Shankaran (2017). O Estado de Santa Catarina, sobretudo a região do Vale do Itajaí, possui um grande polo têxtil e, portanto, representa grande potencial para a disponibilidade de matéria-prima (resíduo de algodão) para a obtenção de NCC que podem ser transformados em produtos de alto valor agregado. Dessa forma, a fibra de algodão pode ser apresentada de várias formas, sendo simplesmente o algodão colhido mecanicamente contendo impurezas, ou ainda o algodão beneficiado fisicamente através de limpeza mecânica e quimicamente com tratamentos como purga e alvejamento. Além disso, existem variados tipos de tratamentos químicos que modificam inclusive o alomorfismo da celulose na fibra, que é o caso da mercerização e caustificação. (LEWIN, 2007; CHOUDHHURY et al, 2011) Todos esses tratamentos resultam em fibras com características diferenciadas quando comparadas com o algodão cru. Sendo assim, o diferencial desse trabalho é estudar como esses tratamentos aplicados ao algodão influenciam nos nanocristais de celulose.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudar a influência do beneficiamento químico do algodão na obtenção e propriedades dos nanocristais de celulose.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar os tratamentos primários de purga, alvejamento e caustificação na fita de carda de algodão cru;
- Avaliar as amostras de algodão tratadas e comparar com o algodão cru em relação à morfologia, aspecto visual, hidrofiliidade e composição química;
- Obter os nanocristais de celulose por hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  a partir das diferentes amostras;
- Avaliar a influência do tipo de algodão nos nanocristais de celulose obtidos em relação à estabilidade em suspensão, aspecto, estabilidade térmica, cristalinidade e composição química.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa seção apresenta o embasamento teórico relacionado aos nanocristais de celulose que foi utilizado para realizar os experimentos e analisar os resultados obtidos.

#### 3.1 NANOTECNOLOGIA

O prefixo nano, que tem origem grega e significa anão, corresponde a um bilionésimo de metro, ou seja,  $10^{-9}$  m. Segundo Wolf (2015), tecnologia é a aplicação do conhecimento científico para a produção de bens e serviços objetivando lucro. A definição generalizada mais aceita pela comunidade científica atualmente é que a nanotecnologia consiste na manipulação e estudo da matéria em dimensões entre 1 e 100 nm. (LACAZE, 2013) Segundo Bhushan (2017), nanotecnologia é qualquer tecnologia desenvolvida em nanoescala que tem aplicação no mundo real. É importante ressaltar que para ser considerado nano, o material deve apresentar uma das dimensões, comprimento, largura ou altura, na escala nano.

Embora os estudos sobre produção e análise de nanomateriais sejam recentes, acredita-se que as primeiras manipulações na escala nano tenham ocorrido no século IV d.C., pois nesse período vidraceiros romanos já produziam vidros com a inserção de nanopartículas metálicas a fim de obter diferentes colorações. (POOLE; OWENS, 2003) A taça de Lycurgus (Figura 1), atualmente em exposição no Museu Britânico na cidade de Londres, é dessa época e apresenta a peculiaridade de mudança da cor de verde para vermelho quando a iluminação é alterada do interior para o exterior da taça. Centenas de anos depois descobriu-se que esse efeito é decorrente da presença de nanopartículas de ouro e prata no vidro.

Figura 1 - Taça Lycurgus.



Fonte: British Museum (2018).

Quando se está na nanoescala as leis clássicas da física não se aplicam para descrever o comportamento dos materiais, sendo necessária a utilização das leis da mecânica quântica. Essa mudança de tamanho e o consequente confinamento quântico alteram o comportamento e propriedades da matéria, muitas vezes salientando alguma propriedade já existente ou então resultando em uma propriedade totalmente nova. (WOLF, 2015)

Materiais com dimensões entre 1 e 100 nm apresentam propriedades mecânicas, ópticas, elétrica, magnéticas, ponto de fusão, reatividade e solubilidade muito distintas se comparados aos mesmos materiais na escala *bulk*. As cerâmicas, por exemplo, que são normalmente quebradiças, podem ser facilmente deformáveis quando em tamanho nanométrico. Uma propriedade interessante e bem visual é a mudança de cor das dispersões de nanopartículas de ouro conforme se altera o tamanho e formato das nanopartículas, podendo variar de tons de vermelho até o roxo. Outra característica muito importante é a grande área superficial que os nanomateriais apresentam, permitindo que com uma pequena quantidade seja possível cobrir grandes áreas.

Além disso, a descoberta de novos materiais, processos e fenômenos na nanoescala, assim como o desenvolvimento de novas técnicas experimentais e teóricas para pesquisa tem impulsionado o desenvolvimento de materiais nanoestruturados e sistemas inovadores com propriedades únicas. (BHUSHAN, 2017)

Pelo enorme potencial econômico relacionado à possibilidade de obtenção de produtos de alto valor agregado, a nanotecnologia vem despertando o interesse nos mais variados segmentos. Na área têxtil, por exemplo, nanofibras e produtos com funcionalidades como efeito antimicrobiano, anti-UV, repelência à água e óleo e efeito anti-chamas

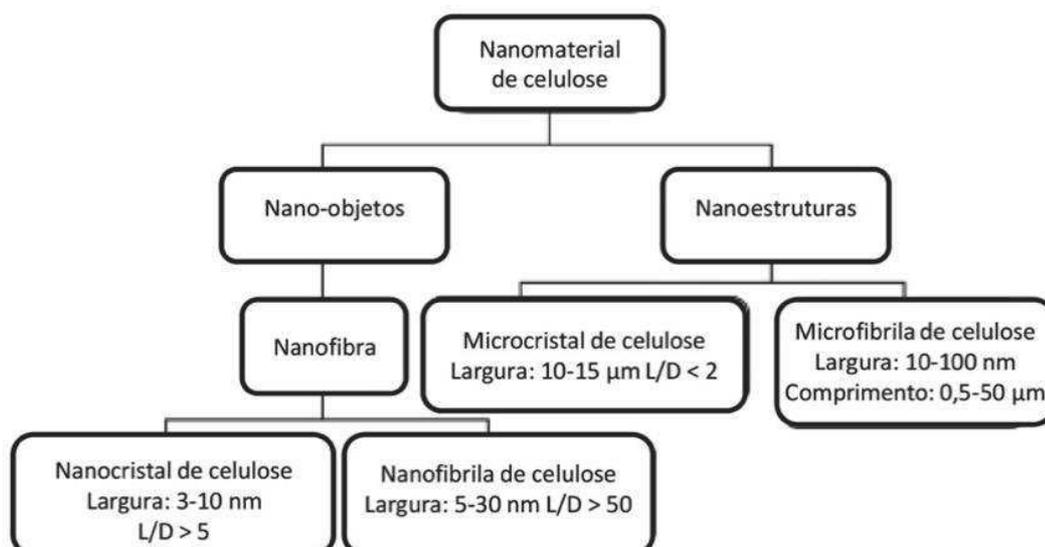
podem ser obtidos com a nanotecnologia. Outra vertente de grande importância na nanotecnologia é a formação de compósitos pelo uso de reforços nanoparticulados.

Dentre os diferentes tipos de nanopartículas que podem ser utilizadas para obtenção de nanocompósitos, os nanocristais de celulose têm ganhado destaque pelo potencial de melhorar diversas propriedades, pela simplicidade dos métodos de obtenção e pela grande variedade de fontes. Os principais aspectos relacionados aos nanocristais de celulose, objeto de estudo neste trabalho, serão abordados nos próximos itens.

### 3.1 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

O nanomaterial de celulose pode ser classificado conforme a Figura 2, assim é possível identificar que os nanocristais de celulose são nanomateriais originados a partir da nanofibra de celulose. Além disso, possuem diâmetro característico de 3-10 nm e relação C/D (comprimento por diâmetro) maior que 5. Ainda analisando a Figura 2, é interessante destacar que o nanomaterial de celulose pode ser um nano-objeto ou uma nanoestrutura. As nanoestruturas são a microfibrila e microcristal de celulose. Os nano-objetos originam-se a partir da nanofibra e podem ser os NCC ou as nanofibrilas de celulose, onde a distinção se dá pela relação L/D. (KARGARZADEH et al, 2017)

Figura 2 - Classificação de nanomateriais de celulose.



Fonte: Adaptado de Kargarzadeh et al (2017).

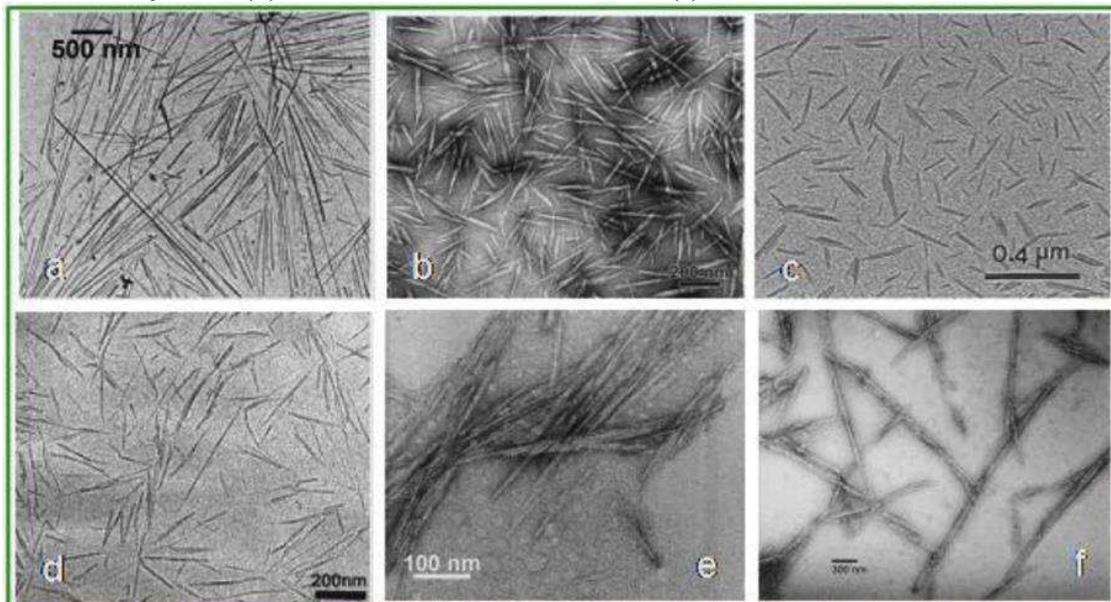
Os nanocristais de celulose (NCC) são nanomateriais sustentáveis, derivados de recursos renováveis, com potencial para materiais avançados. (HAMAD, 2017) A obtenção dos nanocristais de celulose possui três etapas: a primeira consiste na preparação da fonte celulósica

para a retirada de materiais que são não celulósicos; após é realizado um tratamento químico para isolamento dos segmentos cristalinos, geralmente uma hidrólise ácida e, por fim, a ultrasonificação para que os aglomerados se desfaçam. (KARGARZADEH et al, 2017) Os nanocristais, também denominados *nanowhiskers* de celulose, apresentam alta pureza, cristalinidade de 54-88% (MOON et al, 2010) e geralmente possuem formato de agulhas, com baixa espessura e comprimento alongado, conforme representado na Figura 3. As dimensões variam com a origem da celulose e a forma de obtenção. Os nanocristais de celulose possuem propriedades ópticas e eletromagnéticas provenientes de sua capacidade de formar nemático quiral sob a influência do ímã da Terra. (HAMAD, 2017)

### 3.1.1 Aplicações de Nanocristais de celulose

Os NCC possuem alto módulo de Young (143-151 GPa), alta área de superfície específica ( $\sim 400 \text{ g/cm}^2$ ) e geometria do tipo fuso sendo que a combinação dessas propriedades possibilita a aplicação como modificadores de reologia, estabilizadores de emulsões e como agente de nucleação ou reforço em compósitos poliméricos. (HAMAD, 2017)

Figura 3 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de celulose obtidos a partir de várias fontes (a) tunicina, (b) rami, (c) algodão, (d) cana de açúcar, (e) celulose microcristalina e (f) celulose bacteriana.



Fonte: Siqueira; Bras e Dufresne, 2010.

Thielemans; Warbey e Walsh (2009) produziram nanocristais de celulose a partir de algodão hidrófilo medicinal e mostraram a possibilidade do desenvolvimento de novas membranas semipermeáveis baseadas na carga da nanocelulose.

Outra utilização dos NCC é como nanobiomaterial para transporte de fármacos, implantes e vetores para terapia gênica, pois com uma concentração de 0,01-0,2% os mesmos não apresentam citotoxicidade. (Ni et al, 2012)

A união de dois ou mais materiais diferentes resulta em um compósito, onde existe uma matriz que geralmente é polimérica, metálica ou cerâmica e um ou mais tipos de reforços que podem ser partículas, fibras, lâminas, entre outros. Esse novo material formado possui propriedades diferentes em relação aos materiais utilizados para sua produção. Um nanocompósito possui como reforço pelo menos um material nanométrico.

A utilização de nanopartículas como reforços em materiais poliméricos apresenta uma excelente vantagem que está relacionada à pequena quantidade de nanomaterial necessária para preencher grandes áreas e alcançar as propriedades mecânicas requeridas. (SIQUEIRA; BRAS E DUFRESNE, 2010) Além disso, a fonte celulósica para a produção dos NCC é renovável e de baixo custo, possui baixo consumo de energia para produção, possibilidade de inserção de grupos funcionais para aumentar a compatibilidade com matrizes poliméricas, entre outras vantagens. (SIQUEIRA et al, 2010)

Na literatura é possível encontrar estudos com bionanocompósitos multifuncionais usando matriz polimérica como poli ácido láctico, que é um biopolímero, com a dispersão de nanocristais de celulose e nanopartículas de prata para formar uma embalagem com maior resistência térmica e mecânica (devido aos NCC) e antimicrobiana (devido às nanopartículas de prata). (FORTUNATI et al, 2012)

As principais aplicações de nanocompósitos de NCC com termoplásticos são: médicas, embalagens, automotiva, construção, eletrônicos, filtros óticos e displays flexíveis. (KARIMI, 2017)

Segundo Eichorn (2011) existe também a possibilidade de realizar a produção de nanofilamentos através de eletrofiação utilizando polímeros e nanocristais de celulose, ou seja, um nanocompósito. Esse nanofilamento polimérico já reforçado com os nanocristais de celulose pode ainda ser aplicado em uma matriz como reforço. Além disso, há a possibilidade de aplicação de *nanocoatings* de nanocelulose em materiais para alterar propriedades de adesão e ópticas. (EICHORN, 2011)

### 3.2 ALGODÃO

As fibras naturais vegetais podem ser provenientes do caule, semente, folha e fruto de uma planta. O algodão é uma fibra

lignocelulósica, natural, vegetal e proveniente da semente do algodoeiro. É uma das mais importantes culturas realizadas atualmente com área plantada de 35 milhões de hectares no mundo/ano, cultivada em mais de 60 países e movimentando cerca de US\$ 12 milhões/ano. (ABRAPA, 2018)

A Figura 4 mostra o algodão em pluma antes da sua colheita. Após a colheita mecânica, esse algodão acaba sendo contaminado com cascas, sementes e outras sujeiras. Assim, quando o algodão chega na indústria têxtil, possui aspecto sujo e passa por vários processos de limpeza mecânica e química para retornar a ter esse aspecto esbranquiçado.

Figura 4 - Pluma de algodão na planta.



Fonte: Rural Pecuária (2018).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias têxteis (ABIT, 2018), o Brasil possui o quinto maior parque industrial têxtil mundial e a Associação Brasileira de Produtores de Algodão (ABRAPA, 2018) identifica o Brasil como sexto maior produtor de algodão, sendo que a maioria é consumida pelo mercado interno.

As propriedades únicas de conforto térmico, toque, alto regain, permeabilidade e hidrofiliidade do algodão, o torna uma das fibras mais requeridas para vestuário, cama, mesa e banho. Além disso, ainda não se sintetizou nenhuma fibra que consiga assemelhar-se verdadeiramente ao algodão.

Segundo Hamad (2017), uma das principais características da celulose é a de formar fibrilas e então fibras. Com essa afirmação entende-se que o mais importante no algodão é a celulose, pois ela que tem aspecto fibroso. O algodão se destaca como fonte para produção da nanocelulose, pois possui um alto percentual de celulose (82-96%) quando comparado com outras fibras lignocelulósicas como linho (60-81%), juta (51-84%) e banana (60-65%). (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009)

O algodão, como fonte para a produção de nanocristais de celulose, pode ser utilizado de várias formas como: linter de algodão (MORAIS et al, 2013; NI et al, 2012), algodão hidrófilo medicinal (MORANDI; HEATH; THIELEMANS, 2009; ABU-DANSO et al, 2017), algodão cru (THEIVASANTHI et al, 2018), fita de carda de algodão (KALE; BANSAL; GORADE, 2018) e resíduo de algodão industrial (THAMBIRAJ e SHANKARAN, 2017), todos utilizando o método de hidrólise ácida seguido por ultrassonificação. Neste trabalho utilizou-se fita de carda de algodão cru, purgada, alvejada e como comparativo a alvejada industrialmente.

### **3.2.1 Beneficiamento têxtil**

O beneficiamento de substratos têxteis pode ser definido como um processo que busca agregar valor ao têxtil melhorando e/ou acentuando propriedades. Geralmente o beneficiamento têxtil está dividido em três etapas, o primário, secundário e terciário. O primário consiste no primeiro tratamento químico/físico realizado com as fibras, geralmente com o objetivo de preparar o substrato têxtil para o próximo beneficiamento. O secundário consiste na realização dos tingimentos de fibras, fios e tecidos e seu objetivo é alterar a parte visual do produto sem perder propriedades. O beneficiamento terciário é realizado para melhorar o produto e consiste em acabamentos funcionais, melhoramento de toque com amaciamento, impermeabilização, entre outros processos.

Além dessa divisão, existe também a divisão entre beneficiamentos químicos e físicos. Como para este trabalho o foco está no beneficiamento químico primário, a seguir são apresentadas algumas características dos mesmos.

#### **3.2.1.1 Beneficiamento químico primário**

Para que seja possível realizar tingimentos, acabamentos, entre outros processos industriais, é necessário realizar o beneficiamento químico primário das fibras naturais. Essa necessidade provém do fato de que a maioria das fibras celulósicas naturais possui boa afinidade com a água quando comparadas com as fibras sintéticas, mas não o suficiente para que os processos químicos têxteis ocorram de maneira uniforme e rápida. Sendo assim, é comum que o algodão passe por pelo menos um tratamento primário que é a purga.

A purga é um tratamento feito para a retirada de óleos, graxos, impurezas solúveis e partículas de sujeira com o intuito de melhorar

a molhabilidade da fibra. Além disso, melhora a pureza da celulose presente no algodão. (CHOUDHURY et al, 2011)

Outro beneficiamento primário bem comum é o alveamento, que é realizado com o objetivo de transformar as impurezas coloridas em particulados incolores, produzindo um material branco. (CHOUDHURY et al, 2011) É interessante ressaltar que esse substrato têxtil que será tingido não precisa ser necessariamente branco, por isso, quando o tingimento será de cores escuras, apenas uma purga pode ser realizada. Já quando é necessário realizar tingimento de cores claras e médias torna-se necessário o alveamento.

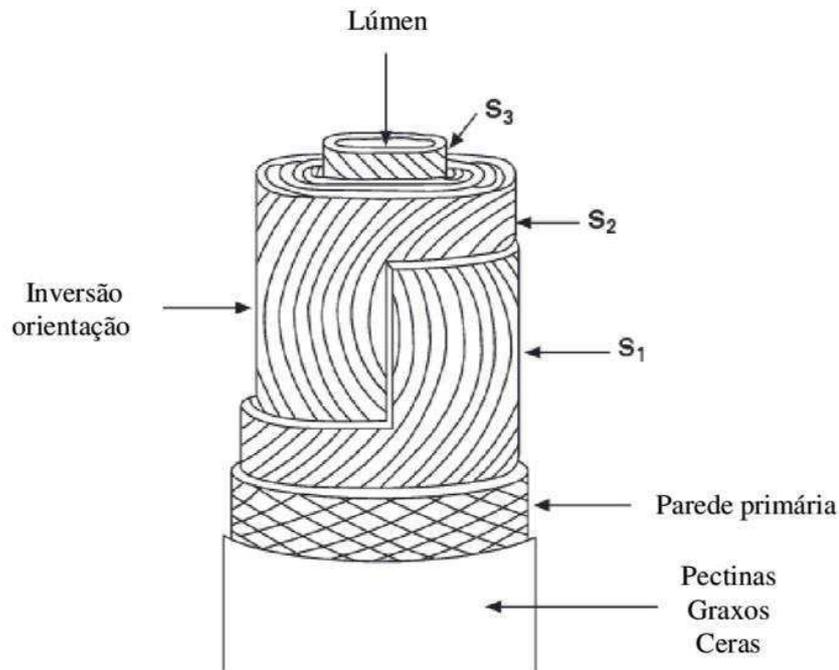
Como parâmetros do processo de purga e alveamento em batelada podem ser variados: tempo; concentração dos detergentes, emulgadores e hidróxido de sódio; relação de banho e temperatura.

A caustificação é um tratamento realizado nas fibras de algodão com o intuito de alterar a sua seção transversal e longitudinal de forma a melhorar o brilho do material após o tingimento. Utiliza altas concentrações de hidróxido de sódio, 25-26% m. (CHOUDHURY et al, 2011) que modificam o alomorfismo da celulose I do algodão para celulose II. A mercerização é um tratamento semelhante a caustificação, onde a diferença é que na mercerização o substrato têxtil é estirado durante o tratamento com NaOH.

### **3.2.2 Morfologia do algodão**

Cada fibra de algodão é uma célula composta de celulose, hemicelulose, pectina, lignina, óleos e graxos. (CHOUDHURY et al, 2011) A fibra de algodão cru possui 4 partes principais: a cutícula, a parede primária, a parede secundária e o lúmen. A cutícula é composta de óleos, graxos e pectina, sendo a proteção das microfibrilas. As paredes primária e secundária possuem praticamente celulose, hemicelulose e lignina. A parede secundária possui subparedes denominadas S1, S2 e S3 onde em cada uma dessas subparedes, as microfibrilas estão orientadas com angulações diferentes como pode ser visto na Figura 5 (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009)

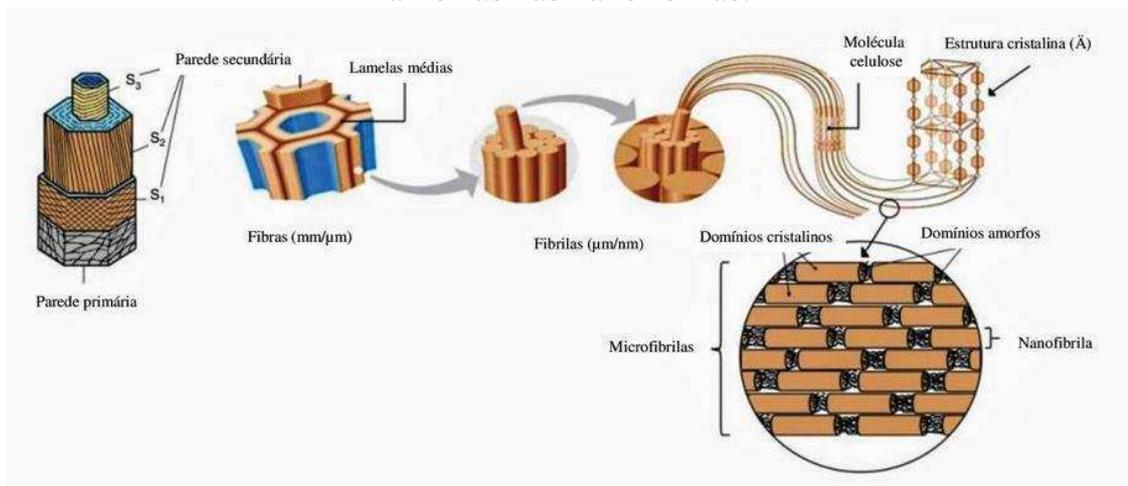
Figura 5 - Paredes celulares presentes na fibra de algodão.



Fonte: Adaptado de Lewin (2007).

Essas microfibrilas possuem nanofibrilas que contém regiões amorfas e cristalinas como pode ser visto na Figura 6. Essas nanofibrilas são atacadas pela hidrólise ácida somente nas regiões amorfas. Assim, restam as regiões cristalinas, que dão origem aos nanocristais de celulose.

Figura 6 - Esquema das paredes da fibra demonstrando regiões cristalinas e amorfas nas nanofibrilas.

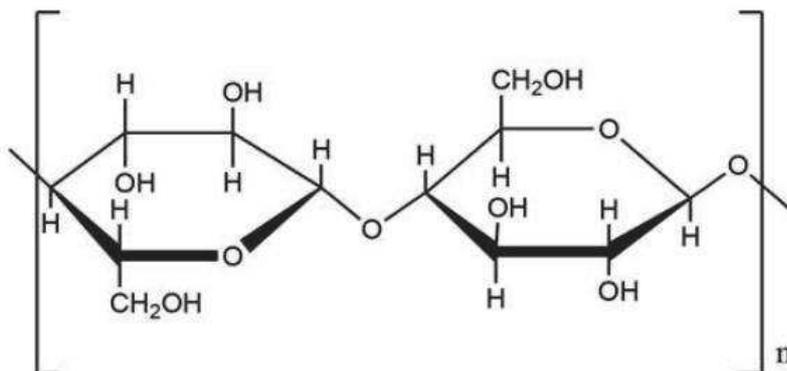


Fonte: Adaptado de Kargarzadeh et al (2017).

### 3.3 CELULOSE

Celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>, cuja estrutura é mostrada na Figura 7, é um polissacarídeo formado pela polimerização de condensação da β-D-Glucopiranosose (Figura 8) através de ligações 1,4-glicosídicas. (MATHER; WARDMAN, 2015)

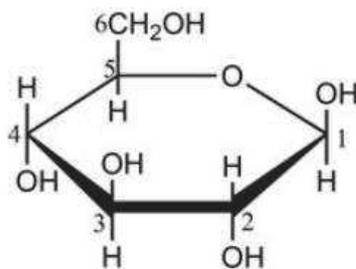
Figura 7 - Estrutura molecular plana da celulose.



Fonte: (MATHER; WARDMAN, 2015)

Em fibras como algodão, a celulose presente possui alto peso molecular, alta cristalinidade, cadeias longas orientadas e não ramificadas. (HAMAD, 2017) As cadeias possuem ligações secundárias para se manterem na estrutura cristalina e praticamente todos os grupos hidroxilas atraem a formação de pontes de hidrogênio. Devido a essas características, a celulose confere resistência mecânica e estabilidade para a parede celular das fibras. (HAMAD, 2017)

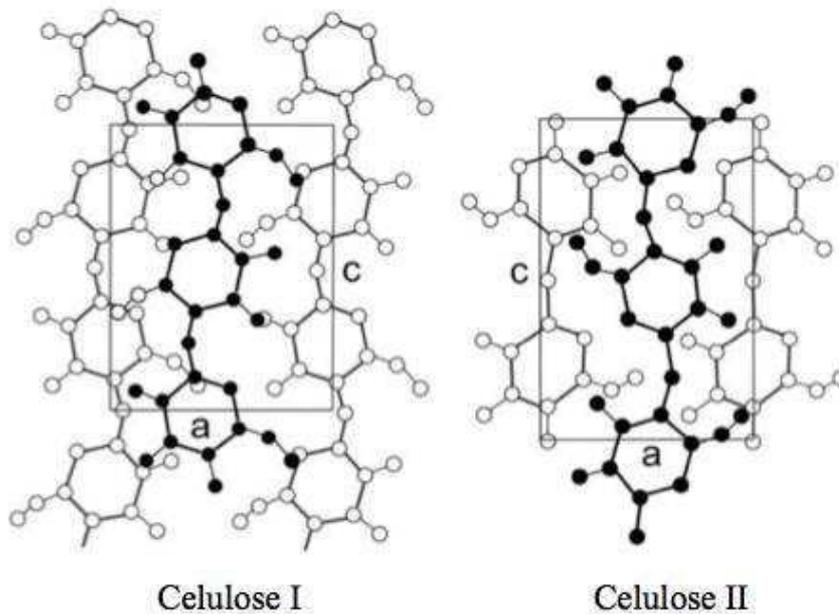
Figura 8 - Estrutura molecular β-D-glucopiranosose.



Fonte: (MATHER; WARDMAN, 2015)

A celulose possui alguns polimorfismos como: I, II, III e IV. (LEWIN, 2007) No algodão cru está presente a celulose I que é a que possui as cadeias poliméricas alinhadas paralelamente (Figura 9 – Celulose I) umas as outras, já na celulose II (Figura 9 – Celulose II) elas são antiparalelas. (MATHER; WARDMAN, 2015) A celulose I do algodão cru se transforma em celulose II quando é realizada a sua mercerização sem que ocorra a perda da forma fibrosa e mudando para um alomorfismo cristalino de menor energia. (LEWIN, 2007)

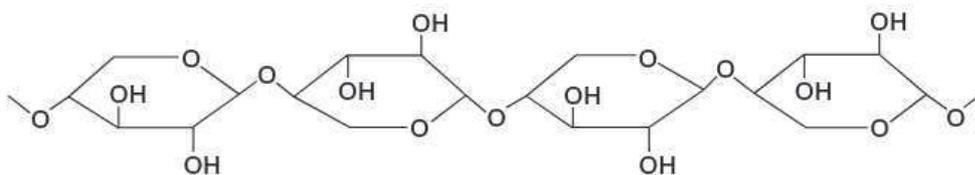
Figura 9 - Polimorfismos da celulose.



Fonte: Adaptado de Mather e Wardman (2015)

### 3.3.1 Hemicelulose e lignina

A hemicelulose,  $\beta$ -1->4-D-Xilano (Figura 10) é um polímero linear, o segundo componente em maior quantidade na fibra, porém suas unidades de açúcar são da ordem de 200, bem menores que as da celulose que estão entre 7500 - 15000 unidades. (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009) Hemiceluloses são polissacarídeos na maioria das vezes heterogêneos, amorfos, ramificados, com baixo peso molecular encontrados na parede da célula, paralelamente a celulose. (HAMAD, 2017)

Figura 10 - Estrutura molecular hemiceluloses  $\beta$ -1->4-D-Xilano.

Fonte: (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009)

Diferente da hemicelulose e da celulose que são carboidratos a lignina é um polímero com base fenólica. (HAMAD, 2017)

A lignina é composta de unidades de oxifenolpropano que formam uma estrutura de polímero 3-D e é um dos componentes responsáveis por repelir água. (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009)

A hemicelulose e a lignina servem como consolidantes da celulose, pois as microfibrilas são formadas de arranjos helicoidais de celulose

reticulados pela hemicelulose e lignina. (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009) Ambas são degradadas com hidrólise ácida, porém a lignina também se degrada em condições alcalinas. (HAMAD, 2017)

### **3.3.2 Hidrólise ácida**

Para realização da extração dos nanocristais de celulose, o ácido mais utilizado para a hidrólise é o ácido sulfúrico. (HAMAD, 2017) As variáveis da reação que podem ser controladas são temperatura, tempo de reação, concentração do ácido e fonte de celulose. O tempo de reação afeta diretamente a cristalinidade dos nanocristais e deve ser suficiente para solubilizar as regiões amorfas da celulose. Tempos de reação baixos podem gerar partículas grandes e agregadas enquanto tempos muito longos podem destruir também as regiões cristalinas.

Durante a reação, o ácido ataca as regiões amorfas das nanofibras de celulose tornando as mesmas solúveis em água. Assim, o que fica disperso na solução ácida são os NCC. Além da hidrólise da celulose, também acontece uma esterificação dos nanocristais, que proporciona a formação de cargas negativas. (HAMAD, 2017)

Estas cargas negativas de grupos sulfato presentes na superfície dos nanocristais geram repulsão entre os nanocristais em suspensão e, conseqüentemente, contribuem para a estabilização da suspensão evitando a agregação.

## **4.MATERIAIS E MÉTODOS**

Primeiramente, nesta seção são apresentados os materiais e a metodologia utilizada para a realização dos beneficiamentos do algodão. Em seguida, é apresentado como foram extraídos os nanocristais de celulose. Por fim, apresenta-se como as diferentes fontes de celulose e os nanocristais produzidos foram caracterizados.

### **4.1 MATERIAIS**

As matérias-primas para a realização dos beneficiamentos e posterior obtenção dos nanocristais de celulose foram a fita de carda de algodão cru e a alvejada industrialmente, cedidas pela empresa Cremer, de Blumenau.

Para a hidrólise do algodão utilizou-se ácido sulfúrico P.A. da marca Lafan Química Fina. Nos beneficiamentos do algodão utilizou-se solução de hidróxido de sódio industrial (50%), solução de peróxido de

hidrogênio industrial (50%), hidróxido de sódio P.A. da marca Cinética Reagentes & Soluções e um produto polifuncional, o Colors wet DTU-M da Colorquímica, que é um detergente, emulgador e umectante com caráter aniônico.

A diálise foi feita com membrana semipermeável de celulose e as medições de pH foram todas realizadas utilizando-se papel indicador. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

## 4.2 BENEFICIAMENTO DA FIBRA DE ALGODÃO

Foram realizados três tipos de beneficiamentos primários no algodão cru: a purga, alvejamento e a caustificação. Os procedimentos estão detalhados a seguir e basearam-se nos experimentos realizados durante a disciplina de Tecnologia do Beneficiamento I.

A purga e o alvejamento do algodão cru foram realizados em batelada utilizando a máquina de tingimento de canecos da marca TexControl e modelo HT-TC2200 no Laboratório de Beneficiamento (LABENE) da Universidade Federal de Santa Catarina no Campus Blumenau.

A concentração utilizada nos processos utilizando o Colors wet DTU-M foi baseada na ficha técnica do produto. Escolheu-se a maior concentração recomendada, pois o objetivo era remover completamente as ceras e graxos presentes na fibra.

Todas as fibras, após os beneficiamentos, foram secas em estufa a 50 °C, para prevenir que as mesmas fossem atacadas por fungos devido à demora na secagem natural.

### 4.2.1 Purga

Utilizou-se concentrações de 2 g/L de hidróxido de sódio industrial (50%) e 2 g/L de Colors wet DTU-M para a realização da purga de 5 g de fita de carda de algodão cru. A relação de fibra para banho foi de 1:5.

A solução do banho e a fibra foram colocados no caneco de tingimento e o processo iniciou-se na temperatura ambiente, aquecendo até 80 °C com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min. Após atingir 80 °C, o processo ficou nessa temperatura por 30 minutos e procedeu-se o resfriamento até 60 °C. Ao fim do processo a fibra foi lavada com água corrente com o intuito de retirar os residuais de detergente e NaOH, até obter-se pH neutro.

### 4.2.2 Alveamento

Utilizou-se concentrações de 4 g/L de hidróxido de sódio industrial (50%), 4 g/L de peróxido de sódio industrial (50%) e 2 g/L de Colorswet DTU-M para a realização do alveamento de 5 g de fita de carda de algodão cru. A relação de fibra para banho foi de 1:5.

O processo ocorreu da mesma forma descrita para a purga, utilizando-se a mesma curva com o objetivo de economizar energia e poder realizar os processos concomitantemente.

Ao fim do processo, a fibra precisou ser lavada em água corrente até obter-se pH neutro, pois a concentração de NaOH foi relativamente alta, de forma que deixou o algodão com pH alcalino.

### 4.2.3 Caustificação

A caustificação foi realizada pela imersão da fita de carda de algodão cru (5 g) por 5 minutos em um béquer contendo 200 mL de solução de hidróxido de sódio com concentração de 26,74% (m/v) a 15°C. Após este período, a fibra foi imersa de forma subsequente em 3 béqueres com água destilada, sendo que no último béquer mediu-se o pH com papel indicador. Para a total neutralização da fibra após a caustificação, inseriu-se a mesma na solução de ácido acético a 20 g/L e por fim lavou-se em água corrente até obter pH neutro.

## 4.3 EXTRAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Após a realização dos tratamentos dos algodões, obteve-se 5 diferentes amostras (cru, alvejado industrial, purgado, caustificado e alvejado) para realizar o isolamento dos nanocristais de celulose de cada uma delas.

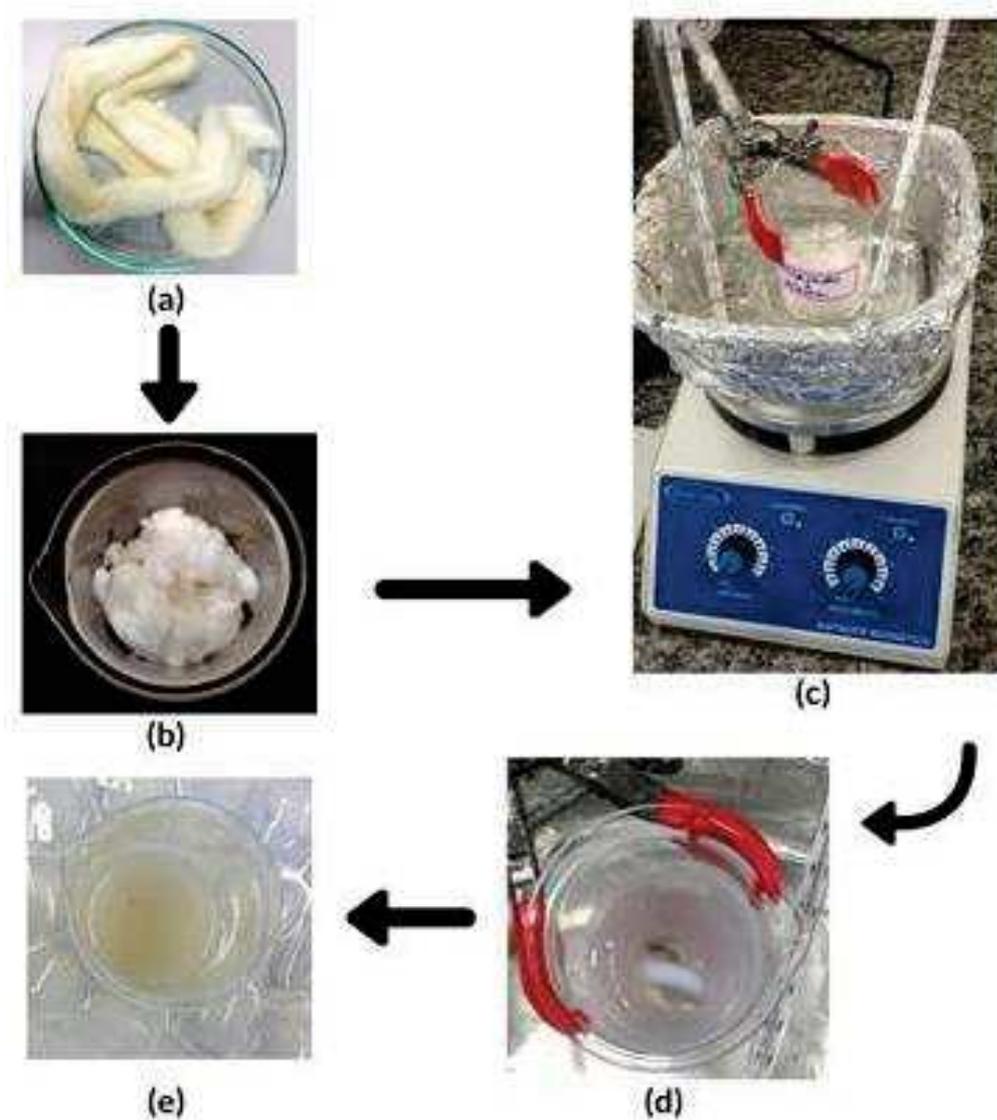
Como citado anteriormente, um dos principais métodos de extração dos nanocristais de celulose é a hidrólise ácida. A seguir, é apresentado como a hidrólise foi realizada para as diferentes fontes de algodão obtidas nesse trabalho. São mostrados também os parâmetros da centrifugação, diálise e ultrasonificação.

### 4.3.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi realizada seguindo a metodologia proposta por Abitbol e Kloser (2013) com algumas adaptações e esquematizada na Figura 11. Inicialmente, preparou-se a solução de ácido sulfúrico a 64%

m/m. Paralelamente ao resfriamento da solução em geladeira, foi colocado um banho de vaselina líquida em uma chapa aquecedora até que a temperatura de 45 °C fosse atingida.

Figura 11 – Etapas da realização da hidrólise ácida (a) Fonte utilizada; (b) Algodão cortado em pequenos pedaços; (c) Aquecimento da solução de ácido sulfúrico; (d) Agitação magnética vigorosa do algodão e ácido sulfúrico e (e) banho de gelo e acréscimo de água gelada para interromper a reação.



Fonte: A autora.

A fita de algodão, representada pela Figura 11 (a), foi pesada em 1 g e cortada em pequenos pedaços, como pode ser visto na Figura 11 (b), para que a área de superfície da mesma aumentasse e a hidrólise pudesse iniciar mais rapidamente. Esta foi colocada em um béquer contendo 20 mL da solução ácida previamente aquecida a 45°C no banho de vaselina. Inicialmente, agitou-se a mistura com bastão de vidro até diminuir a

viscosidade suficientemente para poder ser utilizada a agitação magnética. A partir do momento que a fibra de algodão entrou em contato com o ácido, foram contados 45 minutos e a temperatura foi controlada para que ficasse na faixa de 45-55 °C.

Quando se atingiu os 45 minutos de reação, a suspensão formada foi colocada em um banho de gelo e adicionou-se 20 mL de água destilada gelada ao béquer para que a reação fosse interrompida, conforme ilustrado na Figura 11 (e).

### **4.3.2 Centrifugação e diálise**

Após a hidrólise ácida realizou-se centrifugação para aumentar o pH e concentrar a suspensão. A centrifugação foi feita em centrífuga convencional da marca LAB1000 modelo DMO412, com um total de 3 ciclos de 15 min a 4500 rpm. A cada ciclo realizado, retirava-se o sobrenadante e completava-se com água destilada gelada para iniciar a próxima centrifugação.

A suspensão concentrada e agora com um pH em torno de 2 foi inserida em uma membrana semipermeável de celulose que foi disposta em um recipiente com 5 L de água. Essa água era trocada a cada 24h e o pH foi medido com o papel indicador. Quando foi atingido o pH neutro, a diálise era interrompida. O processo de neutralização por diálise levou em média 3 dias para ser concluído.

### **4.3.3 Ultrassonificação**

A suspensão com pH neutro foi colocada em frascos âmbar e então submetidas à ultrassonificação por 5 minutos em cuba ultrassom da marca BEST, modelo BST200.

## **4.4 Metodologia da preparação e realização das caracterizações**

Como resultado da hidrólise, obteve-se uma suspensão com os nanocristais de celulose e, partindo dessa suspensão, que se realizou a preparação das amostras para as caracterizações. Os nanocristais obtidos foram identificados como NAC – nanocelulose do algodão cru, NAP – nanocelulose do algodão purgado, NAA – nanocelulose do algodão alvejado, NAI – nanocelulose do algodão alvejado industrialmente e NACF – nanocelulose do algodão caustificado.

Parte da suspensão produzida precisou ser secada para algumas das caracterizações. Essa secagem iniciou-se colocando a suspensão em

estufa a 50 °C até que a umidade diminuísse formando praticamente um filme. Após esta etapa, deixou-se as amostras secarem naturalmente. Quando estavam secas, retirou-se com espátula os nanocristais e, após isso, foram macerados em cadinho com pistilo até obter uma granulometria uniforme visualmente.

A seguir, são descritas as caracterizações realizadas e os parâmetros utilizados, sendo: ângulo de contato; difração de raios-X; microscopia eletrônica de transmissão; microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; *nanosizer* e potencial zeta e análise termogravimétrica.

#### 4.4.1 Ângulo de contato

Foram realizadas as análises de ângulo de contato para as cinco fontes celulósicas utilizando um pedaço de cada fita de carda colocado sobre uma lâmina de vidro.

A análise foi realizada com 0,5 mL de água destilada no equipamento *Drop Shape Analyzer* da marca Krüss e modelo DSA25 conectado a um microcomputador para coleta de dados com o método da gota séssil no Laboratório de Materiais (LABMAT) na Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.4.2 Difração de raios-x (DRX)

A partir da técnica de difração de raios-x foi determinada a cristalinidade de quatro amostras dos nanocristais de celulose: NAC, NAP, NAI e NAA em um difratômetro Philips X'Pert Pro PW 3040/60 com radiação Cu-K $\alpha$ . O tubo de raios-x foi operado em 45 kV e 40 mA e a intensidade de difração foi medida no modo de reflexão a uma taxa de 0,1 °/min para 2(THETA) = 5 - 90°. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-x na Universidade Federal de Santa Catarina.

O Índice de Cristalinidade (IC) foi determinado pelo método descrito em Teixeira et al. (2010) e amplamente utilizado em nanocristais de celulose. Este método relaciona a intensidade de diferentes regiões do difratograma, uma relacionada ao conteúdo cristalino em  $2\theta = 22,7^\circ$  ( $I_{\text{cristalino}}$ ) e outra relacionada ao conteúdo amorfo ( $I_{\text{amorfo}}$ ), em  $2\theta = 18^\circ$ . A aplicação da equação (1) baseia-se na hipótese de que a celulose cristalina não contribui para a intensidade em  $18^\circ$ .

$$IC = [(I_{\text{cristalino}} - I_{\text{amorfo}})/I_{\text{cristalino}}] \times 100 \quad (1)$$

#### 4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão utilizando o microscópio da marca JEOL, modelo JEM – 1011 com tensão de aceleração de 80 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. Foram avaliados aumentos de 50 nm até 2  $\mu\text{m}$ . Para o preparo das amostras, a suspensão de nanocristais neutralizada, foi diluída em 1:10 com água destilada e submetida ao banho de ultrassom por 10 minutos. Três gotas desta suspensão (6  $\mu\text{L}$ ) foram então depositadas sobre um *grid* de cobre recoberto com filme de carbono que permaneceu em temperatura ambiente por 24 h para secagem. Após este período, fez-se o recobrimento com acetato de uranila a 5% pelo gotejamento de 6  $\mu\text{L}$  sobre o *grid*. Retirou-se o excesso de líquido com papel filtro e procedeu-se a secagem por mais 24 h antes das análises.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras utilizadas para a obtenção dos NCC foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de verificar se houve alteração da superfície conforme os beneficiamentos realizados. Para a preparação das amostras fixaram-se as fibras com fita de carbono nos *stubs* metálicos e estas foram recobertas com ouro com o equipamento metalizador (marca: LEICA, modelo: EM SCD 500).

As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina em microscópio de varredura convencional que possui filamento de tungstênio da marca JEOL e modelo JSM-6390 LV com tensão de aceleração de 10 kV e aumentos de até 500 vezes

#### 4.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia foi realizada em espectrômetro da marca Bruker e Modelo TENSOR 27 com acessório de reflexão total atenuada ATR no laboratório LABMAT na Universidade Federal de Santa Catarina.

Analisou-se os espectros na faixa de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  com número de *scans* de 32  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  para todas as fontes celulósicas e para todos os nanocristais de celulose obtidos.

#### **4.4.6 Medida de tamanho dos nanocristais de celulose (*Nanosizer*) e Potencial zeta**

A preparação para as análises da dimensão e potencial zeta dos nanocristais de celulose foi feita realizando diluição de 1:100 da dispersão obtida após hidrólise. O equipamento utilizado foi o modelo Zetasizer Nano ZS da marca Malvern e as análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) na Universidade Federal de Santa Catarina. Os parâmetros utilizados para as medidas foram o índice de refração do material disperso com valor de 1,47 e o índice de absorção com valor igual a 0. (Zhou et al, 2012) Todas as análises foram realizadas em cubetas de vidro.

#### **4.4.7 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica de quatro amostras dos nanocristais de celulose (NAC, NAP, NAA e NAI) foi avaliada pela a variação da massa em função da temperatura no Laboratório de Ensaio Térmico e Espectroscopia (LTE) do curso de Engenharia de Materiais da UFSC – Blumenau.

Pesaram-se aproximadamente 5 mg das amostras em pó, sendo que os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio com vazão de 40mL/min e numa taxa de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 600°C.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

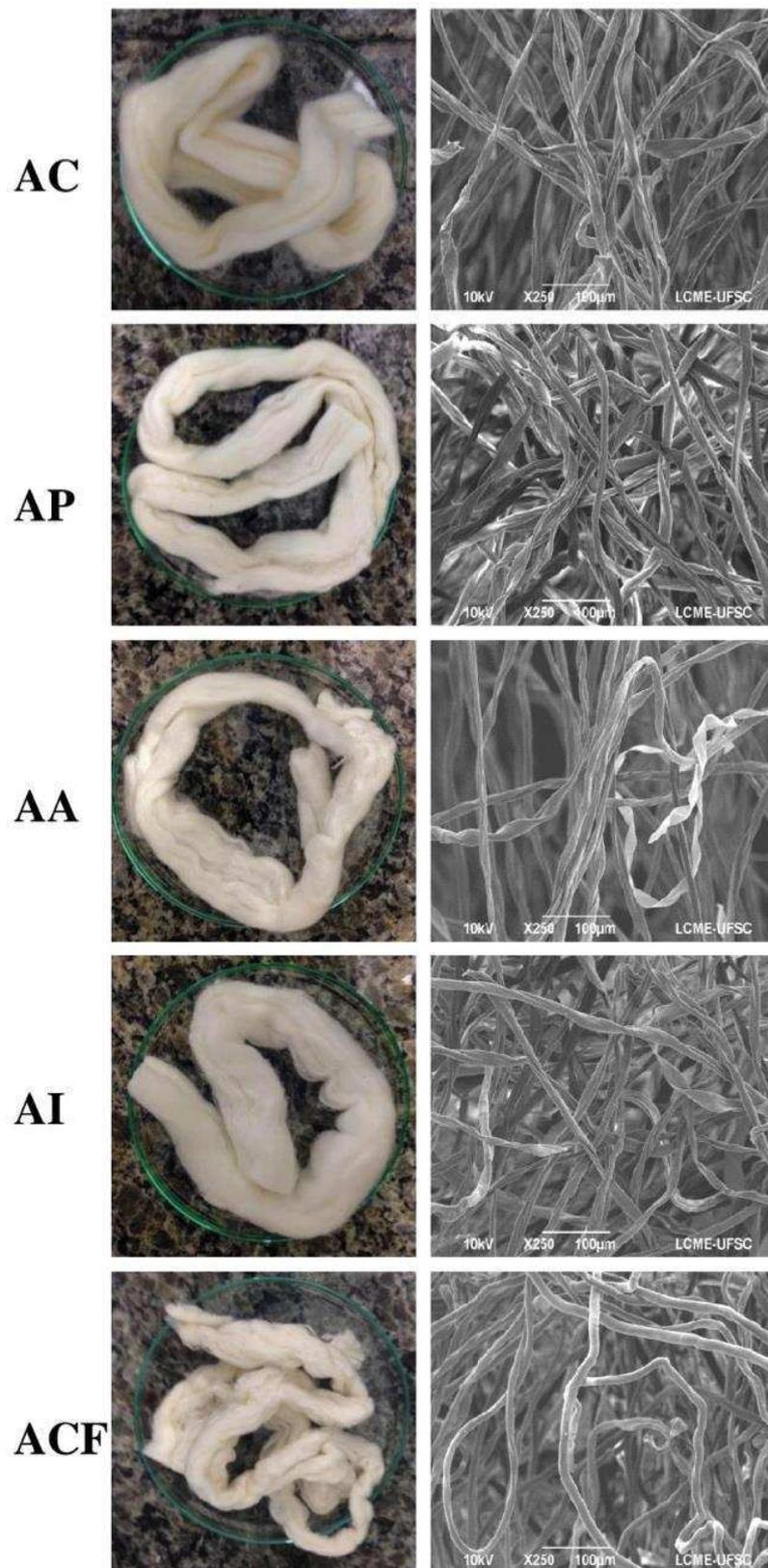
### 5.1 BENEFICIAMENTO QUÍMICO DO ALGODÃO

O algodão cru (AC), o algodão alvejado industrialmente (AAI) e as amostras de algodão submetidas ao tratamento de purga (AP), alvejamento (AA) e caustificação (ACF) foram caracterizados em relação ao aspecto visual e morfologia. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12. Analisando as microscopias eletrônicas de varredura das fontes celulósicas pode-se notar que a seção longitudinal do algodão cru, purgado e os alvejados são muito semelhantes. Segundo Gordon (2009) a seção longitudinal da fibra de algodão possui aspecto achatado, convoluções e torções ao longo do comprimento. O algodão caustificado teve a alteração da sua seção longitudinal, possuindo superfície lisa e arredondada como pode ser visto na Figura 12 – ACF. Essa alteração de mudança na torção da fita de carda está associada à mudança do alomorfismo da celulose I para a celulose II que intumescce a seção transversal da fibra.

Os tratamentos de purga (Figura 12 - AP) e caustificação (Figura 12 - ACF), não retiraram todas as impurezas do algodão, sendo assim, essas amostras continuaram muito amareladas. Os algodões alvejados (Figuras 12 - AA e AI) possuíam o aspecto esbranquiçado e eram muito semelhantes visualmente. Além disso, comparando as amostras de algodão, nota-se que houve também uma alteração na aparência física do ACF quando analisado frente às outras amostras.

Como citado anteriormente, a purga tem como finalidade aumentar a hidrofiliidade da fibra para que a mesma possa passar pelos próximos tratamentos químicos que geralmente são realizados em meio aquoso. Assim, o ângulo de contato da água com o algodão purgado (AP), deveria ser menor do que o ângulo formado com o algodão cru (AC) ou não existir. As análises de ângulo de contato para as amostras AP, AA e AI não pôde ser realizada, pois a água foi imediatamente absorvida, provando que os tratamentos ocorreram com sucesso e retiraram de forma significativa óleos e graxos presentes no algodão cru. A remoção destes compostos e o respectivo aumento da hidrofiliidade são importantes para facilitar a reação de hidrólise ácida de obtenção dos nanocristais de celulose.

Figura 12 - Fontes celulósicas e microscopia eletrônica de varredura das mesmas (AC) Algodão cru; (AP) Algodão purgado; (AA) Algodão alvejado; (AI) Algodão alvejado industrial e (ACF) Algodão caustificado.



Fonte: A autora.

A Figura 13 mostra o resultado das análises de ângulo de contato das amostras de algodão cru (AC) e algodão caustificado (ACF). A média do ângulo de contato para o AC e ACF foi  $97,5^\circ$  e  $105,0^\circ$ , respectivamente, onde é possível identificar que a caustificação aumentou de forma não significativa a hidrofobicidade da fibra. Além disso, o formato da gota de água sobre a fibra mostra como as amostras possuem pouca afinidade com a água, sendo necessárias forças mecânicas para que a mesma possa penetrar no substrato.

Figura 13 - Ângulo de contato do Algodão cru (AC) e Algodão caustificado (ACF) com água.



Fonte: A autora.

## 5.2 HIDRÓLISE

As suspensões obtidas após a realização da hidrólise tiveram cor esbranquiçada e turva como pode ser visto na Figura 14. Essa cor é característica da formação dos NCC apresentada na literatura pelos autores Moraes et al (2013), Espinosa et al (2013) e Csiszár e Nagy (2017). As dispersões dos nanocristais de celulose extraídos do algodão cru e caustificado obtiveram uma coloração amarelada em relação as outras suspensões. Isso pode ter acontecido porque a matéria prima para sua formação possuía essa cor amarelada.

Figura 14 - Suspensão dos nanocristais de celulose obtidos.



Fonte: A autora.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE E DAS FONTES CELULÓSICAS

#### 5.3.1 Potencial zeta + nanosizer

A partir da Tabela 1, é possível identificar que todas as amostras de nanocristais produzidas apresentaram dimensões médias entre 100 e 360 nm. A menor dimensão foi constatada na amostra NAI com valor de  $107,2 \pm 0,3$  nm e a maior dimensão encontrou-se na NAC ( $353,3 \pm 8,0$ ). Como o alveijamento melhora o acesso do ácido para realização da hidrólise, acredita-se que a extração da parte cristalina tenha ocorrido mais facilmente na amostra submetida a este tratamento. As dimensões das amostras alvejadas NAI e NAA foram muito próximas, sendo a amostra NAA aproximadamente 9 nm maior. Segundo Moraes et al (2013) o valor retornado por essa análise não pode ser considerado como o diâmetro ou comprimento dos nanocristais. Entretanto, nota-se que os valores encontrados estão próximos do que pôde ser observado nas imagens de MET (Figura 15). De forma geral, todos os nanocristais de celulose obtiveram bons resultados dimensionais quando comparados com valores encontrados na literatura. (MORAIS et al, 2013)

Os resultados do potencial zeta, que é uma medida da estabilidade da dispersão e da tendência à agregação das partículas, pode ser visto na Tabela 1. Uma boa estabilidade das suspensões é garantida com valores acima de 25 mV em módulo (MORAIS et al, 2013; NASCIMENTO et al, 2015). Desta forma, verifica-se que o valor de praticamente todas as amostras estiveram acima do esperado. A amostra que apresentou menor estabilidade foi a caustificada (NACF), pois está abaixo de 25 mV. Devido à maior tendência de aglomeração, esta amostra não foi considerada para caracterizações subsequentes, como FTIR, TGA e DRX. Há evidências que a carga negativa atribuída aos nanocristais está relacionada com a sulfonação da nanocelulose durante a hidrólise e provoca repulsão dos cristais, garantindo a estabilidade da suspensão.

Tabela 1 - Potencial zeta e dimensão dos nanocristais.

| <b>Amostra</b> | <b>Potencial (mV)</b> | <b>Dimensão (nm)</b> |
|----------------|-----------------------|----------------------|
| <b>NAC</b>     | -32,4±0,6             | 353,3±8,0            |
| <b>NAP</b>     | -26,2±2,3             | 166,7±2,4            |
| <b>NAA</b>     | -28,5±1,1             | 118,6±0,9            |
| <b>NAI</b>     | -25,7±1,7             | 107,2±0,3            |
| <b>NACF</b>    | -23,0±1,7             | 206,2±4,4            |

Fonte: A autora.

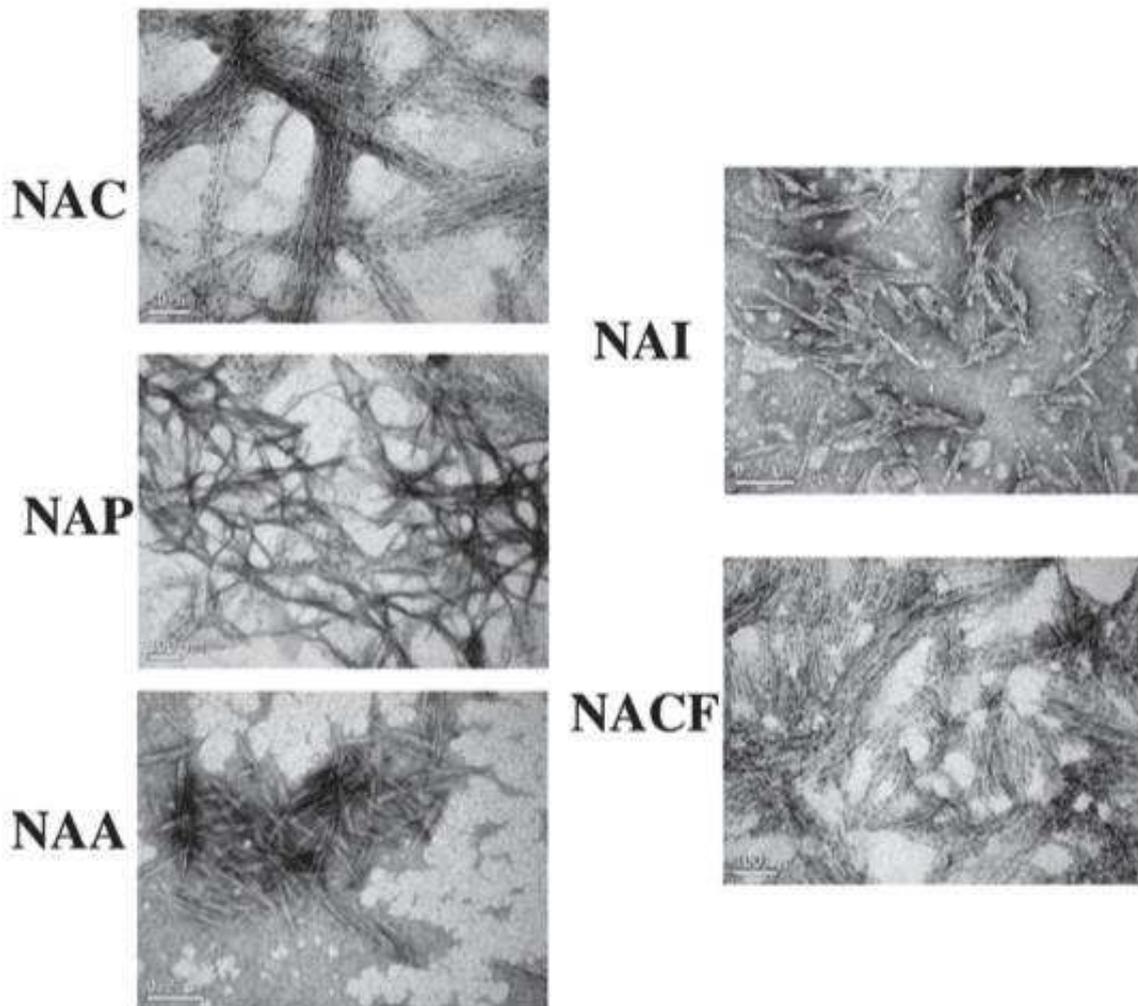
### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A obtenção dos nanocristais de celulose a partir das diferentes amostras foi evidenciada pela análise da microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme apresentado na Figura 15. Notou-se que as nanoceluloses obtidas do algodão cru (Figura 15 - NAC), caustificado (Figura 15 - NACF) e purgado (Figura 15 - NAP) obtiveram característica de nanofibrilas de celulose e não nanocristais. As amostras NAC, NACF e NAP apresentaram aglomeração que pode ter ocorrido pelo fato dos nanocristais estarem menos carregados, ou seja, não existem tantos grupos sulfonados nestas amostras como nos algodões que receberam os alvejamentos e, com isso, o acesso às regiões amorfas durante a hidrólise foi facilitada. (CORREIA, 2015) Outro fator que pode ter contribuído para a aglomeração dos nanocristais de celulose é a diferença de tempo entre a síntese e as análises de microscopia, que foi relativamente alta. Uma solução seria a realização da liofilização logo após a síntese, porém essa operação não foi possível devido à indisponibilidade dos equipamentos.

As nanoceluloses formadas a partir dos algodões alvejados (Figura 15 - NAA e NAI) estão menos aglomeradas e é possível identificar mais facilmente um único nanocristal, sendo o seu aspecto muito semelhante ao dos nanocristais de celulose. Além disso, nos alvejados, NAI e NAA, observa-se melhor o formato característico dos nanocristais que é o de agulhas.

Ainda analisando as micrografias (Figura 15), nota-se que todas possuem a seção transversal em escala nanométrica e as amostras dos alvejados, NAI e NAA, obtiveram comprimentos em torno de 200 nm. Nas outras amostras não é possível identificar o tamanho de um único nanocristal devido às aglomerações e formato diferenciado.

Figura 15 - Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose obtidos.



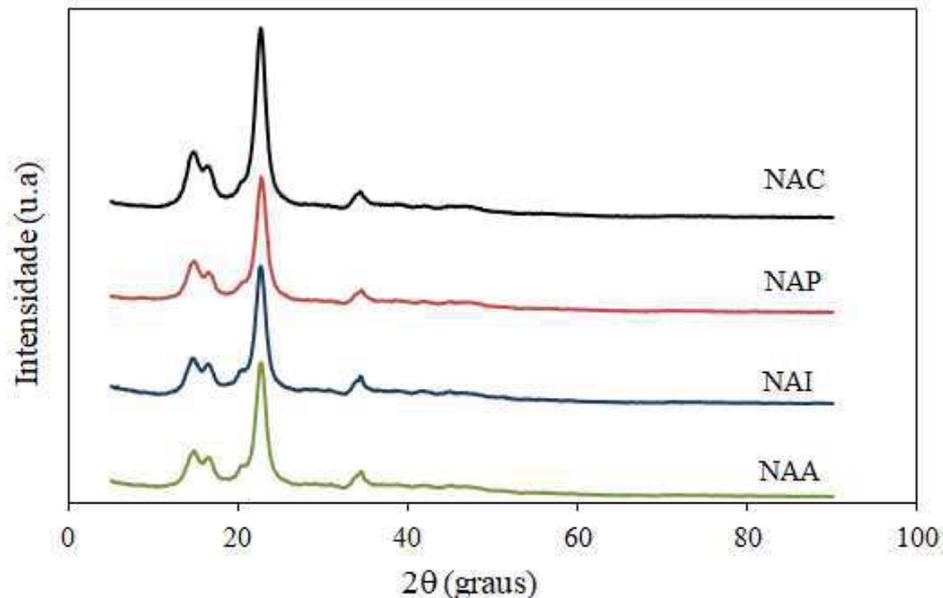
Fonte: A autora.

### 5.3.3 DRX

Os difratogramas de raios-X dos nanocristais de celulose (Figura 16) apresentaram quatro picos característicos da estrutura cristalina da celulose I (celulose nativa) em  $2\theta = 14,8, 16,4$  e  $22,7$  e  $34^\circ$  que são atribuídos aos planos de difração 101, 101, 002 e 040, respectivamente (CAO et al, 2016). A similaridade dos difratogramas indica que nenhuma transformação polimórfica ocorreu na estrutura dos cristais de celulose com os diferentes tratamentos químicos do algodão. O aparecimento de um pico duplo em torno de  $15^\circ$  é um indicativo do alto conteúdo celulósico do material e é esperado, uma vez que o algodão contém cerca de 97% de celulose. Este pico duplo foi também observado em trabalhos

com algodão comercial (TAIPINA, 2012; TEIXEIRA et al, 2010) e com tecido de algodão (Barros, 2017). O pico intenso e bem nítido em 22,7° indica alta perfeição da estrutura cristalina (LU E HSIE, 2010).

Figura 16 - Difratomogramas de raio-x da nanocelulose NAC, NAP, NAA e NAI.



Fonte: A autora.

Os resultados do grau de cristalinidade (Tabela 2) indicam valores semelhantes para as nanoceluloses obtidas de diferentes tratamentos. O valor ligeiramente superior para o algodão cru pode estar relacionado a uma possível remoção parcial da região cristalina durante a hidrólise ácida nos demais tratamentos. Uma vez que os tratamentos químicos deixam a amostra mais suscetível ao ataque ácido, o tempo de reação pode ter sido suficiente para completar a remoção da fase amorfa e dar início à remoção da fase cristalina. Desta forma, seria interessante avaliar tempos de reação mais curtos para as amostras tratadas.

Os resultados do grau de cristalinidade (GC) obtidos estão similares aos reportados na literatura (SATYAMURTHY et al, 2011; XIONG et al, 2012). Diferenças podem estar relacionadas ao método utilizado na secagem do pó – grande parte dos trabalhos faz a secagem por liofilização enquanto neste foi utilizada a estufa convencional. Teixeira et al. (2010) obteve nanocristais de celulose a partir de algodão comercial e algodões tingidos por hidrólise ácida e obteve índices de cristalinidade de 87 a 91%, índices até 27% superiores em comparação com o algodão original (GC entre 63 e 77%). Este aumento da cristalinidade com a extração ácida deve-se aos diferentes arranjos nas cadeias de glucose das moléculas de celulose após a remoção da fase amorfa.

Tabela 2 - Índices de cristalinidade dos nanocristais de celulose.

| Amostra | Intensidade<br>pico 18° | Intensidade<br>pico 22,7° | Grau de<br>cristalinidade |
|---------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| NAC     | 4600                    | 31911                     | 86%                       |
| NAP     | 3950                    | 22832                     | 83%                       |
| NAA     | 4014                    | 23287                     | 83%                       |
| NAI     | 3839                    | 22771                     | 83%                       |

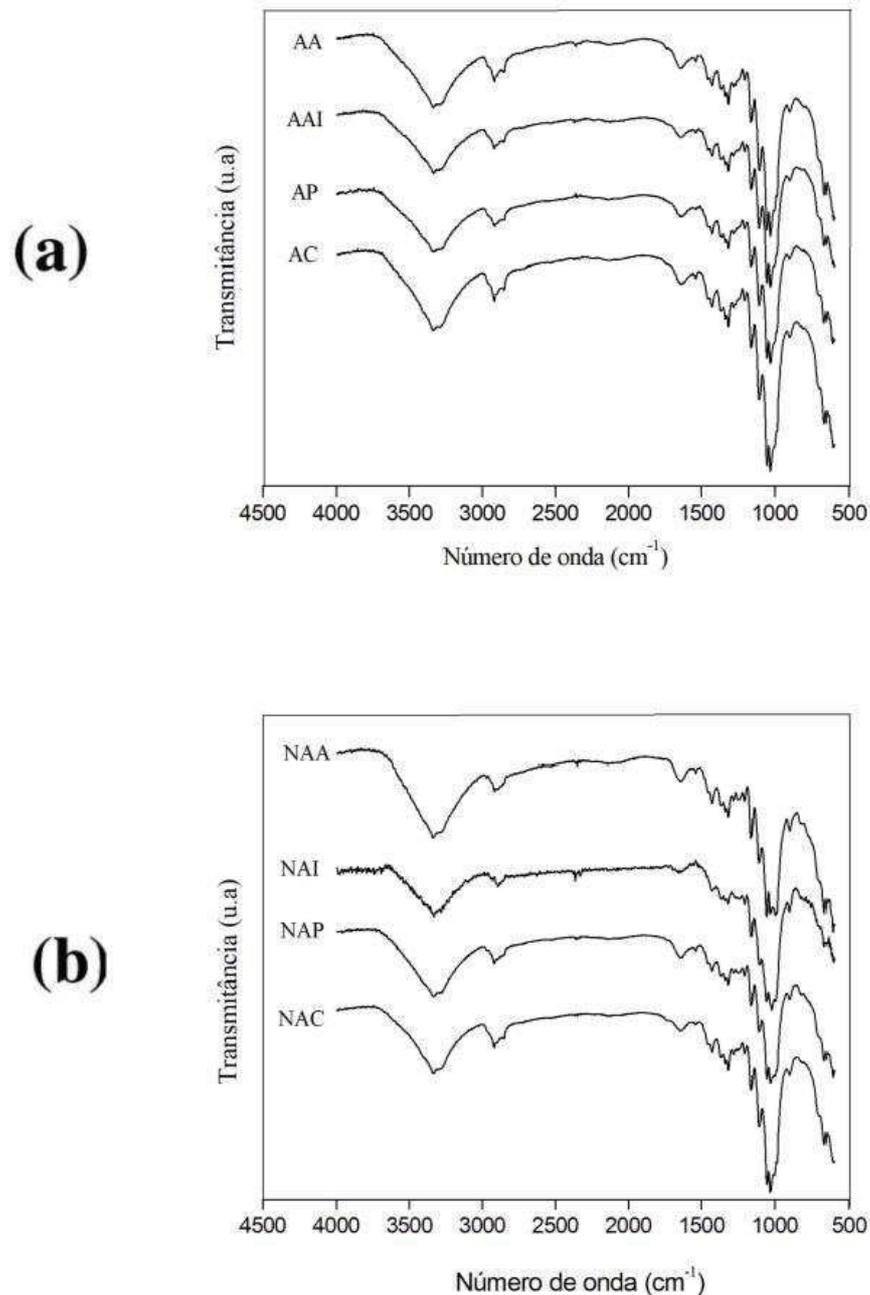
Fonte: A autora.

Cabe ressaltar, que a alta cristalinidade está correlacionada com o aumento das propriedades mecânicas em aplicações em compósitos, por exemplo.

### 5.3.4 FTIR

Na Figura 17 (a) e (b) estão apresentados os espectros obtidos para os algodões utilizados como matéria-prima e para os nanocristais de celulose, respectivamente. Esta análise foi realizada com o objetivo de avaliar os principais grupos químicos presentes nas amostras e eventuais modificações provocadas pelos diferentes beneficiamentos. De forma geral, tanto os espectros dos algodões quanto os dos nanocristais obtidos apresentam bandas na região do infravermelho características da celulose I, reforçando os resultados observados na difração de raios-X. A banda larga em  $3340\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração do estiramento OH. A absorção  $2900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C-H. A absorção em  $1430\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação de grupos  $\text{CH}_2$ . A banda na região de  $1635\text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração de alongamento H-O-H e está relacionada à absorção de água. Estes resultados estão de acordo com o observado por Barros et al. (2017) que avaliou a obtenção de nanocelulose por tecido de algodão.

Figura 17 - Espectros (a) dos algodões e das (b) nanoceluloses.



Fonte: A autora.

Não foram observadas diferenças relevantes entre os espectros das matérias-primas e dos nanocristais obtidos. Uma destas alterações possíveis poderia ser a maior intensidade de absorção na banda O-H ( $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) nos algodões beneficiados em comparação com o algodão cru como forma de correlação ao resultado do ângulo de contato. No entanto, isto não foi observado. Morais et al. (2013) também citam a presença de alguns pequenos picos nas regiões entre  $750\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1175\text{ cm}^{-1}$  que indicariam a presença de sulfonatos

na nanocelulose decorrentes da hidrólise ácida, mas estes também não foram muito nítidos nos resultados deste trabalho.

### 5.3.5 TGA

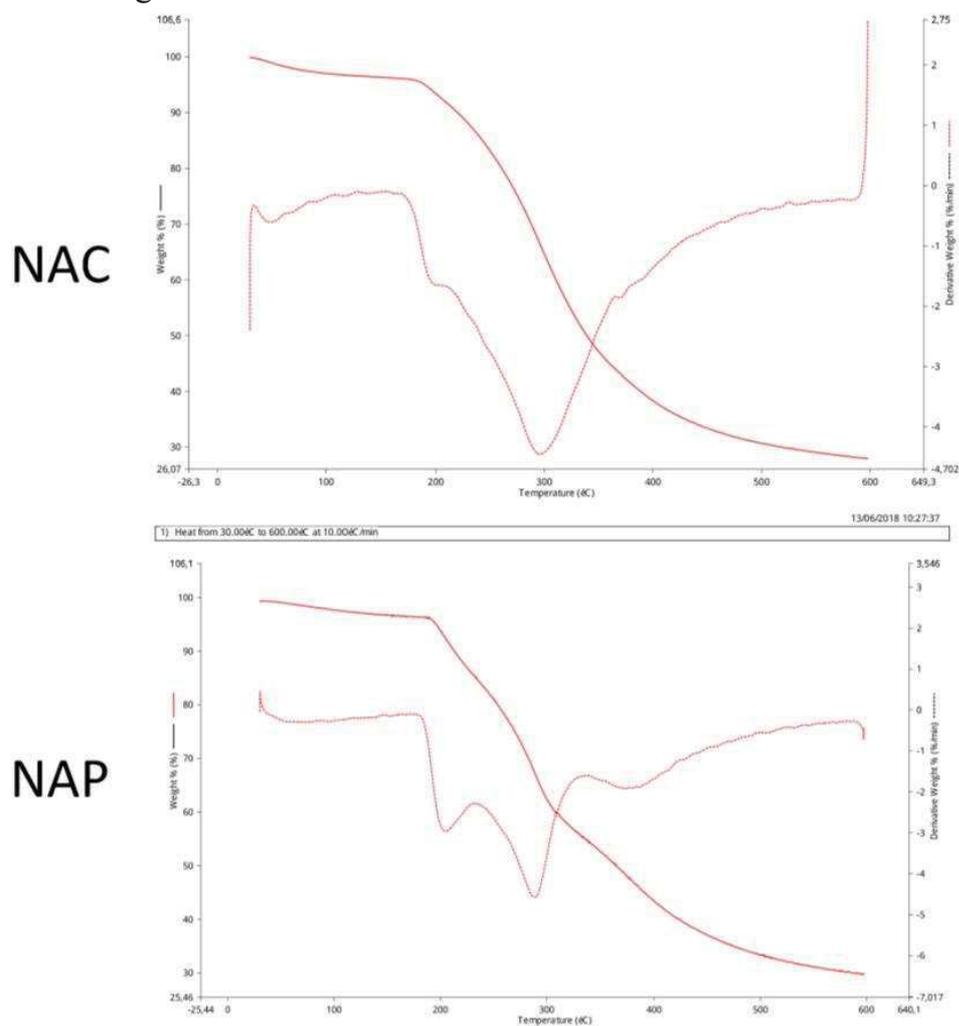
A análise das curvas de termogravimetria (Figuras 18 e 19) indicam um evento térmico de baixa intensidade, ocorrendo até aproximadamente 150°C que está relacionado à perda de água (menor que 5%) pelas amostras.

Os eventos térmicos subsequentes mostram uma perda de massa intensa na etapa 3 de degradação que está em torno de 300°C, relacionado à despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas da celulose e, também, perdas menores na 2ª e na 4ª etapa de degradação, em torno de 200 °C e 400°C, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 3. A perda de massa nessa região da 3ª etapa ficou em torno de 70% para todas as amostras com exceção do algodão purgado que foi de aproximadamente 45%.

Os eventos secundários (2ª e 4ª etapa) foram mais significativos para as amostras de algodão purgado (NAP) e alvejado (NAA e NAI) e estão relacionados à interferência do processo de hidrólise ácida. De acordo com Teixeira et al. (2010), a degradação da fibra de algodão ocorre em etapa única, entre 300 e 360°C. Após a submissão do algodão à hidrólise com ácido sulfúrico, os cristais de celulose apresentam mais etapas de degradação e uma redução na estabilidade. A reação de degradação ocorre primeiramente nas cadeias de celulose que contém grupos sulfato, pois estes promovem reações de desidratação que liberam água e catalisam a degradação da celulose. Além disto, a substituição dos grupos OH por grupos sulfato reduz a energia de ativação para a degradação da cadeia de celulose. Em temperaturas maiores, ocorre a degradação das cadeias com baixa quantidade de grupos sulfato ou que não tiveram a substituição.

Desta forma, é possível que as amostras da purga e do alvejamento, que apresentaram os 4 diferentes picos de degradação de forma intensa, tenham um maior grau de sulfatação das cadeias decorrente da hidrólise ácida. O algodão cru apresenta gorduras e ligninas que dificultam o ataque ácido. Já os tratamentos da purga e do alvejamento removem esses compostos e deixam a fibra mais suscetível à hidrólise e, conseqüentemente, geram nanocristais com maior grau de sulfatação.

Figura 18 - TGA e DTG das amostras NAC e NAP

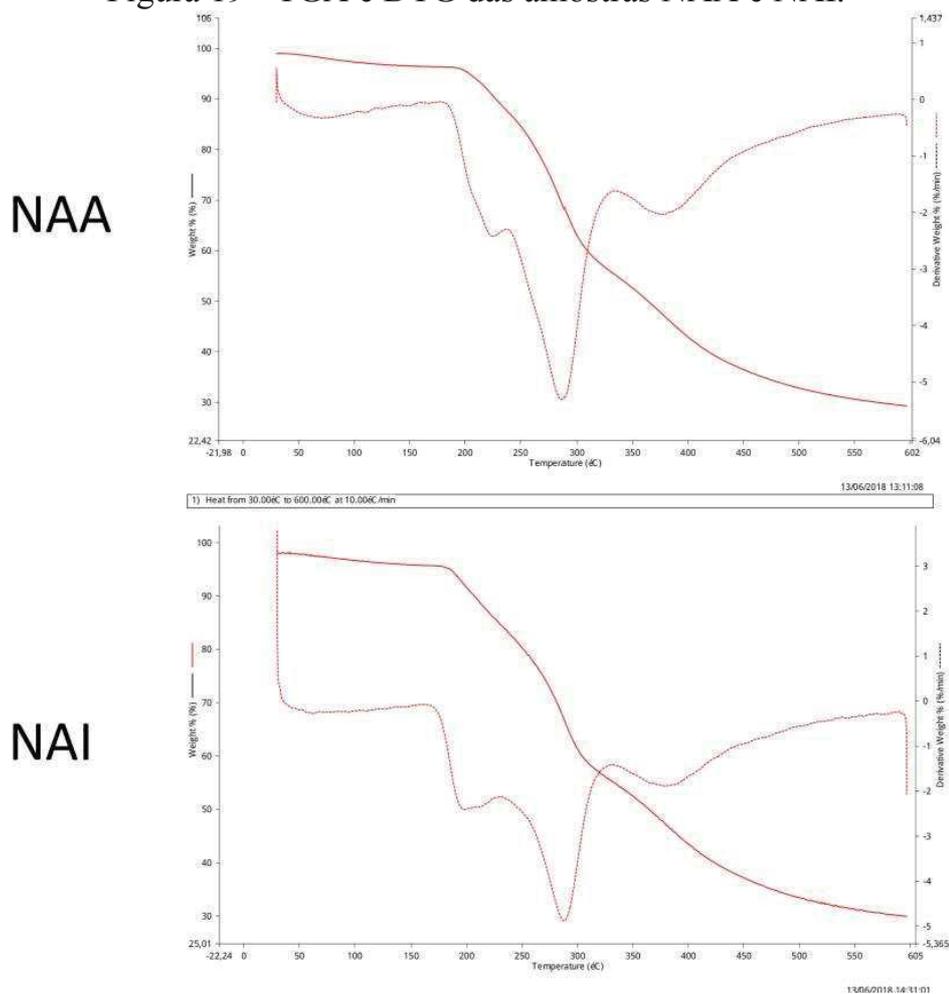


Fonte: A autora.

A etapa 4 de degradação térmica, na região de 400°C, não ocorreu na nanocelulose de algodão cru, somente nas outras amostras. Um ponto a destacar é que nas três amostras de algodão que foram fonte para produção dos NCC, utilizou-se hidróxido de sódio e um produto multifuncional com composição desconhecida. Sendo assim, é possível que um desses dois compostos tenha alterado a nanocelulose obtida. Essa quarta etapa de degradação poderia ser estudada em trabalhos futuros com maior profundidade a fim de entender porque somente as amostras que originaram das matérias primas beneficiadas tiveram essa quarta etapa de degradação.

O conhecimento da temperatura de degradação dos nanocristais de celulose é importante, uma vez que estes podem ser utilizados como cargas em matrizes processadas no estado fundido a altas temperaturas, por exemplo.

Figura 19 - TGA e DTG das amostras NAA e NAI.



Fonte: A autora.

Tabela 3 – Faixa de temperatura de degradação de cada etapa.

| Amostra | Etapa 1<br>(°C) | Etapa 2<br>(°C) | Etapa 3<br>(°C) | Etapa 4<br>(°C) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| NAC     | 50-80           | 180-200         | 250-350         | -               |
| NAP     | 40-70           | 180-230         | 260-330         | 350-410         |
| NAA     | 40-100          | 160-230         | 230-330         | 340-420         |
| NAI     | 40-100          | 150-220         | 250-330         | 340-430         |

Fonte: A autora.

## 6. CONCLUSÃO

As amostras de algodão submetidas aos beneficiamentos químicos de purga, alveijamento e caustificação foram satisfatórios, pois a purga e alveijamento retiraram as impurezas, sendo que o alveijamento resultou em uma fibra branca. Além disso, a caustificação alterou o alomorfismo da celulose I para II, como era esperado e isso foi verificado através da análise das microscopias, pois o ACF teve sua seção longitudinal alterada quando comparado às outras amostras. As amostras de AC, AP, AA e AI obtiveram seções longitudinais semelhantes, com convoluções e torções ao longo do comprimento da fibra. Os algodões alvejados (AA e AAI) e purgados (AP) possuíam grande afinidade com a água, já o algodão cru (AC) e caustificado (ACF) apresentaram hidrofobicidade e alto grau de contato com a fibra.

A hidrólise ácida como método de obtenção dos nanocristais de celulose foi satisfatória, pois para todas as amostras conseguiu-se isolar a nanocelulose. Acredita-se que para as fontes celulósicas tratadas seria necessário um melhor estudo do tempo de reação adequado, provavelmente reduzindo o mesmo visando aumentar o grau de cristalinidade.

O aspecto dos nanocristais de celulose extraídos no MET foi semelhante ao encontrado na literatura, sendo que as amostras alvejadas obtiveram o formato de agulhas que é mais característico dos NCC. As outras amostras obtiveram aspectos semelhantes as nanofibrilas de celulose.

Com exceção da amostra de nanocelulose do algodão caustificado, todas as dispersões foram estáveis (acima de 25 mV) quando analisado o potencial zeta das mesmas.

Todos os nanocristais tiveram dimensões nano, sendo os menores para as amostras obtidas dos algodões alvejados (em torno de 100 nm). A nanocelulose do algodão cru apresentou o maior tamanho ( $353,3 \pm 8,0$ ). Acredita-se que pelo fato dessa amostra possuir maior quantidade de impurezas houve maior dificuldade de acesso do ácido para realização da hidrólise. Para melhorar a dimensão do NAC seria necessário utilizar um maior tempo de reação ou realizar uma segunda hidrólise.

Todas as amostras de nanocristais apresentaram estrutura cristalina da celulose I e índices de cristalinidade altos (83-86%), sendo que a amostra com maior IC foi a isolada através do algodão cru.

De forma geral, conclui-se que os tratamentos têxteis realizados nos algodões alteraram o formato, cristalinidade, estabilidade térmica, estabilidade da suspensão, dimensão, entre outras tantas características dos nanocristais de celulose demonstradas neste trabalho. As amostras

estudadas apresentam potencial para aplicações em nanocompósitos, em especial o algodão alvejado, por apresentar menor tamanho e boa estabilidade em suspensão aliadas à alta cristalinidade e estabilidade térmica.

Para trabalhos futuros, sugere-se estudar a obtenção de nanocelulose a partir de variados tipos de resíduos celulósicos de indústrias têxteis da região do Vale do Itajaí. Outro possível estudo é a aplicação dos nanocristais obtidos como reforço em matrizes poliméricas.

## REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do setor**. Disponível em:

<<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

ABITBOL, Tiffany; KLOSER, Elisabeth; GRAY, Derek G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 20, n. 2, p. 785-794, 2013.

ABRABA. **Algodão no mundo**. Disponível em:

<<http://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/algodao-no-mundo.aspx>>  
Acesso em: 12 abr. 2018.

ABU-DANSO, Emmanuel et al. Pretreatment assisted synthesis and characterization of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers from absorbent cotton. *Biological Macromolecules*, v. 102, p. 248-257, 2017.

ANSELL, M. P.; MWAIKAMBO, L. Y. **The structure of cotton and other plant fibres**. EICHORN, S. J. et al (Editores). Handbook of textile fibre structure, vol. 2, Cambridge: Woodhead publishing, 2009.

BARROS, Luciani Paola Rocha Cruz. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

BHUSHAN, Bharat. **Introduction to nanotechnology**. BHUSHAN, Bharat (Ed.) Springer handbook of nanotechnology. Springer, 2017.

BRAUN, Birgit; DORGAN, John R.; CHANDLER, John P. Cellulosic Nanowhiskers: Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh–Gans–Debye Regime. *Biomacromolecules*, v. 9, n. 4, p. 1255-1263, 2008.

BRITISH MUSEUM. **Lycurgus cup**. Disponível em:

<<https://britishmuseum.tumblr.com/post/120689869617/the-lycurgus-cup>> Acesso em: 14 abr. 2018.

CAO, Jie et al. Water-soluble cellulose acetate from waste cotton fabrics and the aqueous processing of all-cellulose composites. **Carbohydrate polymers**, v. 149, p. 60-67, 2016.

CORREIA, Carla Almeida. **Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2015.

CHOU DHURY, A. K. Roy et al. **Pre-treatment and preparation of textile materials prior to dyeing**. CLARK, M. (Editor) Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes, vol. 1, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.

CSISZÁR, Emilia; NAGY, Sebestyén. A comparative study on cellulose nanocrystals extracted from bleached cotton and flax and used for casting films with glycerol and sorbitol plasticisers. **Carbohydrate polymers**, v. 174, p. 740-749, 2017.

DONG, Xue Min; REVOL, Jean-François; GRAY, Derek G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19-32, 1997.

ELAZZOUZI-HAFRAOUI, Samira et al. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2008.

ESPINOSA, Sandra Camarero et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223-1230, 2013.

FORTUNATI, E. et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 2, p. 1596-1605, 2012

GORDON, S. **Identifying plant fibres in textiles: the case of cotton**. HOUCK, Max M. (Editor). Identification of textile fibers. Elsevier, 2009.

HAMAD, Wadood Y. **Cellulose Nanocrystals: Properties, production and application**. Chichester: John Wiley & Sons, 2017.

KALE, Ravindra D.; BANSAL, Prabhat S.; GORADE, Vikrant G. Extraction of Microcrystalline Cellulose from Cotton Sliver and Its Comparison with Commercial Microcrystalline Cellulose. **Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 355-364, 2018.

KARIMI, Samaneh. **Thermoplastic cellulose nanocomposites**. KARGARZADEH, Hanieh et al. (Editores) Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v.1, 2017.

KARGARZADEH, Hanieh et al. **Methods for extraction of nanocellulose from various sources**. KARGARZADEH, Hanieh et al. (Editores) Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v.1, 2017.

LACAZE, Pierre Camille. **Nanotechnologies: concepts, processing and applications**. London: ISTE, 2013.

LEWIN, Menachem. **Cotton fiber chemistry and technology**. Boca Raton: CRC Press, 3<sup>a</sup> ed., 2007

LU, Ping; HSIEH, You-Lo. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate polymers*, v. 82, n. 2, p. 329-336, 2010.

NASCIMENTO, José, H. O. et al. Extraction and characterization of cellulosic nanowhisker obtained from discarded cotton fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p.1-7, 2015.

MATHER, Robert R; WARDMAN, Roger H. **The chemistry of textile fibres**. Cambridge: Royal society of chemistry, 3<sup>a</sup> ed., 2015.

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORAIS, João P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229-235, 2013.

MORANDI, Gaelle; HEATH, Lindy; THIELEMANS, Wim. Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). **Langmuir**, v. 25, n. 14, p. 8280-8286, 2009.

NI, Hong et al. Cellulose nanowhiskers: Preparation, characterization and cytotoxicity evaluation. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 22, p. 121-127, 2012.

PHANTHONG, Patchiya et al. Nanocellulose: extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, 2018.

POOLE, Charles P. Jr.; OWENS, Frank J. **Introduction to nanotechnology**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

RURAL PECUÁRIA. **Mapa Lança o primeiro leilão de algodão em pluma. Disponível em:** <<http://ruralpecuaria.com.br/noticia/mapa-lanca-o-primeiro-leilao-de-algodao-em-pluma.html>> Acesso em: 8 maio 2018.

SATYAMURTHY, Prasad et al. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 122-129, 2011.

SIQUEIRA, Gilberto; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de Celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, 2012.

TEIXEIRA, Elizângela de Moraes et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.

THAMBIRAJ, S.; SHANKARAN, D. Ravi. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 405-416, 2017.

THEIVASANTHI, T et al. Synthesis and Characterization of Cotton Fiber-based Nanocellulose. **Biological Macromolecules**, v. 109, p. 832-836, 2018.

THIELEMANS, Wim; WARBEY, Catherine R.; WALSH, Darren A. Permeable nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers. **Green Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 531-537, 2009.

WOLF, Edward L. **Nanophysics and nanotechnology: an introduction to modern concepts in nanoscience**. John Wiley & Sons, 2015.

XIONG, Rui et al. Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1189-1198, 2012.

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, 2012.