



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE
CELULOSE A PARTIR DE ALGODÃO CRU E POLPA KRAFT**

MARIA FERNANDA CARVALHO SONESSO

Florianópolis - SC

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

Maria Fernanda Carvalho Sonesso

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE
CELULOSE A PARTIR DE ALGODÃO CRU E POLPA KRAFT**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis - SC

2011

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE “WHISKERS” DE CELULOSE A PARTIR DE ALGODÃO CRU E POLPA KRAFT

Por

Maria Fernanda Carvalho Sonesso

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
orientador

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof. Dr. Hérica Aparecida Margosso

Florianópolis, 11 de julho de 2011

*À Vó Áurea e a Vó Iza (in
memorian) que partiram durante a
minha trajetória nesse mestrado e
que foram tão importantes em
minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais esta oportunidade de enriquecimento profissional e pessoal.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, e ao meu co-orientador, Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pelos conhecimentos transmitidos e oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES, cujo apoio financeiro foi fundamental para a realização deste trabalho.

À Prof^ª. Maria Luiza Otero D`Almeida e a Prof^ª. Dr^ª. Deusanilde de Jesus Silva pesquisadoras do Laboratório de Celulose e Papel do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo), pelo o apoio técnico no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do LABSIN-LABMASSA pelo companheirismo nos bons e maus momentos e agradável convívio que me proporcionaram a amizade compartilhada.

À Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis – FBET, pelo fornecimento das fibras de algodão.

À empresa Irani – Celulose, pelo fornecimento de pasta de celulose de *Pinus elliottii*.

Aos meus pais e irmão, pelo apoio, paciência e amor incondicional, além do grande esforço em me tornar uma pessoa cada vez mais vitoriosa.

Aos amigos, familiares e colegas que entenderam as minhas ausências e tentaram me ajudar sempre.

Enfim, a todos aqueles que, embora não mencionados, estiveram envolvidos e de uma forma ou de outra, contribuíram e participaram para a execução desse trabalho.

RESUMO

A substituição de produtos minerais por produtos de fontes vegetais, e o desenvolvimento de novos produtos a partir de processos mais limpos de fabricação, utilizando matérias-primas renováveis, especialmente produtos que tenham suas propriedades magnificadas pela escala de comprimento submicrométricas das partículas, gerando novas possibilidades de aplicações, são demandas de vários setores industriais. Neste contexto o foco deste trabalho foi a obtenção de partículas de celulose cristalinas, nanocristais, a partir de fibras celulósicas vegetais. A incorporação dos nanocristais em matrizes para fabricação de compósitos tem o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e estabilidade térmica dos mesmos, assim como podem ser aplicados como aditivo em indústria farmacêutica e óptica. Neste trabalho as fontes de fibras utilizadas foram o algodão cru e a polpa celulósica de *Pinus elliottii*. Estas matérias-primas foram submetidas à ação de diferentes líquidos iônicos, que são conhecidos também como “solventes verdes”: BMIMCl, EMIMCl, BMIMAc, EMIMAc, BDMIMCl e outros solventes como: DMF, NMMO e H₂SO₄, para a solubilização da parte amorfa das fibras celulósicas e liberação das regiões cristalinas em suspensão. A caracterização dos nanocristais obtidos foi feita por microscopia eletrônica de transmissão, verificando-se que os mesmos possuem uma forma circular e alongada, com a formação de aglomerados localizados. Através da análise de espalhamento dinâmico de luz foi possível observar que o tamanho médio dos nanocristais compreendeu uma faixa em torno de 20 a 770 nm de comprimento. Pelas análises de difração de raios X das amostras pode-se comprovar a natureza cristalina dos nanocristais obtidos.

Palavras chave: Nanocristais. Líquidos iônicos. Fibras celulósicas. Celulose.

ABSTRACT

The replacement of mineral products for products from plant sources, and development of new products from cleaner manufacturing processes using renewable raw materials, particularly products that have their properties magnified by submicrometric length scale of particles, creating new possibilities applications, are demands from various industrial sectors. In this context the focus of this work was to obtain crystalline cellulose particles, nanocrystals, from plant cellulosic fibers. The incorporation of nanocrystals into matrices for composites manufacturing aims to improve the mechanical properties and thermal stability of these, as well as can be applied as in pharmaceutical and optical additive. In this work the fiber sources used were raw cotton and pulp of *Pinus elliottii*. These materials were submitted to the acting of different ionic liquids, which are also known as "green solvents" BMIMCl, EMIMCl, BMIMAc, EMIMAc, BDMIMCl and other solvents such as DMF, NMMO and H₂SO₄, to solubilize the amorphous part of cellulosic fibers and release of the crystalline regions in suspension. The characterization of the nanocrystals was done by transmission electron microscopy, verifying that they have a circular shape and elongated, with the formation of localized clusters. Through the analysis of dynamic light scattering was observed that the average size of nanocrystals covered a range of around 20 to 770 nm in length. The analysis of X-ray diffraction of samples can be proved the crystalline nature of the nanocrystals obtained.

Keywords: Nanocrystals. Ionic liquids. Cellulosic fibers. Cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organização mais comum de uma fibra vegetal. (Fonte: Silva <i>et al.</i> , 2009)	32
Figura 2 - Estrutura da celulose formada pela união de moléculas de β -glicose (uma hexosana) através de ligações β -1,4-glicosídicas, seus grupos terminais redutores e não redutores. (Fonte: Klock <i>et al.</i> , 2005)	33
Figura 3 - Algodoeiro (Fonte: Embrapa, 2011).....	36
Figura 4 - Polpa Kraft de Pinus, em rolo (a) e folhas (b). (Fonte: Celulose Irani S.A.).....	37
Figura 5 - Obtenção de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM). (Fonte: Silva <i>et al.</i> , 2009).....	38
Figura 6 - Micrografia eletrônica de transmissão a partir de uma suspensão diluída e hidrolisada (a) e (b) algodão (Fonte: Samir <i>et al.</i> , 2005 e Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> , 2008 respectivamente), (c) tunicados (Fonte: Samir <i>et al.</i> , 2005).	39
Figura 7 - Líquidos iônicos τ solventes para uso à temperatura ambiente. (Fonte: Merck Chemicals Brazil)	43
Figura 8 - MEV ilustrando o efeito da dissolução sobre a fibra. Micrografias A, B, e C são referentes à MC depois de intumescida por água, (x100), (x500) e (x5000), respectivamente. Micrografias D, E, e F referem-se a MC regenerada após a dissolução em [ALBUIMCI], (x100), (x500) e (x1000), respectivamente. (Fonte: EL SEOUD <i>et al.</i> , 2009)	48
Figura 9 - Difratoograma de Raios X da MC original, e da regenerada a partir da solução de [ALIBUIMCI], respectivamente. (Fonte: EL SEOUD <i>et al.</i> , 2009).	49
Figura 10 - Fluxograma do processo de mercerização das fibras de algodão cru e polpa celulósica.	54
Figura 11 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando ácido inorgânico (H_2SO_4).	56
Figura 12 - Suspensão de nanocristais de celulose.....	57

Figura 13 - Etapa de diálise da suspensão de nanocristais de celulose.	57
Figura 14 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando solvente orgânico (DMF).	58
Figura 15 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando solvente orgânico (NMMO).	59
Figura 16 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando líquidos iônicos.	60
Figura 17 - Amostra NMMO (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando NMMO; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 nm e 0,2 μ m respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).	67
Figura 18 - Amostra NMMO (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando NMMO; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escala 50 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).	69
Figura 19 - Amostra EMIMAc (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando EMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escala 200 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).	71
Figura 20 - Amostra EMIMAc (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando EMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 20 e 50 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).	73
Figura 21 - Amostra EMIMCl (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando EMIMCl; (a) micrografia obtida por MET (escala 0,2 μ m); (b) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).	75

Figura 22 - Amostra EMIMCl (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando EMIMCl; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 50 nm e 0,2 μm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	77
Figura 23 - Amostra DMF (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando DMF; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 nm e 50 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).....	79
Figura 24 - Amostra DMF (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando DMF; (a) micrografia obtida por MET (escala 50 nm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentada no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	81
Figura 25 - Amostra BMIMCl (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando BMIMCl; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 0,2 e 0,5 μm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	83
Figura 26 - Amostra BMIMCl (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando BMIMCl; (a) micrografia obtida por MET (escala 50 nm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	85
Figura 27 - Amostra BMIMAc (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando BMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escala 100 e 20 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	87

Figura 28 - Amostra BMIMAc (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando BMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 e 20 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	89
Figura 29 - Amostra BDMIMCl (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando BDMIMCl; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 0,5 μm e 100 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	91
Figura 30 - Amostra BDMIMCl (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando BDMIMCl; (a) micrografia obtida por MET (escala 50 nm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).....	93
Figura 31 - Amostra CNW (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando H_2SO_4 ; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 e 20 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	95
Figura 32 - Amostra CNW (P) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando H_2SO_4 ; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 0,2 μm e 100 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).....	97
Figura 33 - Difratoograma do algodão cru (mf-a) e da polpa celulósica (mf-p).....	102
Figura 34 - Sobreposição de difratogramas das amostras analisadas por DRX.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de grau de polimerização da celulose em materiais fibrosos. (Fonte: Klock <i>et al.</i> , 2005).....	34
Tabela 2 - Conteúdo médio de celulose. (Fonte: Klock <i>et al.</i> , 2005)....	35
Tabela 3 - Identificação das amostras analisadas por MET e DLS.	65
Tabela 4 - Quadro de resumo dos ensaios realizados.....	98
Tabela 5 - Rendimento da extração de nanocristais de celulose nos diferentes processos utilizados neste trabalho.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
ALBUMCl	Cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio
AMIMBr	Brometo alilmetilimidazólio
BDMIMCl	Cloreto de 1-N-butil-2,3-dimetilimidazólio
BDMIMCl (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando BDMIMCl
BDMIMCl (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando BDMIMCl
BMIMAc	Acetato de 1-N-butil-3-metilimidazólio
BMIMAc (A)	nanocristais extraídos de algodão cru utilizando BMIMAc
BMIMAc (P)	nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando BMIMAc
BMIMBr	Brometo de butenilmetilimidazólio
BMIMCl	Cloreto de 1-N-butil-3-metilimidazólio
BMIMCl (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando BMIMCl
BMIMCl (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando BMIMCl
CNW (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando H ₂ SO ₄
CNW (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando H ₂ SO ₄
d	Picos de distribuição dos tamanhos
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DMF	N, N-dimetilformamida
DMF (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando DMF
DMF (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando DMF
DMSO	Dimetilsulfóxido
DP	Grau de polimerização
DRX	Difração de Raios X

DS	Desenvolvimento auto-sustentável
EMC	Departamento de Engenharia Mecânica
EMIMAc	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
EMIMAc (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando EMIMAc
EMIMAc (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando EMIMAc
EMIMCl	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
EMIMCl (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando EMIMCl
EMIMCl (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando EMIMCl
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FBET	Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LABMAT	Laboratório Interdisciplinar de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
LI	Líquido iônico
map	Massa inicial de algodão cru/ polpa celulósica
MC	Celulose Microcristalina
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mf-a	Amostra de algodão cru analisada em DRX
mfl	Massa final da lâmina seca com 1 ml de suspensão
mf-p	Amostra de polpa celulósica analisada em DRX
mil	Massa inicial da lâmina

NaOH	Hidróxido de Sódio
NMMO	N-óxido de 4-metilmorfolina
NMMO (A)	Nanocristais extraídos de algodão cru utilizando NMMO
NMMO (P)	Nanocristais extraídos de polpa celulósica utilizando NMMO
PM	Peso molecular
PROFI	Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos
USP	Universidade de São Paulo
V _s	Volume de suspensão de nanocristais obtido
WCED	Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
z	Tamanho médio dos nanocristais de celulose no eixo z

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
1.1 OBJETIVOS	29
1.1.1 Objetivo Geral	29
1.1.2 Objetivos Específicos	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 FIBRAS VEGETAIS	31
2.1.1 Celulose	32
2.1.2 Hemicelulose	35
2.1.3 Lignina	35
2.1.4 Algodão	36
2.1.5 Polpa Celulósica	36
2.2 NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	37
2.3 A QUÍMICA VERDE E OS LÍQUIDOS IÔNICOS	40
2.3.1 Dissolução e formação de celulose utilizando líquidos iônicos	46
3. MATERIAIS	51
3.1 ALGODÃO.....	51
3.2 POLPA CELULÓSICA	51
3.2.1 A matéria-prima polpa kraft de <i>Pinus elliottii</i> foi fornecida pela empresa Irani – Papel e Embalagem.	51
3.3 SOLVENTES.....	51
3.4 REAGENTES	51
3.5 MEMBRANA E PRESILHAS	51
4. MÉTODOS	53
4.1 FIBRAS DE ALGODÃO CRU	53
4.1.1 Limpeza e extração de ceras e gorduras	53

4.2 MERCERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE ALGODÃO CRU E POLPA CELULÓSICA.....	53
4.3 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO ÁCIDO INORGÂNICO (H ₂ SO ₄).....	54
4.4 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO SOLVENTE ORGÂNICO (DMF)	57
4.5 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO SOLVENTE ORGÂNICO (NMMO)	58
4.6 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS	59
4.7 CÁLCULO DE RENDIMENTO.....	61
4.8 LIOFILIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS	61
4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS.....	61
4.9.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	61
4.9.2 Difração de Raios X.....	62
4.9.3 DLS	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS).....	65
5.1.1 Amostra NMMO (A).....	66
5.1.2 Amostra NMMO (P).....	68
5.1.3 Amostra EMIMAc (A)	70
5.1.4 Amostra EMIMAc (P).....	72
5.1.5 Amostra EMIMCl (A).....	74
5.1.6 Amostra EMIMCl (P)	76
5.1.7 Amostra DMF (A)	78
5.1.8 Amostra DMF (P).....	80
5.1.9 Amostra BMIMCl (A).....	82
5.1.10 Amostra BMIMCl (P)	84
5.1.11 Amostra BMIMAc (A)	86
5.1.12 Amostra BMIMAc (P).....	88
5.1.13 Amostra BDMIMCl (A)	90
5.1.14 Amostra BDMIMCl (P)	92

5.1.15 Amostra CNW (A)	94
5.1.16 Amostra CNW (P)	96
5.2 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS	99
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	101
6. CONCLUSÃO	105
6.1 SUGESTÕES FUTURAS.....	105
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1. INTRODUÇÃO

Devido à grande preocupação ambiental global, a busca por materiais que sejam renováveis e por processos sustentáveis, está sendo cada vez maior. Novos materiais estão sendo desenvolvidos a partir de fontes naturais, e por ser a celulose o mais abundante dos polímeros naturais também é um dos mais utilizados. Com o advento da nanotecnologia, o interesse pelo isolamento da celulose, predominantemente cristalina, deu origem ao interesse pela nanocelulose ou ainda nanocristais de celulose, a qual alia as principais propriedades da fibra vegetal (celulose) ao uso de fibras na escala nanométrica (SOUZA, 2010). Mediante esse contexto os nanocristais têm o potencial de aplicações nas áreas de materiais compósitos como reforço, bem como nas indústrias farmacêutica e óptica como aditivos (LI *et al.*, 2009).

As fibras celulósicas naturais são compostas de fases cristalinas e amorfas, que são intercaladas ao longo da fibra. Os nanocristais de celulose são obtidos pela dissolução da fase amorfa das fibras naturais, sob condições onde a fase cristalina é preservada e, desta forma, liberada em suspensões bastante estáveis. As nanopartículas de celulose em suspensão podem ser separadas por processos de concentração por diálise e centrifugação.

Os solventes tradicionais das fibras de celulose, ácidos orgânicos, são bastante agressivos, podendo degradar a celulose, além de causarem um grande impacto ambiental. Novas rotas, utilizando solventes iônicos, surgiram visando a utilização desta nova geração de compostos químicos, com maior especificidade na dissolução de celulose amorfa, permitindo ainda a regeneração e reutilização do solvente no processo, minimizando o impacto ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa celulósica de *Pinus elliottii*, utilizando solventes orgânicos, ácido inorgânico e líquidos iônicos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são relacionados a seguir:

- Seleção de fibras de algodão e fibras de polpa de *Pinus elliotti* para constituir o banco de amostras;

- Seleção e definição de metodologias para a obtenção dos nanocristais de celulose a partir de solventes orgânicos, ácido inorgânico e líquidos iônicos, com base na análise da literatura e contatos com grupos de pesquisas que estão introduzindo esta linha de pesquisa no Brasil;

- Caracterização dos nanocristais de celulose obtidos através da realização de análises morfológicas, com o intuito de visualizar a forma e o tamanho dos nanocristais, além de sua cristalinidade, comparando os resultados obtidos nos diferentes tipos de soluções.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão da literatura, abordando alguns aspectos fundamentais sobre a celulose e suas características quando modificada, uma breve citação sobre o tema “química verde” e alguns líquidos iônicos mais utilizados atualmente no mercado.

2.1 FIBRAS VEGETAIS

Em razão da enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, deve ser dado destaque à utilização de fibras naturais de origem vegetal por se tratarem de uma fonte de recurso renovável. Estas são produzidas em praticamente todos os países e usualmente são designadas por materiais lignocelulósicos. Algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos gerados, principalmente, pela agroindústria. Segundo estimativa da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação), do total de fibras produzidas ao redor do mundo, cerca de 25 milhões de toneladas é de origem vegetal, tendo como principal destaque o algodão (DOS SANTOS, 2009).

A produção de biomassa através das reações de fotossíntese leva à formação de alguns componentes principais, tais como a celulose e a hemicelulose, os quais consistem de vários carboidratos polimerizados. As fibras vegetais podem ser consideradas como compostos de fibrilas de celulose ligadas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, como se pode observar na Figura 1, cujas funções são agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade.

Além destes principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina) são encontrados também compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros.

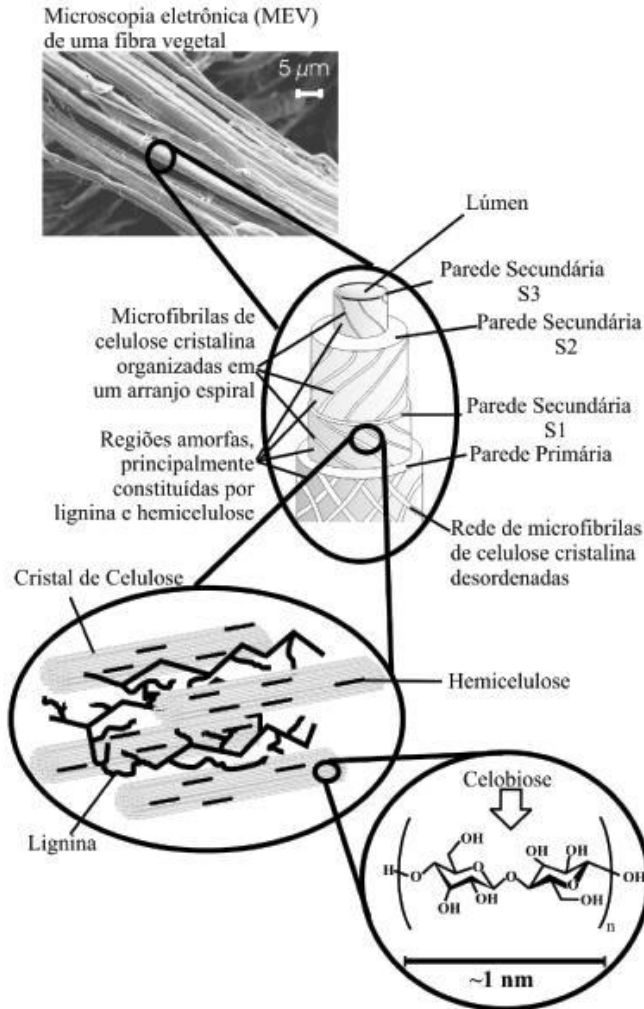


Figura 1 - Organização mais comum de uma fibra vegetal. (Fonte: Silva *et al.*, 2009)

2.1.1 Celulose

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. É um polímero de cadeia longa de peso molecular variável, com fórmula empírica

$(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n = 200$ (tipicamente 300 a 700, podendo passar de 7000). A unidade repetitiva da celulose é composta pela união de duas moléculas de glicose através de ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, tem uma estrutura linear ou fibrosa na qual contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular, como pode ser visto na Figura 2. (SILVA *et al.*, 2009)

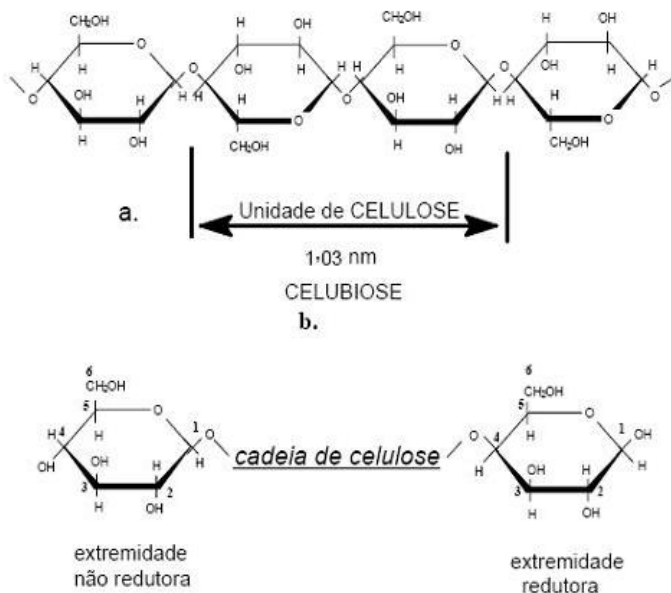


Figura 2 - Estrutura da celulose formada pela união de moléculas de β -glicose (uma hexosana) através de ligações β -1,4-glicosídicas, seus grupos terminais redutores e não redutores. (Fonte: Klock *et al.*, 2005)

Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. As zonas cristalinas se alternam com zonas amorfas e apesar da natureza higroscópica das moléculas individuais de celulose, a absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina.

A cristalinidade da celulose influencia a sua reatividade, ao controlar o acesso de compostos químicos ou enzimas aos grupos

funcionais e às ligações químicas nas regiões cristalinas. O grau de cristalinidade da celulose (proporção entre a massa de domínios cristalinos e a massa total da celulose) e as dimensões típicas são dependentes de sua origem, embora o mecanismo biossintético seja o mesmo em todos os organismos (LIMA e BORSALI, 2004). A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40%.

Os grupos hidroxila são os grupos mais abundantes na molécula de celulose, seguidos pelas ligações acetal que formam o anel das piranoses. A hidrólise e a oxidação são os processos químicos degradativos mais importantes. A hidrólise ataca as ligações éster e acetal, o que pode acontecer em meio ácido ou alcalino, sendo a celulose mais susceptível ao ataque ácido.

Tabela 1 - Exemplos de grau de polimerização da celulose em materiais fibrosos. (Fonte: Klock *et al.*, 2005)

Tipo de Celulose	Grau de Polimerização
Celulose Nativa (Celulose I)	3500...12000
Linter de Algodão Purificado	1000...3000
Polpas de Madeiras Comerciais	600...1500
Celulose Regenerada (Celulose II)	200...600

Com relação ao grau de polimerização (DP), este se refere ao número de vezes que a estrutura anelar é repetida. A estrutura anelar que se repete é a que define o polímero. Quanto maior DP, maior o peso molecular e consequentemente maior a viscosidade. A celulose é um homopolissacarídeo com um grau de polimerização de cerca de 10.000 (PM 20.000 a 40.000 g/mol). Na Tabela 1 é possível observar a correlação entre o grau de polimerização com o tipo de celulose em materiais fibrosos.

A celulose constitui o principal material de sustentação das plantas terrestres, possuindo também importância industrial, servindo de matéria-prima para indústrias têxtil e de papel, dentre inúmeras outras. Fibras longas de celulose podem ser extraídas de certas plantas com tratamento de purificação relativamente simples, sendo o algodão a principal entre estas fibras. O linho, cânhamo, juta, sisal, rami são outras fibras de origem celulósica de importância industrial. A Tabela 2 mostra

a variação da quantidade de celulose com relação ao tipo de fonte de onde a mesma é extraída.

Na indústria química a celulose (polpa ou algodão) costuma ser dissolvida e posteriormente precipitada na forma desejada. Fabricada a partir da celulose, a fibra celulósica é constituída por celulose regenerada ou por um derivado da celulose.

Tabela 2 - Conteúdo médio de celulose. (Fonte: Klock *et al.*, 2005)

Planta	Celulose (%)
Algodão	95 - 99
Rami	80 - 90
Bambo	40 - 50
Madeira	40 - 50
Casca de Árvores	20 - 30
Musgos	25 - 30
Bactérias	20 - 30

2.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos, constituídos de açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (CARVALHO *et al.*, 2009).

Podem ser lineares ou ramificados, são amorfos e possuem peso molecular relativamente baixo, o que facilita a absorção de água contribuindo para intumescimento e flexibilidade das fibras (KLOCK *et al.*, 2005). As hemiceluloses encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose dando elasticidade e impedindo o contato das mesmas.

2.1.3 Lignina

As moléculas de lignina são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Trata-se de uma substância amorfa que durante o desenvolvimento das células é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares. (KLOCK *et al.*, 2005)

2.1.4 Algodão

O algodão é uma fibra branca ou esbranquiçada obtida dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium hirsutum L.* e é considerado a mais importante das fibras têxteis. Normalmente é constituída em cerca de 90 a 93 % de celulose, sendo a maior parte restante constituída por ceras, gorduras ou minerais, etc.

Planta da família Malvaceae, o algodoeiro, representado pela Figura 3, é cultivado no Brasil em três macroregiões, a Norte–Nordeste (Tocantins, Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas e Bahia), a Centro–Oeste (Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás) e a Sul–Sudeste (São Paulo, Paraná e Minas Gerais). Em todas elas encontram-se diferentes sistemas de produção, desde agricultura familiar, até culturas empresariais, de alto nível tecnológico (FUZATTO *et al.*, 2006).



Figura 3 - Algodoeiro (Fonte: Embrapa, 2011)

2.1.5 Polpa Celulósica

A polpa de celulose, apresentada na Figura 4, é obtida industrialmente a partir da madeira de árvores como o pinho e o eucalipto, e em menor proporção de plantas herbáceas com grande

quantidade de celulose no talo, como a cana-de-açúcar, diversas gramíneas e juncos.

A polpa de celulose é usada principalmente para fabricação de papel e papelão. A matéria-prima (troncos ou talos herbáceos) deve ser limpa e descascada e depois submetida à trituração mecânica em máquinas de lâminas múltiplas. O material triturado pode sofrer diferentes tratamentos para separar a lignina — substância que une as fibras da celulose. Pode ser batida com água quente (processo mecânico), ou tratada com soda cáustica a quente (processo soda), ou com bissulfito de cálcio (processo ácido), ou com sulfeto de sódio (processo Kraft). Posteriormente, o produto é lavado, depurado e embranquecido. Conforme o tipo de árvore, obtém-se a celulose de fibra curta ou de fibra longa. Essa característica torna o papel resultante mais absorvente ou mais resistente, respectivamente (CELULOSE IRANI S.A.).



Figura 4 - Polpa Kraft de Pinus, em rolo (a) e folhas (b). (Fonte: Celulose Irani S.A.)

2.2 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os domínios cristalinos das fibras celulósicas, os quais podem ser isolados através da hidrólise ácida, são conhecidos como nanocristais de celulose e reportados também na literatura como nanofibras, cristalitos ou cristais de celulose. Isso se deve às suas características físicas de rigidez, de espessura fina e de comprimento alongado (HUBBE *et al.*, 2008).

Milewski (1994) (apud Samir *et al.*, 2005) reporta que os nanocristais de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza. Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

Como discutido anteriormente, as fibrilas de celulose não possuem superfície regular, porque são constituídas por regiões cristalinas e amorfas. As cadeias de celulose presentes nas regiões amorfas são orientadas aleatoriamente levando a uma menor densidade nestas regiões não cristalinas. Consequentemente estas regiões são mais suscetíveis ao ataque do ácido.

A Figura 5 mostra a obtenção dos nanocristais de celulose através da hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose.

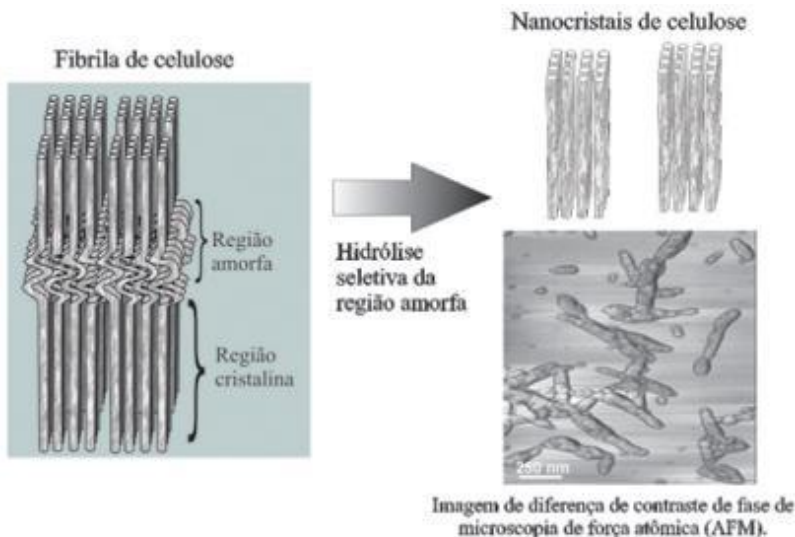


Figura 5 - Obtenção de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM). (Fonte: Silva *et al.*, 2009)

Os íons hidrônio penetram nas cadeias de celulose, nas regiões amorfas, promovendo a quebra das ligações glicosídicas e liberando os cristais, os quais podem crescer em tamanho devido à grande liberdade de movimento. Isto explica por que os cristalitos são maiores em dimensão do que as microfibrilas originais. A clivagem hidrolítica ácida depende fundamentalmente da espécie e concentração do ácido, tempo e temperatura da reação de hidrólise.

As dimensões dos nanocristais de celulose obtidos após hidrólise são principalmente dependentes da porcentagem de regiões amorfas que variam para cada organismo e, portanto, sobre a origem da celulose. Após a hidrólise ácida, o grau de polimerização pode ser facilmente determinado.

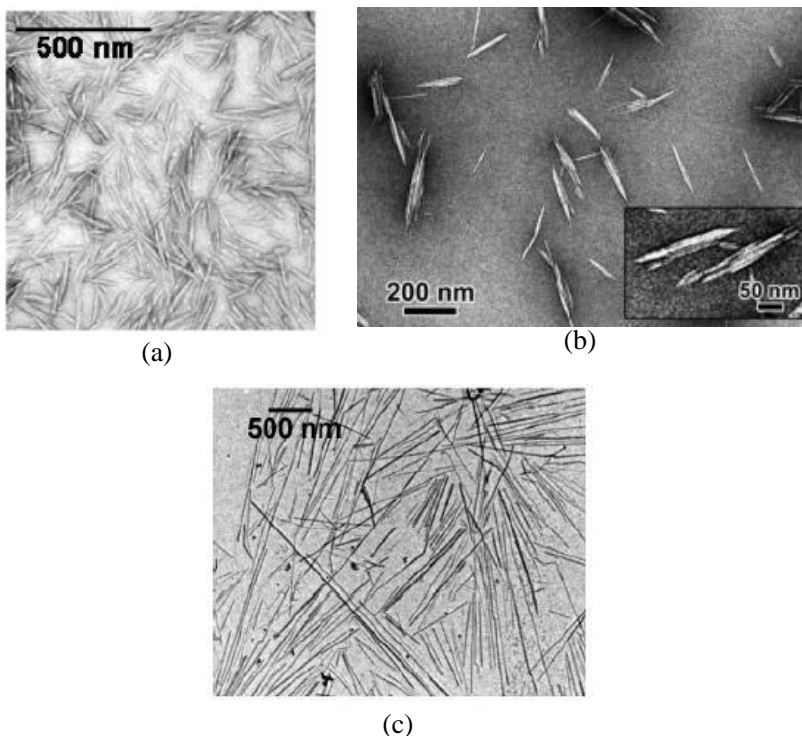


Figura 6 - Micrografia eletrônica de transmissão a partir de uma suspensão diluída e hidrolisada (a) e (b) algodão (Fonte: Samir *et al.*, 2005 e Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008 respectivamente), (c) tunicados (Fonte: Samir *et al.*, 2005).

Com base no DP residual, é possível estimar o comprimento médio dos nanocristais. Para nanocristais da celulose da madeira este valor é de cerca de 180-200 nm, para os do algodão é aproximadamente 100-120 nm e, acima de 1000 nm para tunicados, como mostrado na Figura 6. Independentemente da sua origem, todos os microcristais de celulose tem uma grande distribuição no comprimento decorrentes, provavelmente, do percentual variável de regiões não-cristalinas, a estrutura das cadeias de celulose, as condições de hidrólise ácida e a falta de não-seletividade da reação de hidrólise (LIMA e BORSALI, 2004).

O método mais utilizado para obtenção de nanocristais tem sido a hidrólise ácida, com ácidos fortes como o sulfúrico e o clorídrico. Para isto algumas etapas devem ser seguidas, sendo inicialmente realizado um pré-tratamento da fibra vegetal através do branqueamento ou mercerização desta, para que ocorra o inchamento das fibras facilitando o ataque do ácido, que é a próxima etapa, seguindo-se pela centrifugação, diálise, podendo chegar à filtração da suspensão obtida (SILVA *et al.*, 2009).

2.3 A QUÍMICA VERDE E OS LÍQUIDOS IÔNICOS

O desenvolvimento auto-sustentável pode ser definido como o progresso industrial que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem as suas próprias necessidades (WCED, 1987). Uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto ambiental causado por atividades industriais que geram algum tipo de resíduo é o tratamento adequado do mesmo – a remediação, que, embora apresente baixa vantagem ambiental se comparada com técnicas de redução na fonte, tem colaborado bastante para diminuir a velocidade de contaminação do ambiente por muitas atividades industriais.

A busca de alternativas que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção (“end of pipe”) vem sendo chamado de “green chemistry”, ou química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou ainda, química auto-sustentável (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Os 12 tópicos principais da química verde são (LENARDÃO *et al.*, 2003):

- i. **Prevenção.** Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração;
- ii. **Economia de Átomos.** Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final;
- iii. **Síntese de Produtos Menos Perigosos.** Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
- iv. **Desenho de Produtos Seguros.** Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos;
- v. **Solventes e Auxiliares mais Seguros.** O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas;
- vi. **Busca pela Eficiência de Energia.** A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes;
- vii. **Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima.** Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis;
- viii. **Evitar a Formação de Derivados.** A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos;
- ix. **Catálise.** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos;
- x. **Desenho para a Degradação.** Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente;

- xi. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.** Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas;
- xii. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.** As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Neste contexto os líquidos iônicos são uma alternativa de baixo impacto ambiental, se comparados aos solventes convencionais utilizados em processos químicos industriais.

De acordo com Seoud *et al.* (2008), o uso de líquidos iônicos como solventes tem gerado crescente número de publicações e patentes desde o início da década, graças ao potencial para aplicações dentro do conceito de “química verde”, um conjunto de diretrizes voltado à redução do impacto ambiental dos processos químicos. Uma das potenciais aplicações dos líquidos iônicos no campo de polímeros naturais é a dissolução de celuloses extraídas de fontes diversas - inclusive o bagaço de cana-de-açúcar para a produção posterior de derivados, o que pode dar ao resíduo uma destinação nobre. O estudo indica que, quanto menos lipofílico é um líquido iônico, mais eficiente é seu desempenho em determinadas aplicações, como por exemplo, na dissolução da celulose.

Os líquidos iônicos, LIs, são compostos unicamente de íons. De especial interesse são aqueles em que pelo menos um íon (cátion) é orgânico e cujos pontos de fusão são inferiores ou não muito acima da temperatura ambiente. Os LIs são designados como solventes "verdes", porque eles têm a pressão de vapor extremamente baixa, não são inflamáveis, e termicamente e quimicamente estáveis, o que permite a reciclagem do solvente no processo.

Os líquidos iônicos possuem uma série incomum de propriedades físicas e químicas que são determinadas pela combinação de cátions e ânions. Possuem uma ampla variação de temperatura, boa dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e de biomassa e miscibilidade variável em água e solventes inorgânicos. Abaixo seguem alguns exemplos de líquidos iônicos.

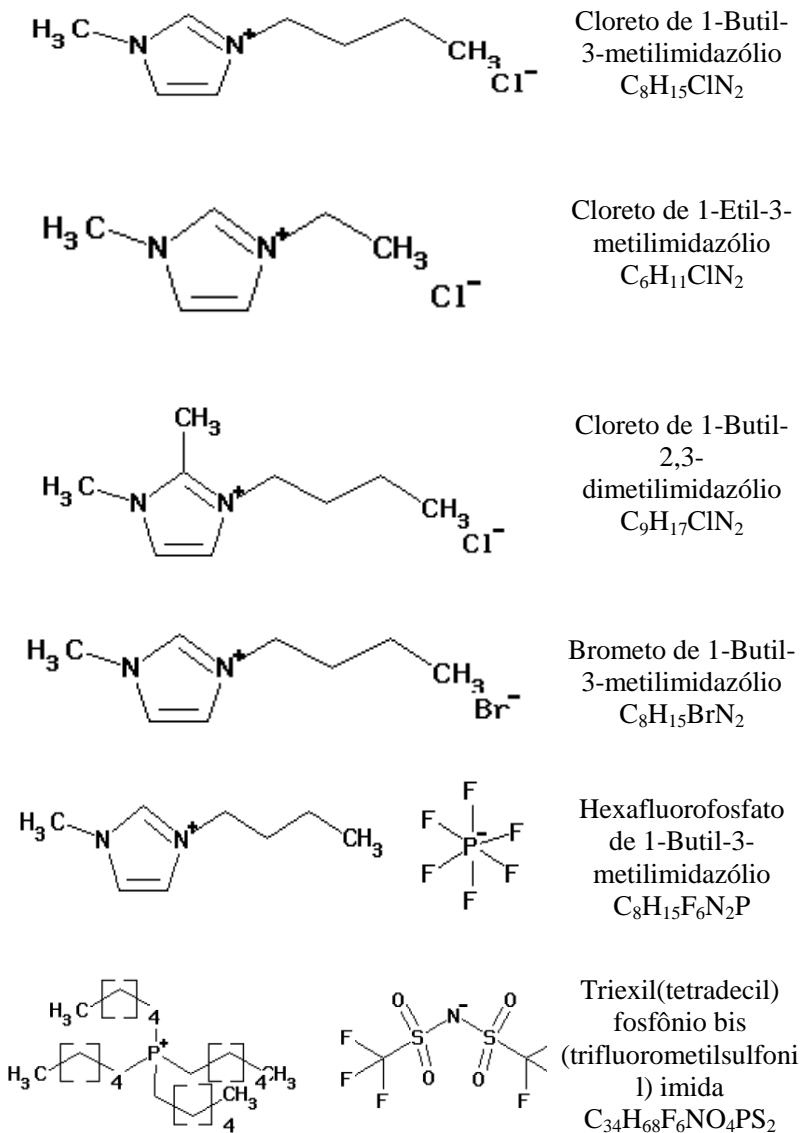


Figura 7 - Líquidos iônicos ⁺ solventes para uso à temperatura ambiente.
(Fonte: Merck Chemicals Brazil)

A seguir são apresentadas as principais características dos LIs, considerando sua classificação química (MERCK CHEMICALS BRAZIL):

Cátions

Imidazólios mono-, di- e trissubstituídos

- Sistemas padrão de cátions;
- Elevadas taxas de transferência de prótons em imidazóis monossubstituídos;
- Cátion 1-etil-3-metilimidazólio confere viscosidades mais baixas;
- Imidazóis trissubstituídos apresentam maior estabilidade às bases.

Piridínios substituídos

- Apresentam viscosidades similares aos imidazóis;
- Geralmente mais estáveis que os imidazóis.

Pirrolidinas Substituídas

- Sistema de cátion heterocíclico completamente saturado com elevada estabilidade às bases, alta estabilidade eletroquímica e baixa viscosidade.

Amônios tetra-alquilas

- O cátion padrão, muitas vezes com elevados ponto de fusão e viscosidade, com maior estabilidade eletroquímica, quando comparado às pirrolidinas substituídas.

Guanidinas, Urônios e Tiourônios

- Nova classe de cátions com potencial aplicação em bioquímica.

Cátions Funcionalizados

- Cátions especialmente concebidos para a aplicação bioquímica, reações catalisadas por ácido e polaridade modulada.

Fosfônios

- Classe especial de cátions com alta estabilidade térmica e carência de prótons ácidos,
- Estável sob condições básicas e menos denso que a água.

Ânions

Cloretos, Brometos e Iodetos

- Matérias-primas para a maioria dos líquidos iônicos;
- Iodetos são fontes para aplicação de células solares orgânicas;
- Líquidos iônicos de alto índice refratométrico.

Tetrafluoroboratos e Hexafluorofosfatos

- Os sistemas de ânion padrão mais investigados.

Bis(trifluorometilsulfonil)imidazidas

- Uma opção para obter líquidos iônicos hidrofóbicos e eletroquimicamente estáveis com baixa viscosidade.

Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfatos (FAP)

- Exclusivo sistema aniônico aperfeiçoado para sistemas hidroliticamente estáveis, altamente hidrofóbicos e eletroquimicamente estáveis;
- Em função da alta quantidade de flúor, eles apresentam aumento da solubilidade em gás.

Trifluorometanossulfonados e Trifluoroacetatos

- Ânions perfluorinados padrão com propriedades de baixa viscosidade.

Tiocianatos

- Sistema aniônico de baixa viscosidade para aplicação em células solares orgânicas com altos valores de condutividade reportados.

Organoboratos e p-toluenossulfonatos

- Ânions especialmente desenvolvidos para aumento do desempenho eletroquímico.

Alquilsulfatos e hidrogenossulfatos

- Ânions-padrão não-halogenados;
- Hidrogenossulfatos são ânions anfipróticos cataliticamente ativos.

2.3.1 Dissolução e formação de celulose utilizando líquidos iônicos

Celulose é dissolvida em um líquido iônico sem derivação, e é regenerada em uma variedade de formas estruturais sem requerer o uso de solventes orgânicos ou nocivos. A solubilidade da celulose e as propriedades da solução podem ser controladas pela seleção dos constituintes líquidos iônicos, com cátions pequenos e ânions pseudo-haleta ou haleta favorecendo a solução.

A gama de reações em líquidos iônicos amplia as possibilidades de uso destes solventes, posto que, as propriedades e o comportamento dos líquidos iônicos podem ser ajustados de acordo com um tipo de reação individual, podendo ser descritos como solventes construtores. A escolha do líquido iônico correto pode levar a um alto rendimento de produto, e uma quantidade reduzida de resíduos. Muitas vezes, o líquido iônico pode ser reciclado, e isso leva a uma redução dos custos do processo.

Deve-se ressaltar que as reações em líquidos iônicos não são difíceis de executar e, geralmente, não requerem equipamentos ou metodologias especiais. As reações são muitas vezes mais rápidas e de fácil realização do que em solventes orgânicos convencionais (SEDDON e EARLE, 2000).

Michels e Kosan (2005) baseando-se em 5 sistemas industriais relevantes, consistindo de celulose ou de seus derivados (orgânico ou inorgânico), em sistemas mono ou multicomponentes, com solventes aquosos ou anidro, discutiu a transformação de celulose I em II, as estruturas de precipitação e os possíveis estados de dissolução. Foi dada atenção especial à dissolução e formação de fibras Lyocell em líquidos iônicos. Foi realizado também um estudo de uma solução de celulose em líquidos iônicos, utilizando o 1-butil-3-cloreto metilimidazólio.

O processo de dissolução é semelhante à dissolução da celulose em hidratos de óxido de amina, mas com a diferença que o BMIMCl tem sua atividade na ausência completa de água. A solução é fortemente higroscópica e com a adição de água a celulose é precipitada espontaneamente. Além disso, foi possível verificar que as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose são alongadas através do BMIMCl. Isto leva a uma maior flexibilidade, menor viscosidade e maior conformabilidade, sem a perda completa das características originais da estrutura (MICHELS e KOSAN, 2005).

Segundo El Seoud *et al.* (2007), do ponto de vista da aplicação, a baixa pressão de vapor, alta polaridade e alta estabilidade química e térmica dos LIs permitem que as reações sejam realizadas com

segurança em altas temperaturas. Seu poder de dissolver grandes concentrações de biopolímeros de açúcares e carboidratos resultou em um crescimento acentuado na pesquisa onde são empregados os solventes, às vezes com um efeito catalítico. A estrutura molecular e síntese dos LIs mais utilizadas na química de carboidratos são discutidos com ênfase principalmente nos cátions imidazólio e piridínio.

No trabalho desenvolvido por Kosan *et al.* (2008), uma pasta a partir de polpa de celulose em líquido iônico foi preparada removendo a água em temperatura elevada, sob vácuo e com altas taxas de cisalhamento. Como líquidos iônicos, foram investigados o cloreto de 1-N-butil-3-metilimidazólio, o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, o cloreto de 1-N-butil-2,3-dimetilimidazólio, o acetato de 1-N-butil-3-metilimidazólio e o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio. A solução de celulose em líquidos iônicos foi caracterizada por meio de microscopia de luz, reometria placa-cone e análise de partículas. Além disso, estes resultados foram comparados com as soluções de celulose NMMO e água.

Finalmente a pasta de celulose foi alimentada em processo de fiação molhada para a fabricação de fibras de celulose. As soluções testadas apresentaram uma boa fiação em processo de fiação molhada e forneceram fibras com propriedades têxteis e toque adequados. A partir da mesma pasta, soluções de celulose em LIs com ânion cloreto levam à obtenção de fibras com maior tenacidade e menores valores de alongamento dos fios, comparativamente às fibras obtidas com LIs com ânion acetato. Soluções de celulose em líquidos iônicos com ânions acetato e cloreto podem ter diferenças significativas no estado das soluções.

Cuissinat *et al.* (2008) investigaram se o inchaço e os mecanismos de dissolução de fibras de celulose encontradas para os solventes aquosos são válidos para solventes não aquosos. Três diferentes líquidos iônicos foram usados e o inchaço e mecanismos de dissolução foram investigados através dos métodos ópticos. Fibras de celulose (algodão e fibras de madeira) nativa e submetidas ao tratamento enzimático foram mergulhadas em três líquidos iônicos: Cloreto de 1-N-butil-3-metilimidazólio (BMIMCl) adicionado de DMSO, brometo alilmetilimidazólio (AMIMBr) e brometo de butenilmetilimidazólio (BMIMBr). O BMIMCl é um ótimo solvente para celulose, mas quando adicionado de DMSO mostrou uma diminuição na capacidade de inchaço e dissolução da celulose. O AMIMBr e o BMIMBr mostraram uma expansão homogênea, mas não a dissolução da celulose.

O inchaço e os mecanismos de dissolução da celulose em líquidos iônicos são semelhantes aos observados em solventes aquosos, o que leva a crer que não estão ligados à natureza dos solventes, mas são totalmente controlados pelas organizações físicas e químicas das fibras de celulose. O algodão e fibras de madeira, tratadas ou não enzimaticamente, se comportaram da mesma maneira em líquidos iônicos e em solventes aquosos.

Dando continuidade a aplicação de líquido iônico na dissolução de celulose, em outro estudo El Seoud *et al.* (2009) empregaram um LI ainda não estudado na funcionalização de celulose, cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio (ALBUIMCl), para dissolução da celulose microcristalina (MC). As propriedades físico-químicas da celulose nativa e regenerada desta solução foram determinadas. Através do MEV, representado pela Figura 8, observou-se que a textura das amostras regeneradas foram claramente alteradas, isto é, as partículas individuais e a superfície rugosa observadas em B e C, respectivamente sofreram uma clara modificação. Observou-se após a regeneração um aglomerado de aspecto liso, vide parte E e F, respectivamente. Esta mudança, no entanto, não é apenas morfológica, visto que o índice de cristalinidade decresce, como ilustrado na Figura 9.

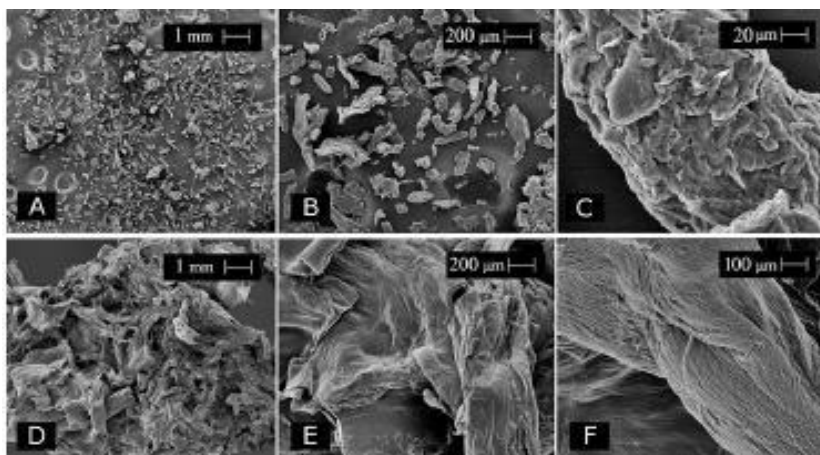


Figura 8 - MEV ilustrando o efeito da dissolução sobre a fibra. Micrografias A, B, e C são referentes à MC depois de intumescida por água, (x100), (x500) e (x5000), respectivamente. Micrografias D, E, e F referem-se a MC regenerada após a dissolução em [ALBUIMCl], (x100), (x500) e (x1000), respectivamente. (Fonte: EL SEOUD *et al.*, 2009)

Como conclusão deste trabalho pode ser dito que o LI empregado mostrou-se um eficiente solvente na dissolução da celulose. A dissolução da MC no (ALBUMCl) não resulta na degradação do biopolímero, embora se observa uma diminuição no índice de cristalinidade, uma mudança na morfologia, sem um decréscimo da área superficial.

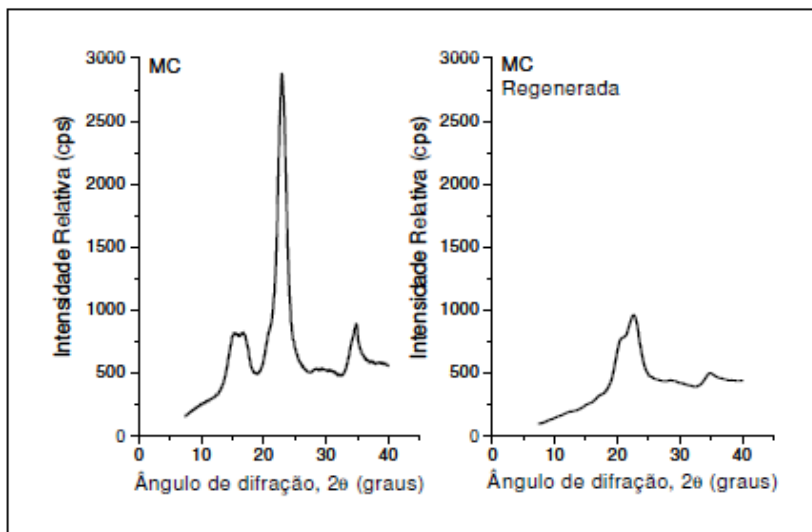


Figura 9 - Difratoograma de Raios X da MC original, e da regenerada a partir da solução de [ALBUMCl], respectivamente. (Fonte: EL SEOUD *et al.*, 2009).

3. MATERIAIS

3.1 ALGODÃO

A matéria-prima algodão cru foi fornecida pela Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis – FBET.

3.2 POLPA CELULÓSICA

3.2.1 A matéria-prima polpa kraft de *Pinus elliottii* foi fornecida pela empresa Irani – Papel e Embalagem.

3.3 SOLVENTES

Como solventes orgânicos foram utilizados o N- óxido de 4-metilmorfolina 97% e N, N-dimetilformamida 99%, ambos da marca Sigma-Aldrich. Com relação aos líquidos iônicos, foram utilizados: Cloreto de 1-N-butil-3-metilimidazólio (BMIMCl); Cloreto 1-etil-3-metilimidazólio (EMIMCl); Acetato de 1-N-butil-3-metilimidazólio (BMIMAc), Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio 98% (EMIMAc); Cloreto de 1-N-butil-2,3-dimetilimidazólio (BDMIMCl) todos também da Sigma-Aldrich. No processo de extração de ceras e gorduras foi utilizado o hexano P.A, marca Nuclear.

3.4 REAGENTES

O ácido forte utilizado foi o ácido sulfúrico P.A, marca Quimis e para o processo de mercerização foi utilizado o hidróxido de sódio P.A, marca CRQ.

3.5 MEMBRANA E PRESILHAS

Para a etapa de diálise foi utilizada a membrana SERVAPOR® dialysis tubing MWCO 12000- 14000 com as seguintes características: diâmetro: 21 mm; volume de preenchimento 3,4 ml/cm; espessura seca: 25 µm, da marca Serva. Para o perfeito fechamento das extremidades da membrana foram utilizadas presilhas SPEC-132736, de 35 mm de comprimento, da marca Spectrum Laboratories, Inc.

4. MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as principais metodologias empregadas no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais realizados. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), sendo também utilizados alguns equipamentos dos laboratórios de Controle de Processos (LCP) e de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) – integrantes do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Também foi utilizada a infra-estrutura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e do Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), da Universidade Federal de Santa Catarina

4.1 FIBRAS DE ALGODÃO CRU

4.1.1 Limpeza e extração de ceras e gorduras

O algodão cru foi previamente penteado para retirada de sujeiras e cascas residuais. Em seguida a esta limpeza, foi realizada a extração de ceras e gorduras utilizando a extração contínua por meio de solvente orgânico em extrator Soxhlet, utilizado como solvente o hexano.

O algodão foi colocado na câmara do extrator, envolvido por papel filtro. O solvente, acondicionado no balão, foi aquecido e os vapores condensados na câmara do extrator caíram sobre o material a extrair. Quando o nível do destilado na câmara de extração atingiu o nível do sifão, a solução retornou ao balão, completando-se um ciclo. Este processo durou em torno de 4 horas, totalizando 20 ciclos, para completa extração de ceras e gorduras.

4.2 MERCERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE ALGODÃO CRU E POLPA CELULÓSICA

A etapa de mercerização das matérias-primas consistiu em adicionar uma quantidade de 3 g de algodão cru ou polpa celulósica, em um volume de 200 ml de NaOH (5%) para que houvesse a individualização das fibras e inchamento das mesmas para um posterior ataque uniforme do ácido sulfúrico. Esta mistura foi mantida sob

agitação mecânica a 80 °C por um período de 30 minutos, sendo posteriormente adicionados 200 ml de água destilada e mantida novamente a agitação mecânica por mais 30 minutos. Em seguida esta mistura foi filtrada a vácuo e as fibras lavadas com mais água destilada, utilizando um volume de aproximadamente 500 ml, até atingir o valor do pH da água de lavagem de valor 7,0.

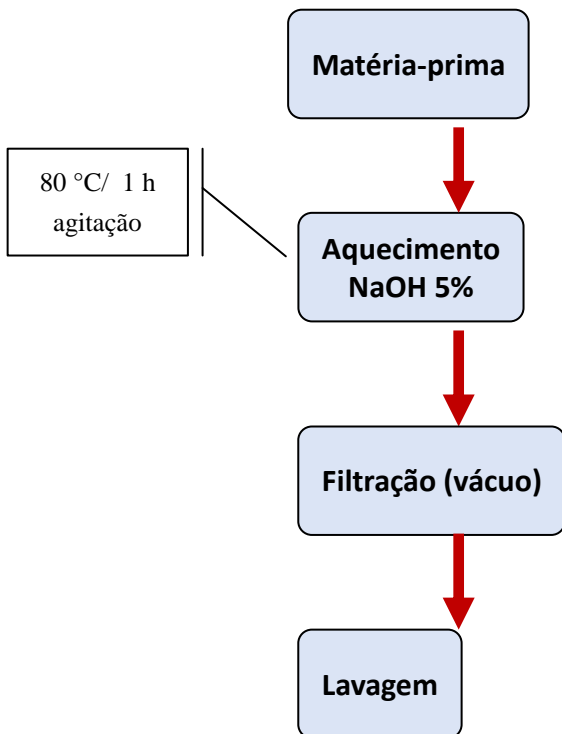


Figura 10 - Fluxograma do processo de mercerização das fibras de algodão cru e polpa celulósica.

4.3 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO ÁCIDO INORGÂNICO (H₂SO₄)

Como base para os experimentos com nanocristais, foi utilizada a metodologia difundida por Siqueira *et al.* (2010).

Após a mercerização das matérias-primas foi preparado um banho maria a 55 °C para a polpa celulósica, segundo Elazzouzi-

Hafraoui *et al.* (2008) e a 63 °C para o algodão cru, segundo Jean *et al.*, 2008. Para a etapa de hidrólise foram adicionados 100 ml de H₂SO₄ (65%), o qual foi previamente aquecido no banho maria para acelerar o processo, em 3 g de algodão cru ou polpa celulósica mercerizada. Durante o período de 75 minutos a amostra foi mantida em banho maria sob agitação mecânica.

Concluída a etapa de hidrólise, foi realizada a filtração utilizando filtro sinterizado em um balão kitassato contendo alguns cubos de gelo feito de água destilada, para cessar a reação de hidrólise. Após a filtração as fibras hidrolisadas também foram lavadas com um pouco de água destilada. A solução filtrada apresentava uma coloração levemente amarelada, sendo armazenada em frasco âmbar e deixada em descanso para que pudesse ocorrer a decantação.

Após decantação de 1 hora, foi retirado o sobrenadante, com o auxílio de uma pipeta, e adicionado em torno de 400 ml de água destilada, agitado manualmente esta mistura e colocado para decantar novamente, por um período em torno de 1 hora. Esta operação deve ser repetida até que o sobrenadante fique claro. A amostra de sobrenadante também foi armazenada em outro frasco âmbar para que a etapa seguinte, da centrifugação, pudesse ser aplicada também neste material e a verificação da presença de nanocristais notada.

Na etapa de centrifugação foi utilizada a centrífuga marca Jouan B4i Compact Centrifuge. Utilizou-se uma velocidade de 12.000 rpm por 15 min. A cada intervalo de centrifugação o sobrenadante deve ser descartado e o residual adicionado de água destilada.

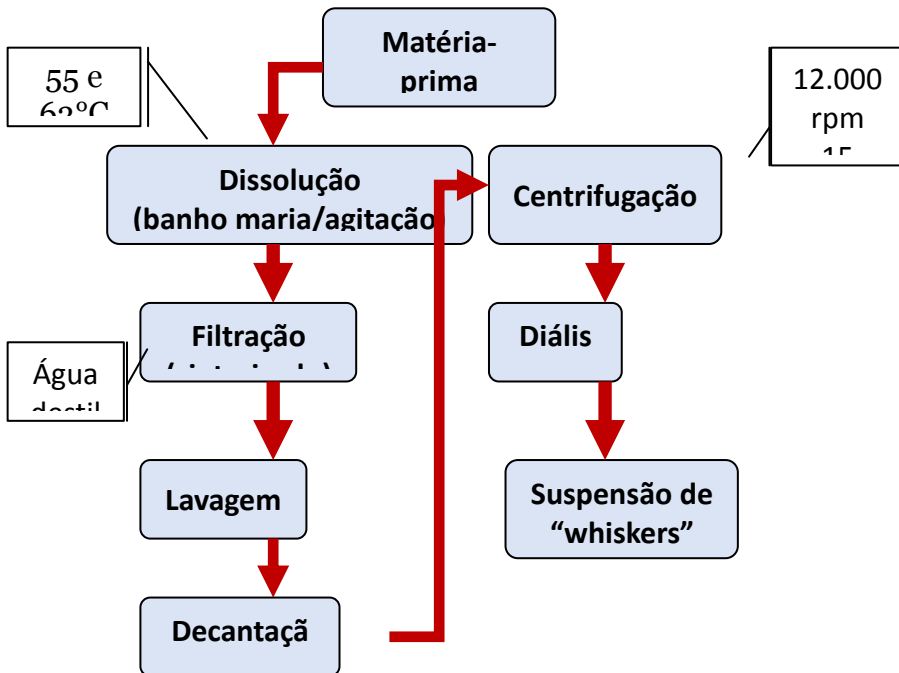


Figura 11 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando ácido inorgânico (H_2SO_4).

Esta operação foi repetida até a obtenção de um líquido azulado cintilante, como pode ser observado na Figura 12. Este é o sinal da presença dos nanocristais em suspensão (LIMA e BORSALI, 2004). Na amostra do sobrenadante não foi encontrado nenhum vestígio de nanocristais.

Para finalizar o processo foi realizada a diálise da suspensão, conforme demonstrado na Figura 13. A mesma foi realizada 12 horas após a obtenção da suspensão azulada cintilante da centrífuga. A suspensão então foi colocada dentro da membrana, mantida imersa em água destilada, sendo a água trocada até a obtenção de um valor de pH próximo de 7,0, já que no início deste procedimento foi obtido um valor de pH ácido, em torno de 2,0.

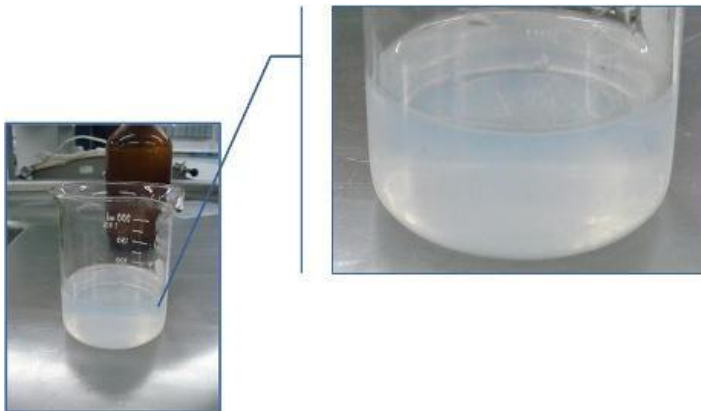


Figura 12 - Suspensão de nanocristais de celulose.

Após 4 dias, tempo de duração da etapa de diálise, a suspensão foi retirada do interior das membranas, sendo armazenada sob refrigeração (temperatura em torno de 5 °C) em frasco bem vedado. Foram adicionadas algumas gotas de clorofórmio para melhor conservação do material obtido.



Figura 13 - Etapa de diálise da suspensão de nanocristais de celulose.

4.4 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO SOLVENTE ORGÂNICO (DMF)

O algodão cru e a polpa celulósica foram deixados sob refluxo em DMF na temperatura de 153 °C por 24 h, segundo De Melo (2007). Utilizou-se uma proporção de 1 g celulose para 80 ml de DMF, segundo Directiva 96/73/CE (1997).

Após o período de reação, tanto o algodão cru quanto a polpa celulósica foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada (400 ml). Em seguida a solução filtrada e centrifugada, utilizando-se a centrífuga marca Jouan B4i Compact Centrifuge, a 12.000 rpm por 15 min. Retirou-se o sobrenadante, e o sedimentado foi lavado com 20 ml de água destilada. Esta operação foi repetida por 2 vezes, sendo reservada a suspensão final. Para melhor conservação as amostras foram colocadas em frascos bem vedados, adicionadas de quatro gotas de clorofórmio e levadas a geladeira.

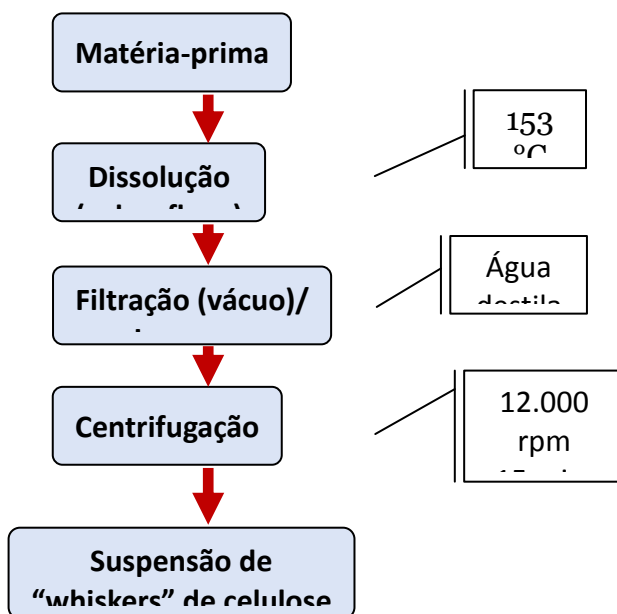


Figura 14 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando solvente orgânico (DMF).

4.5 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO SOLVENTE ORGÂNICO (NMMO)

Com base nos experimentos desenvolvidos por Fink *et al.* (2001 e 2004) e Kuo e Lee (2009) foi preparada uma solução de 10 % de algodão ou polpa celulósica, 80 % de NMMO e 10 % de água destilada. Esta solução foi mantida em aquecimento a 75 °C durante um período de 60 minutos, sob agitação mecânica.

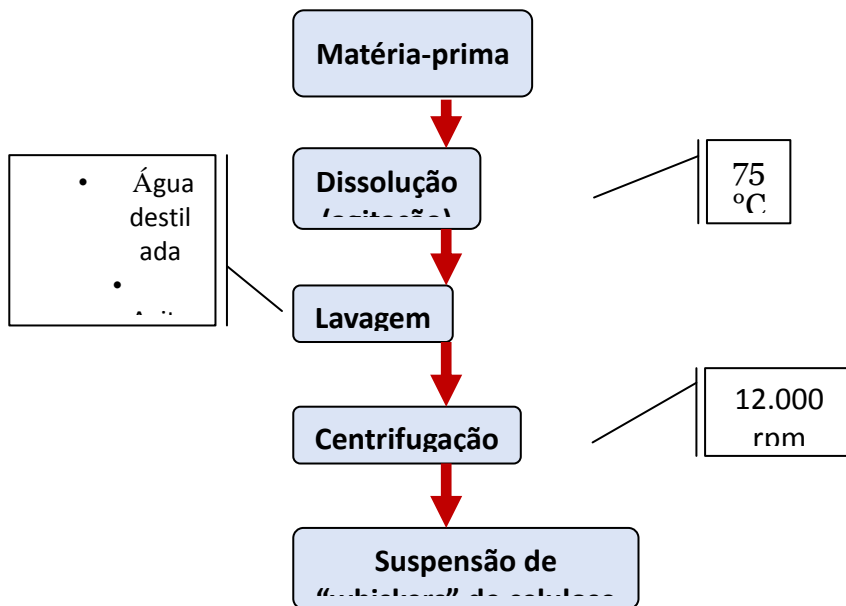


Figura 15 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando solvente orgânico (NMMO).

Decorrido o período, foi adicionado água destilada gelada (4 °C) e foi deixada em freezer por 5 minutos, para parar a reação. Em seguida foram feitas três lavagens da solução, retirando-se o sobrenadante, agitando manualmente e deixando decantar. A última etapa foi centrifugar uma vez, utilizando-se a centrífuga marca Jouan B4i Compact Centrifuge, a 12.000 rpm por 15 minutos. Para melhor conservação as amostras foram colocadas em frascos bem vedados, adicionadas de quatro gotas de clorofórmio e levadas a geladeira.

4.6 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS

A celulose, tanto do algodão cru quanto da polpa celulósica, foi dissolvida utilizando-se uma proporção 5% m/m (celulose/LI), sob aquecimento a uma temperatura de 80 - 90 °C, por um período de 60 min., com intensa agitação mecânica (KILPELÄINEN *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2008; ZAKRZEWSKA *et al.*, 2010).

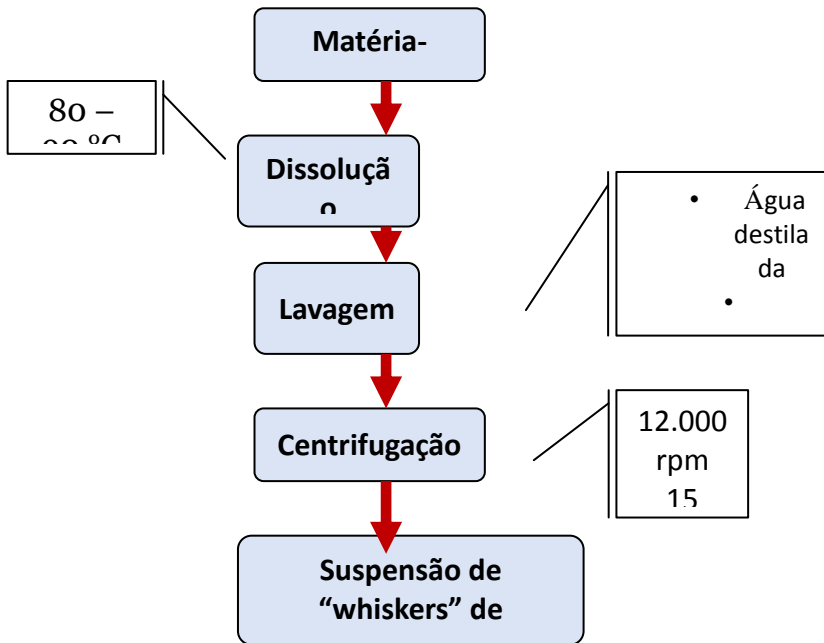


Figura 16 - Fluxograma do processo de extração de nanocristais utilizando líquidos iônicos.

Após o período de digestão da amostra, 50 ml de água destilada foi adicionada à solução, visto que a mesma é tida como um não-solvente, dificultando o processo de dissolução da celulose e colaborando na redução da velocidade de reação, sendo a mesma posteriormente encaminhada ao freezer por 5 minutos (temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) para resfriamento. Em seguida foram feitas três lavagens da solução, com 20 ml de água destilada, retirando-se o sobrenadante, agitando manualmente e deixando decantar. A última etapa foi centrifugar uma vez a 12.000 rpm por 15 min., utilizando a centrífuga marca Jouan, modelo B4i Compact Centrifuge. Para melhorar a conservação as amostras foram colocadas em frascos bem vedados onde foram adicionadas quatro gotas de clorofórmio e armazenadas em geladeira.

4.7 CÁLCULO DE RENDIMENTO

O rendimento foi determinado por diferença de massa, após a secagem de uma alíquota de 1 ml da suspensão de nanocristais em estufa marca Tecnal TE 393/1, com circulação de ar, a 50 °C por 14 horas. A massa obtida foi comparada com a massa inicial de algodão cru ou polpa celulósica submetida aos processos de dissolução e ao volume total de suspensão de nanocristais, conforme equação (CORRÊA, 2010):

$$R (\%) = \left(\frac{(mfl - mil) * Vs}{map} \right) * 100$$

Onde:

mfl – massa final da lâmina seca com 1 ml de suspensão

mil – massa inicial da lâmina

Vs – volume de suspensão de nanocristais obtido

map – massa inicial de algodão cru/ polpa celulósica

4.8 LIOFILIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

Para obtenção dos nanocristais de celulose na forma de pó, foi utilizada a técnica de liofilização. Este processo de desidratação é amplamente usado para preservar alimentos perecíveis, princípios ativos, bactérias, etc. Neste processo a matéria úmida é congelada e a água é retirada por sublimação, sem que passe pelo estado líquido. Foi utilizado o Liofilizador L101 marca Liotop, onde 5 ml de cada suspensão de nanocristais foi acondicionada em um frasco falcon de 50 ml, destampado.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

4.9.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os nanocristais foram analisados em microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM-1011, em 80 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME). As amostras

foram preparadas a partir da suspensão de nanocristais neutra, diluída e submetida ao ultra sonificador marca Unique modelo Ultrasonic Cleaner USC 1450, por 10 min. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre um “grid” de cobre recoberto com filme de parlódio. Estes foram deixados secar em temperatura ambiente e posteriormente recobertos por carbono.

4.9.2 Difração de Raios X

O difratômetro de raios X trabalha nas geometrias de reflexão e de transmissão, podendo realizar análises de pequenas quantidades de amostras, seja na forma de pó ou líquido, dentro de capilares de vidro, bem como a análise de amostras compactas. O difratômetro também possui um acessório que possibilita a análise de textura cristalográfica e espessura de camadas cristalinas.

O equipamento utilizado permite uma rápida troca de suas configurações experimentais, otimiza a relação sinal/ruído dos difratogramas e possui um detector ultra-rápido que permite análise de qualidade e dimensões de agregados cristalinos nanométricos e em alguns casos nanoestruturados (filmes, fibras, esferas, etc.). Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo difratômetro marca Philips, modelo X’Pert, operando com 40 kV e radiação $\text{CuK}\alpha$, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC). Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 25 °C e velocidade de varredura de 0,01°/5 segundos.

4.9.3 DLS

O tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado por Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dinamic Light Scattering – DLS*), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series, da marca Malvern Instruments. Esta análise é baseada na taxa de difusão das partículas através do fluido para mensurar o diâmetro médio das partículas no eixo z. Para tanto, a amostra é iluminada por um feixe de luz a 90° com comprimento de onda igual a 532 nm, a qual se espalha pelas partículas e então é captada por um cabo de fibra ótica que se encontra em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/ discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico.

Devido ao fato de as partículas se movimentarem ao acaso, denominado movimento Browniano, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas sofre flutuações ao longo do tempo. Esta

flutuação da intensidade de luz espalhada ocorrerá com maior velocidade quando a dispersão contiver partículas pequenas, devido ao fato de estas se movimentarem mais rapidamente que as partículas maiores. Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da intensidade de luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas. Assim, conhecendo-se o coeficiente de difusão das partículas e a partir da equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho médio das partículas (STEINMACHER, 2010).

Para realização desta análise utilizou-se a infra-estrutura do Laboratório de Controle de Processos (LCP), o qual disponibilizou o equipamento necessário. Foram retiradas alíquotas de 3 ml de cada amostra, acondicionadas em cubeta de vidro, a 20 °C, realizando-se diluição das amostras mais concentradas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de caracterização dos nanocristais de celulose de algodão cru e polpa celulósica quanto a sua morfologia, cristalinidade e tamanho.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

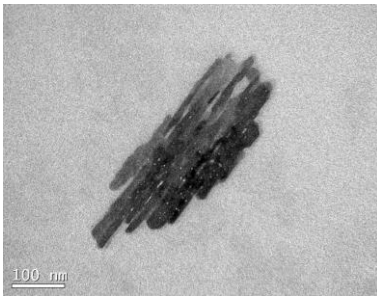
Para um melhor entendimento dos resultados obtidos, segue abaixo tabela com a codificação das amostras analisadas por microscopia de transmissão (MET) e espalhamento de luz dinâmico (DLS).

Tabela 3 - Identificação das amostras analisadas por MET e DLS.

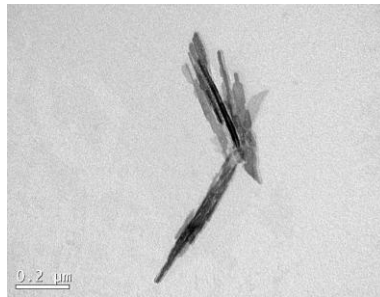
Codificação	Especificação das Amostras Fonte dos nanocristais de celulose e agente de extração
BDMIMCl (A)	algodão cru utilizando BDMIMCl
BDMIMCl (P)	polpa celulósica utilizando BDMIMCl
BMIMAc (A)	algodão cru utilizando BMIMAc
BMIMAc (P)	polpa celulósica utilizando BMIMAc
BMIMCl (A)	algodão cru utilizando BMIMCl
BMIMCl (P)	polpa celulósica utilizando BMIMCl
CNW (A)	algodão cru utilizando H ₂ SO ₄
CNW (P)	polpa celulósica utilizando H ₂ SO ₄
DMF (A)	algodão cru utilizando DMF
DMF (P)	polpa celulósica utilizando DMF
EMIMAc (A)	algodão cru utilizando EMIMAc
EMIMAc (P)	polpa celulósica utilizando EMIMAc
EMIMCl (A)	algodão cru utilizando EMIMCl
EMIMCl (P)	polpa celulósica utilizando EMIMCl
NMMO (A)	algodão cru utilizando NMMO
NMMO (P)	polpa celulósica utilizando NMMO

5.1.1 Amostra NMMO (A)

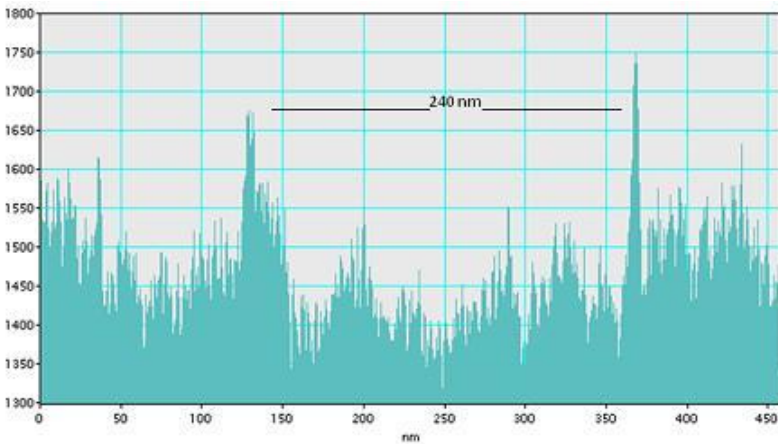
Na figura 17 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra NMMO (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente N-óxido de 4-metilmorfolina, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)



(b)



(c)

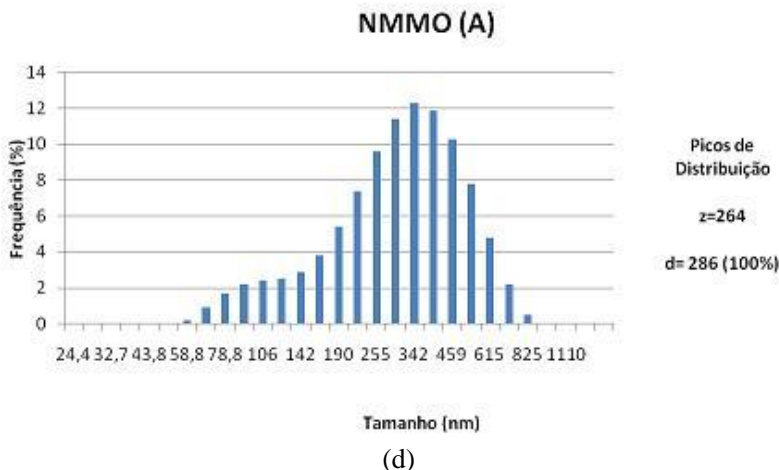


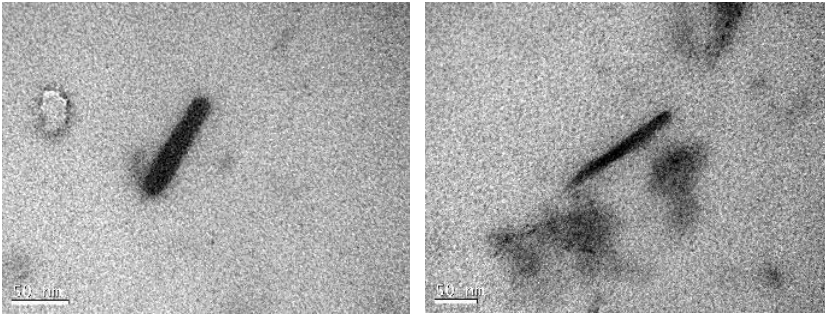
Figura 17 - Amostra NMMO (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando NMMO; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 nm e 0,2 μm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).

Com relação à morfologia, podemos observar que os nanocristais possuem forma alongada, semelhante a agulhas e encontram-se agregados. Pode-se observar nas figuras 17 (a) e (b) que estes agregados cristalinos têm uma dimensão da ordem de 300 nm. A dimensão constatada está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 17 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 12 % do tamanho em questão.

Na figura 17 (c) está representada a dimensão de um dos nanocristais do agregado apresentado na figura 17 (a), obtido durante a análise por MET e que também está de acordo com um dos tamanhos encontrados através da análise de DLS, neste caso em uma frequência de 10 % em relação à dimensão observada de 240 nm. Para esta amostra foi obtido um histograma com distribuição modal, representado pela figura 17 (d), onde a maior frequência ou moda é o valor 286 nm.

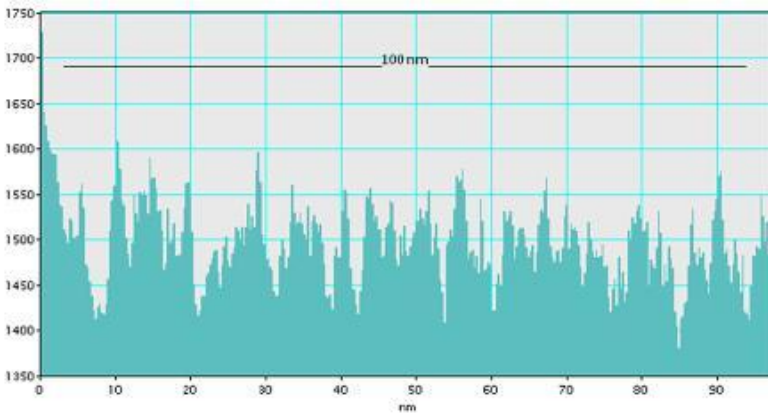
5.1.2 Amostra NMMO (P)

Na figura 18 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra NMMO (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente N-óxido de 4-metilmorfolina, bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)

(b)



(c)

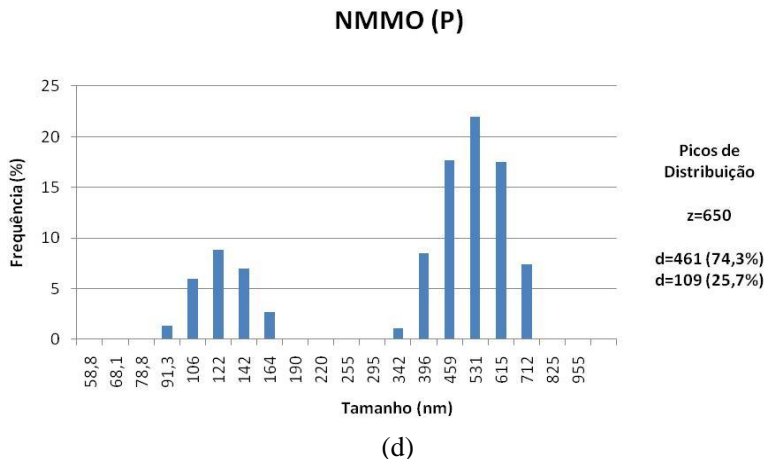


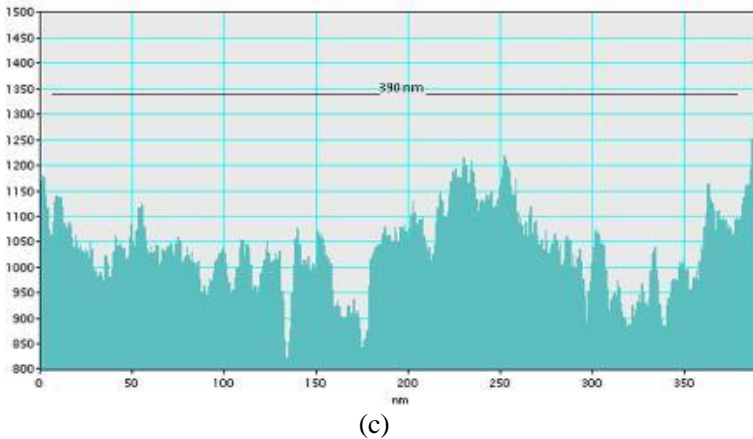
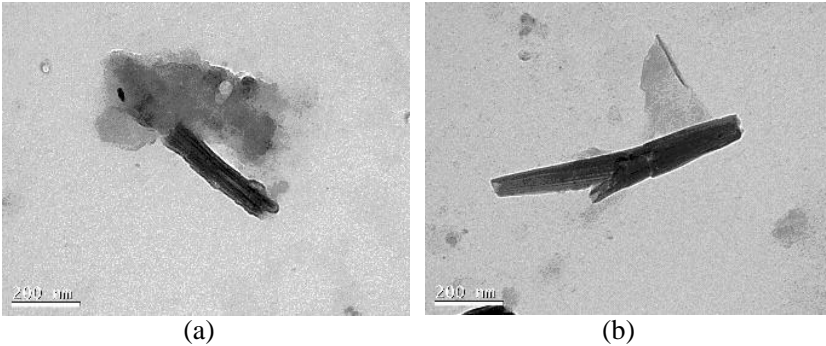
Figura 18 - Amostra NMMO (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando NMMO; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escala 50 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

Nesta amostra podemos verificar que os nanocristais possuem uma aparência alongada e um pouco mais circular do que os obtidos pelo mesmo processo, porém utilizando-se o algodão cru como matéria-prima. Pode-se observar nas figuras 18 (a) e (b) que os nanocristais têm uma dimensão da ordem de 100 nm. Esta dimensão está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 18 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 25,7 % para o tamanho 109 nm. Não se pode observar formação de agregados cristalinos nesta amostra.

Já a figura 18 (c) representa o tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 18 (a), neste caso em uma frequência de 6 % em relação à dimensão observada de 100 nm. O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 18 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 109 e 461 nm.

5.1.3 Amostra EMIMAc (A)

Na figura 19 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra EMIMAc (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente acetato de 1-etil-3-metilimidazólio, bem como a medida de um nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



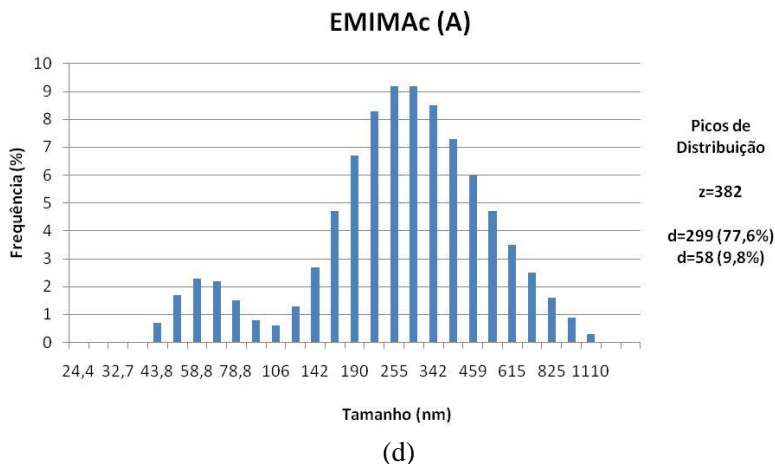


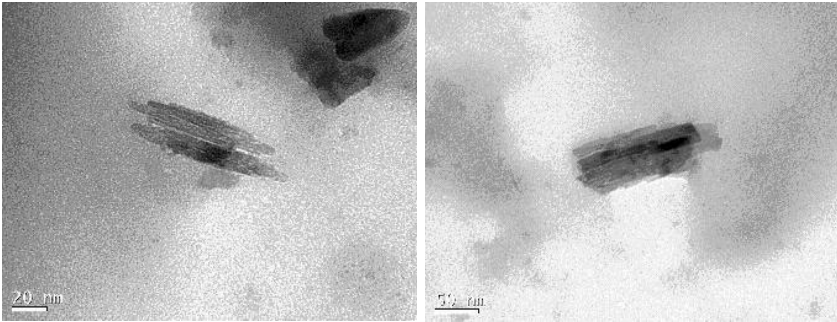
Figura 19 - Amostra EMIMAc (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando EMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escala 200 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

A aparência alongada e circular dos nanocristais desta amostra pode ser visualizada nas figuras 19 (a) e (b), ambas com uma dimensão da ordem de 400 nm. Esta dimensão está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 19 (d), onde se observa uma frequência de distribuição para este tamanho em torno de 6 %. Não se podem observar muitas formações de agregados cristalinos nesta amostra.

Na figura 19 (c) temos a representação do tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 19 (b), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 7,3 % para o tamanho 390 nm. Neste caso o histograma obtido possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 19 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 58 e 299 nm.

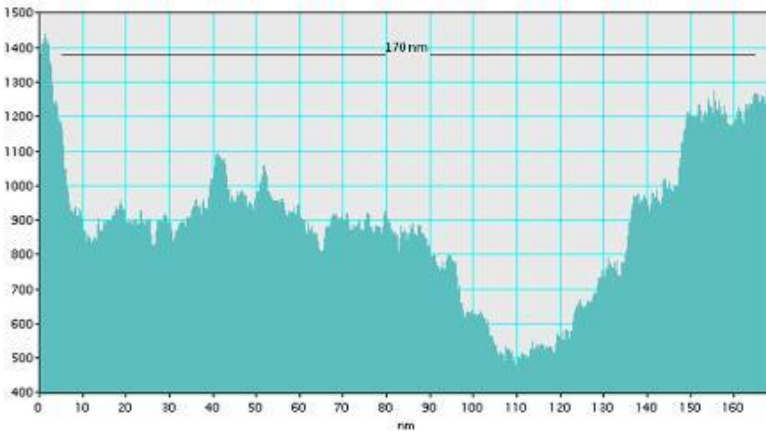
5.1.4 Amostra EMIMAc (P)

Na figura 20 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra EMIMAc (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente acetato de 1-etil-3-metilimidazólio, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)

(b)



(c)

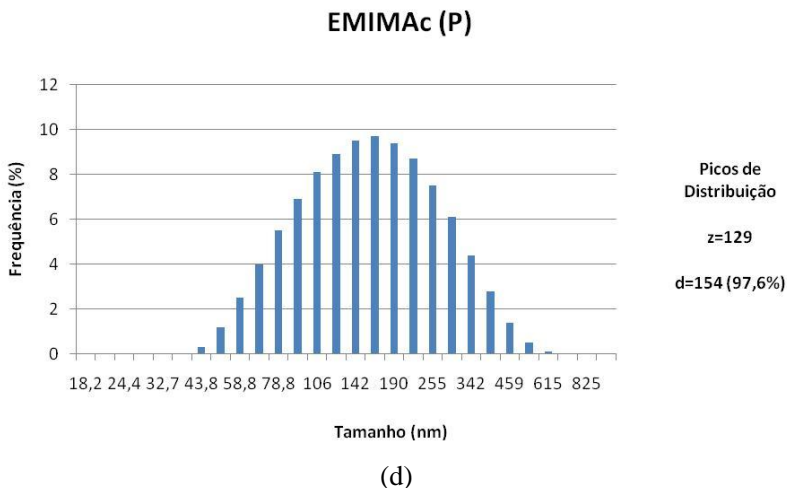


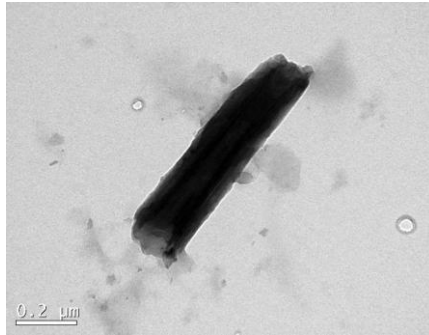
Figura 20 - Amostra EMIMAc (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando EMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 20 e 50 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).

Com relação à morfologia, podemos observar que os nanocristais desta amostra possuem forma alongada, um pouco circular e se encontram agregados. Pode-se observar nas figuras 20 (a) e (b) que os cristais têm uma dimensão da ordem de 100 a 150 nm. As dimensões constatadas estão em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representadas na figura 20 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 28,1 % para a faixa de tamanhos em questão.

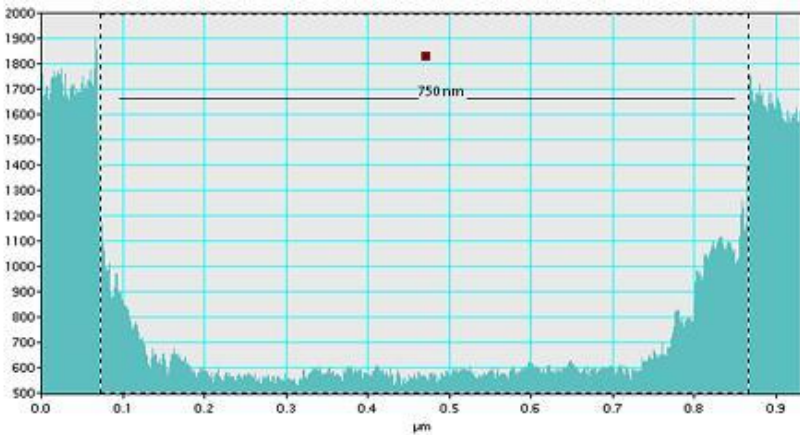
Na figura 20 (c) está representada a dimensão de um dos nanocristais do agregado apresentado na figura 20 (b), obtido durante a análise por MET e que também está de acordo com um dos tamanhos encontrados através da análise de DLS, neste caso em uma frequência de 9,4 % em relação à dimensão observada de 170 nm. Para esta amostra foi obtido um histograma com distribuição modal, representado pela figura 20 (d), onde a maior frequência ou moda é o valor 154 nm.

5.1.5 Amostra EMIMCl (A)

Na figura 21 é apresentada a imagem da micrografia obtida por MET da amostra EMIMCl (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)



(b)

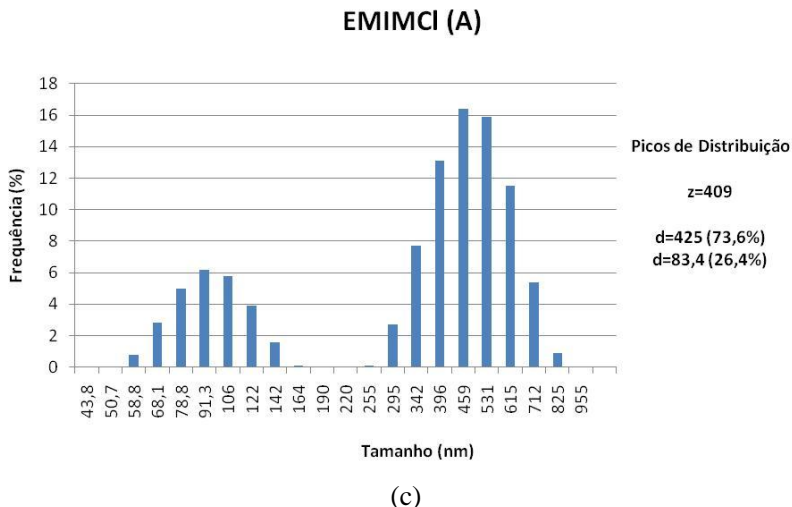


Figura 21 - Amostra EMIMCl (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando EMIMCl; (a) micrografia obtida por MET (escala 0,2 μm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

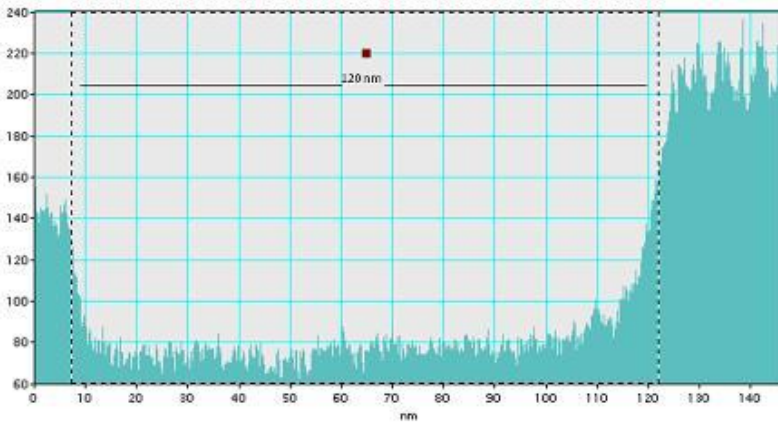
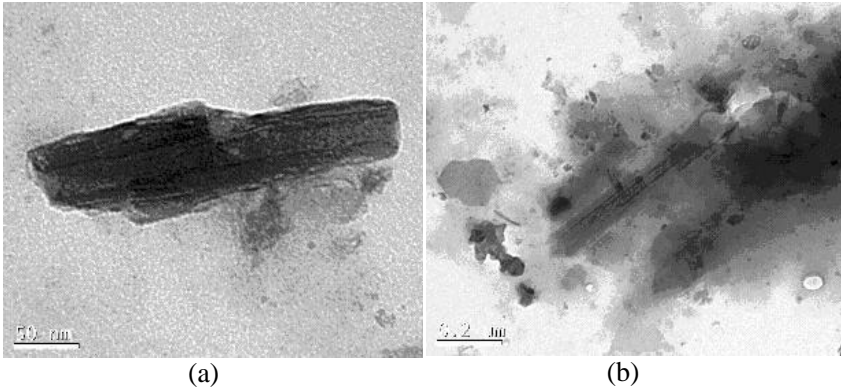
Na figura 21 (a) é possível visualizar nitidamente um nanocristal de forma alongada e circular com uma dimensão da ordem de 700 nm. Esta dimensão está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 21 (c), onde se observa uma frequência de distribuição inferior a 1,0 % para o tamanho 750 nm. Não se pode observar formação de agregados cristalinos nesta amostra.

Na figura 21 (b) temos a representação do tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 21 (a).

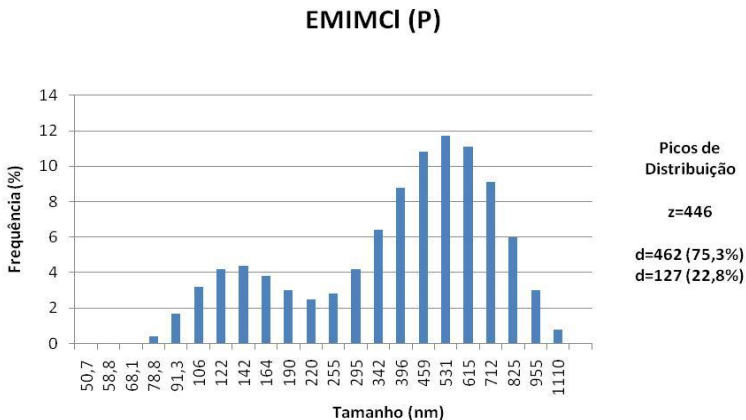
O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 21 (c), onde as maiores frequências ou modas são os valores 83,4 e 425 nm.

5.1.6 Amostra EMIMCl (P)

Na figura 22 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra EMIMCl (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(c)



(d)

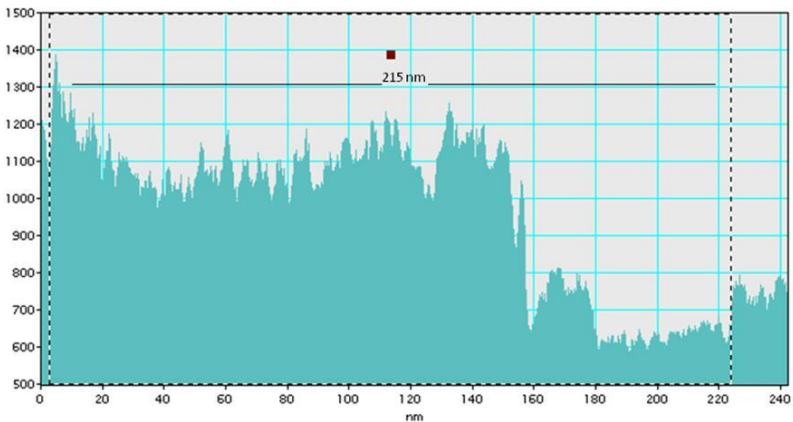
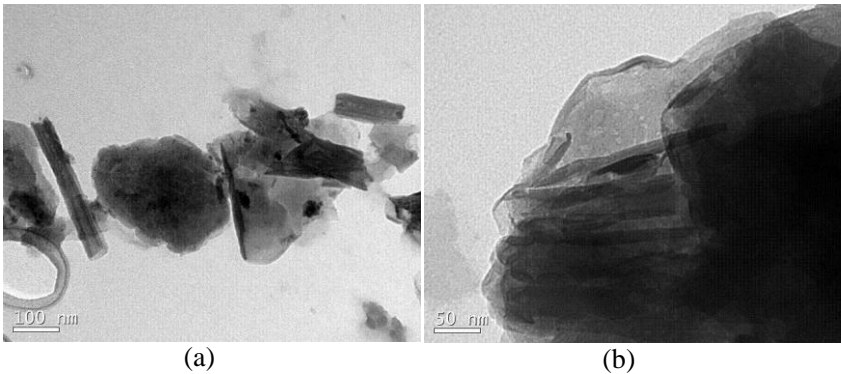
Figura 22 - Amostra EMIMCl (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando EMIMCl; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 50 nm e 0,2 μm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

Nesta amostra podemos verificar que os nanocristais possuem uma aparência alongada e circular. Na figura 22 (a) é possível observar com maior nitidez, apesar de estarem aglomerados, os nanocristais obtidos com uma dimensão na ordem de 100 nm, enquanto na figura 22 (b) é possível observar uma mistura de diferentes dimensões dos nanocristais, com valores que variam de 100 a 600 nm, além de algumas aglomerações. As dimensões visualizadas estão em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representadas na figura 22 (d), onde a frequência dos mesmos gira em torno de 73,7 % dos valores obtidos.

Já a figura 22 (c) representa o tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 22 (a), cuja dimensão é de 120 nm representando uma frequência de 4,4 % na distribuição total. O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 22 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 127 e 462 nm.

5.1.7 Amostra DMF (A)

Na figura 23 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra DMF (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente N, N-dimetilformamida, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



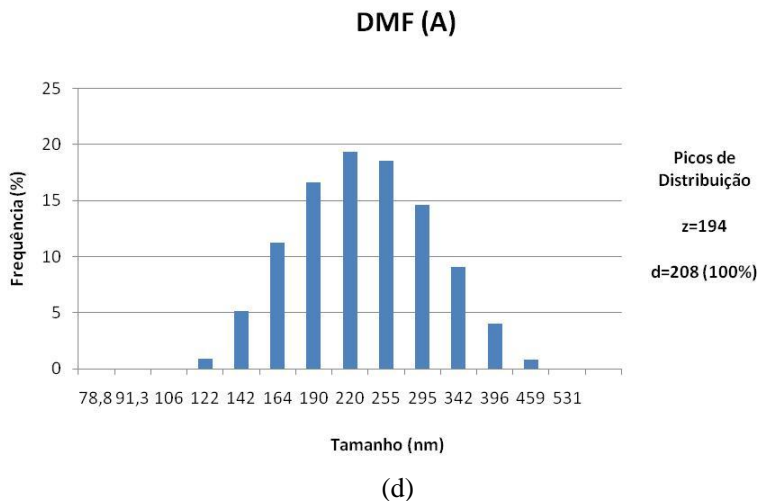


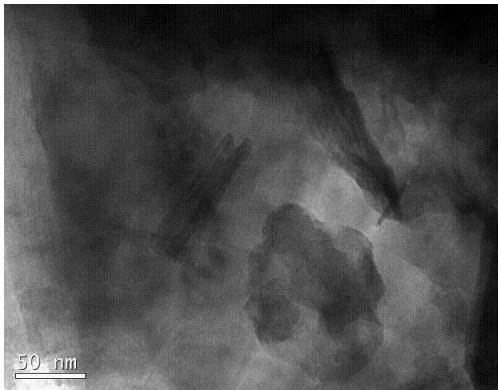
Figura 23 - Amostra DMF (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando DMF; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 nm e 50 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).

A aparência alongada e circular dos nanocristais desta amostra pode ser visualizada na figura 23 (a), com uma dimensão da ordem de 200 nm. Esta dimensão está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 23 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 20 % para este tamanho. Algumas formações de agregados cristalinos podem ser observadas na figura 23 (b).

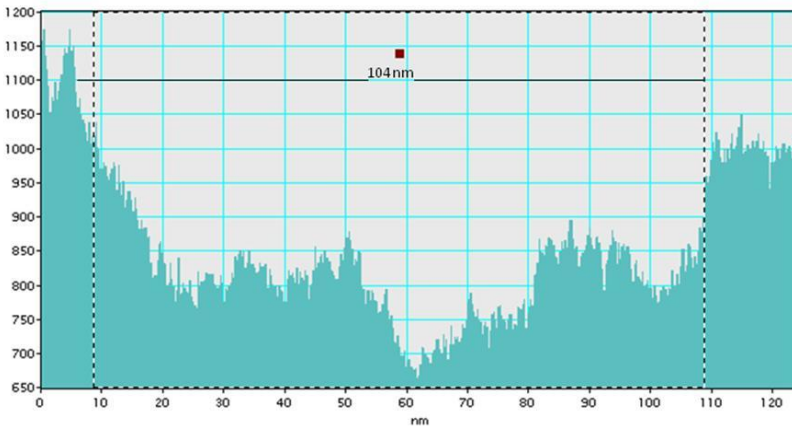
Na figura 23 (c) temos a representação do tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 23 (b), neste caso em uma frequência de 18,5 % em relação à dimensão observada de 215 nm. O histograma obtido para esta amostra possui uma distribuição modal, representado pela figura 23 (d), onde a maior frequência ou moda é o valor 208 nm.

5.1.8 Amostra DMF (P)

Na figura 24 é apresentada a imagem da micrografia obtida por MET da amostra DMF (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente N, N-dimetilformamida, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)



(b)

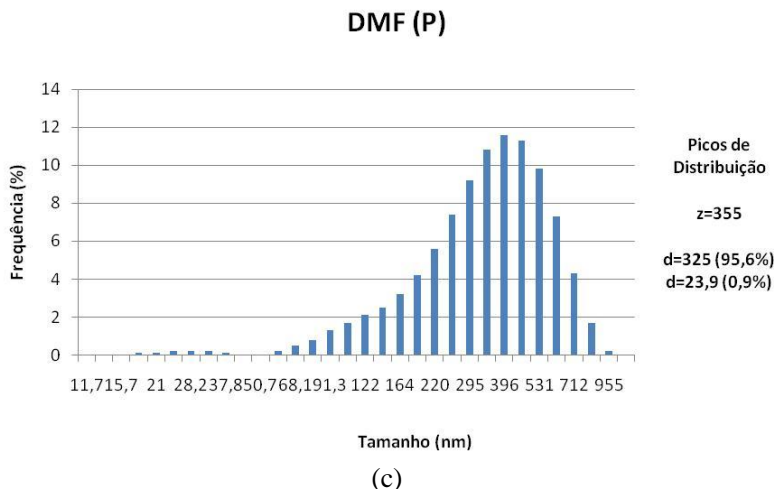


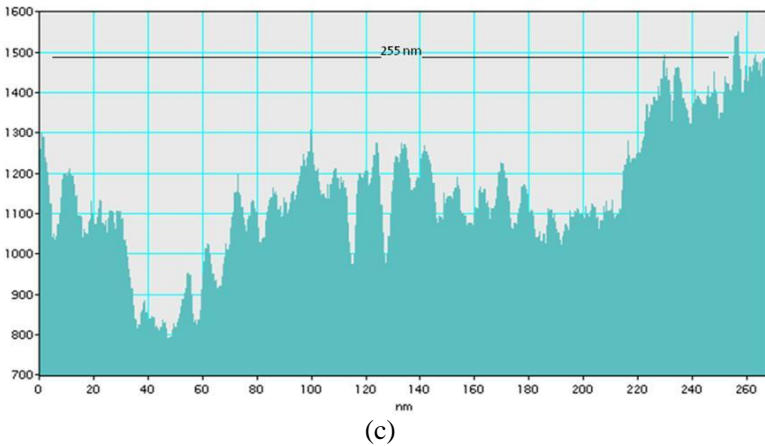
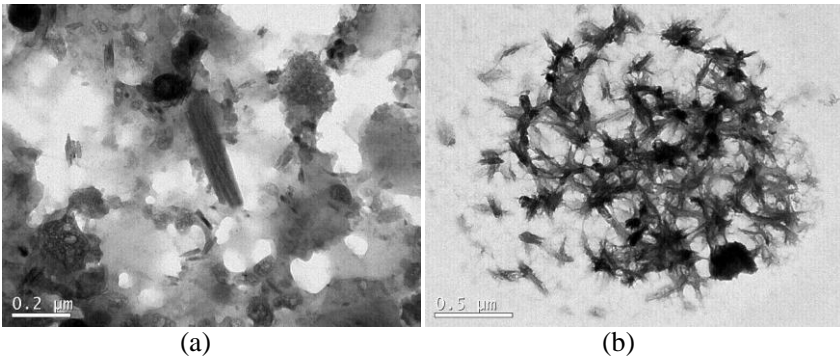
Figura 24 - Amostra DMF (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando DMF; (a) micrografia obtida por MET (escala 50 nm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentada no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

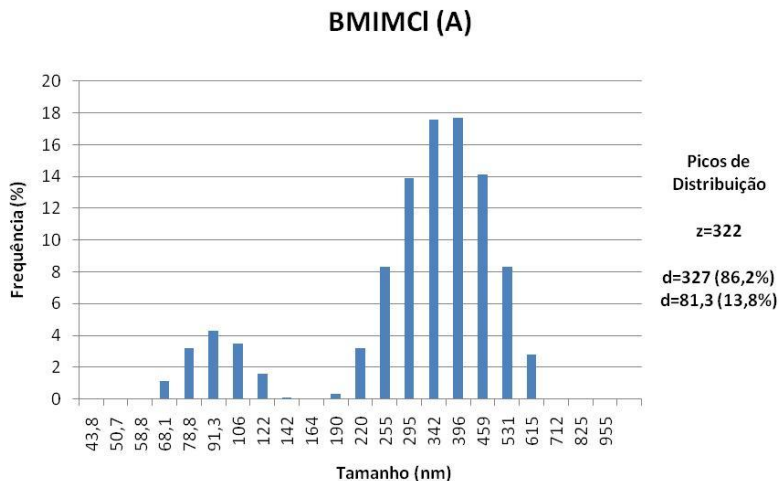
Na figura 24 (a) é possível visualizar, sob o filme formado, alguns nanocristais de forma alongada e circular com uma dimensão da ordem de 100 nm. Esta dimensão está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 24 (c), onde se observa uma frequência de distribuição inferior a 2,0 % para o tamanho em questão. Não se pode observar formação de agregados cristalinos nesta amostra.

Na figura 24 (b) temos a representação do tamanho obtido por MET, de um dos nanocristais apresentado na figura 24 (a), neste caso em uma frequência de 2,1 % em relação à dimensão observada de 104 nm. O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 20 (c), onde as maiores frequências ou modas são os valores 23,9 e 325 nm.

5.1.9 Amostra BMIMCl (A)

Na figura 25 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra BMIMCl (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente cloreto de 1-N-butil-3-metilimidazólio, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.





(d)

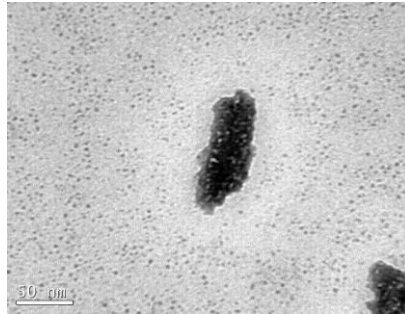
Figura 25 - Amostra BMIMCI (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando BMIMCI; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 0,2 e 0,5 μm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

Com relação à morfologia, podemos observar que os nanocristais possuem forma alongada, semelhante a agulhas e se encontram agregados. Pode-se observar nas figuras 25 (a) e (b) que estes agregados cristalinos têm uma dimensão da ordem de 300 nm. A dimensão constatada está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 25 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 17,6 % do tamanho em questão.

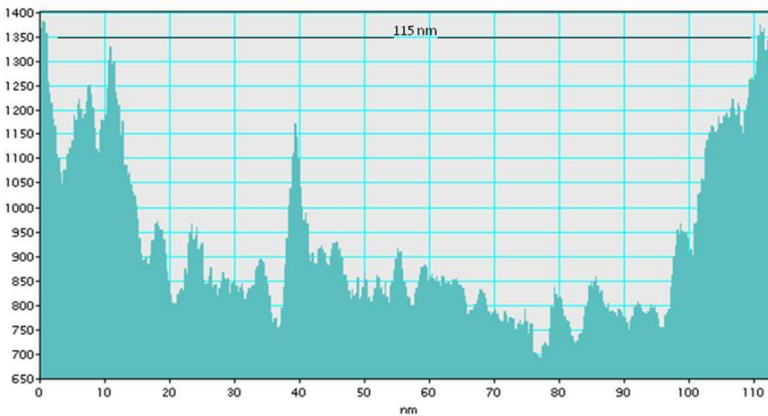
Na figura 25 (c) está representada a dimensão de um dos nanocristais apresentado na figura 25 (a), obtido durante a análise por MET e que também está de acordo com um dos tamanhos encontrados através da análise de DLS, neste caso em uma frequência de 13,9 % em relação à dimensão observada de 255 nm. Para esta amostra foi obtido um histograma com distribuição bimodal, representado pela figura 25 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 81,3 e 327 nm.

5.1.10 Amostra BMIMCl (P)

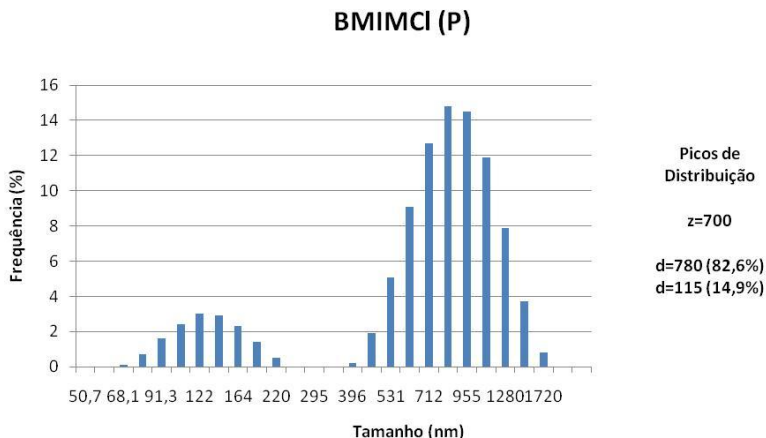
Na figura 26 é apresentada a imagem da micrografia obtida por MET da amostra BMIMCl (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente cloreto de 1-N-butil-3-metilimidazólio, bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)



(b)



(c)

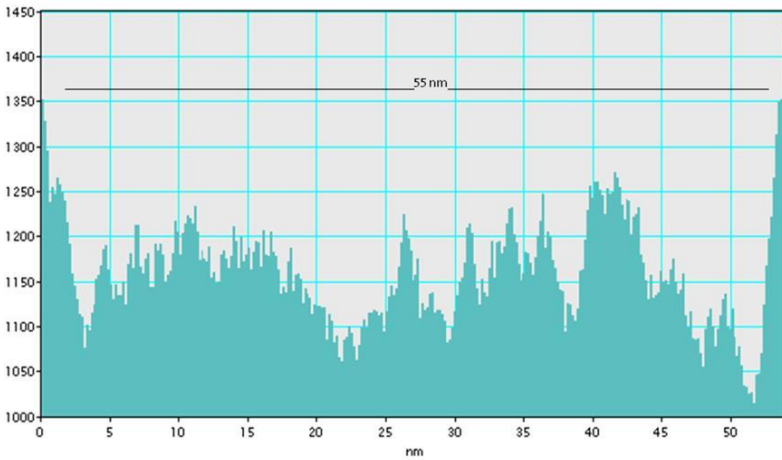
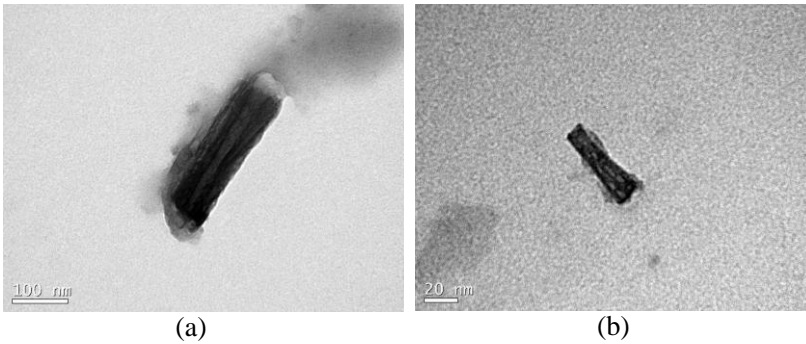
Figura 26 - Amostra BMIMCl (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando BMIMCl; (a) micrografia obtida por MET (escala 50 nm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

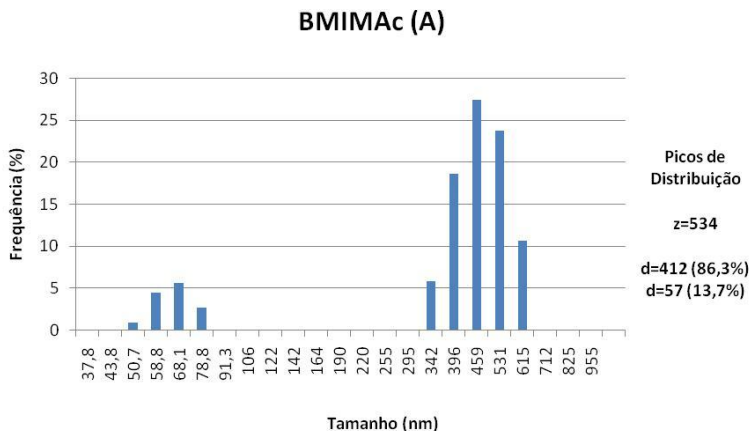
Nesta amostra podemos verificar na figura 26 (a) que o nanocristal possui uma aparência não muito alongada e circular, com uma dimensão na ordem de 100 nm. A dimensão visualizada esta em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 26 (c), onde a frequência do mesmo gira em torno de 3 % dos valores obtidos. Não se pode observar formação de agregados cristalinos nesta amostra.

Já a figura 26 (b) representa o tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 26 (a), cuja dimensão é de 115 nm representando uma frequência de 2,9 % na distribuição total. O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 26 (c), onde as maiores frequências ou modas são os valores 115 e 780 nm.

5.1.11 Amostra BMIMAc (A)

Na figura 27 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra BMIMAc (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente acetato de 1-N-butil-3-metilimidazólio, bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.





(d)

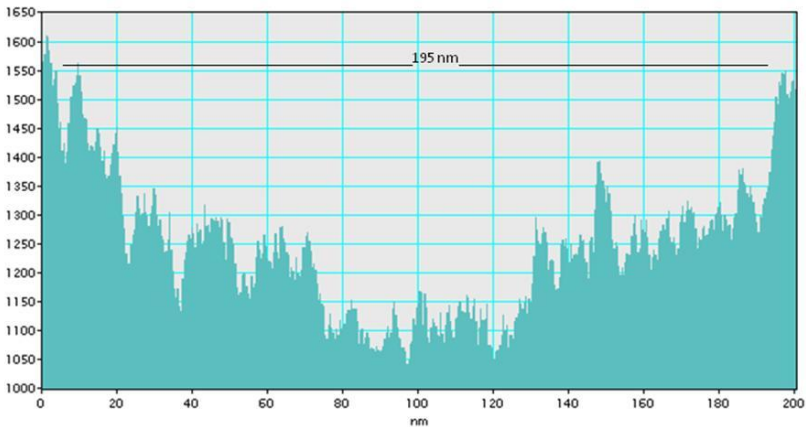
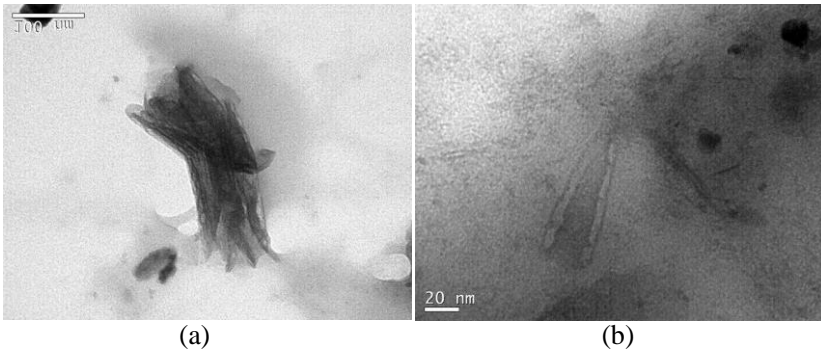
Figura 27 - Amostra BMIMAc (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando BMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escala 100 e 20 nm); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

A aparência alongada e circular dos nanocristais desta amostra pode ser visualizada nas figuras 27 (a) e (b), com dimensões da ordem de 200 e 50 nm, respectivamente. Estas dimensões estão em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representadas na figura 27 (d), onde se observa uma frequência de distribuição menor que 0,1 % para o primeiro tamanho e em torno de 4,5 % para o segundo tamanho. Na figura 27 (c) temos a representação do tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 27 (b), neste caso em uma frequência de 5,6 % em relação à dimensão observada de 55 nm.

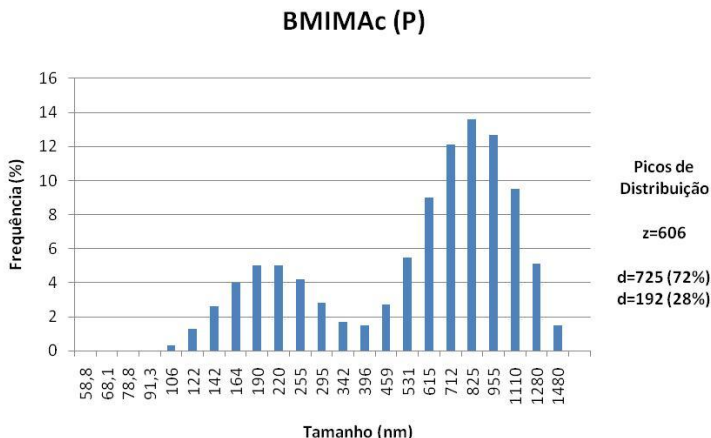
O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 27 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 57 e 412 nm.

5.1.12 Amostra BMIMAc (P)

Na figura 28 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra BMIMAc (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente acetato de 1-N-butil-3-metilimidazólio, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(c)



(d)

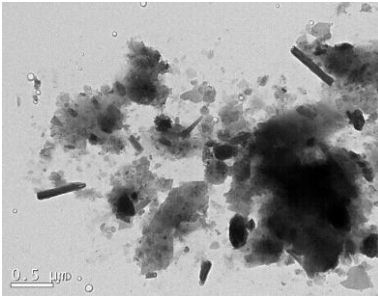
Figura 28 - Amostra BMIMAc (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando BMIMAc; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 e 20 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

Podemos observar, com relação à morfologia, que os nanocristais desta amostra possuem forma alongada e circular. Na figura 28 (a) é possível visualizar os cristais aglomerados e na figura 28 (b) os cristais mais isolados, com dimensões da ordem de 200 e 100 nm, respectivamente. Estas dimensões constatadas estão em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representadas na figura 28 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 17,9 % para a faixa de tamanhos em questão.

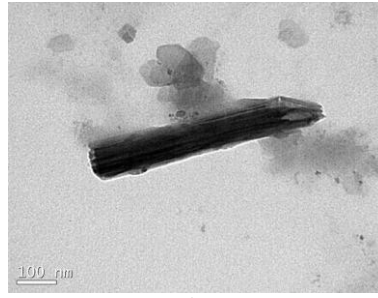
Na figura 28 (c) está representada a dimensão de um dos nanocristais do agregado apresentado na figura 28 (a), obtido durante a análise por MET e que também está de acordo com um dos tamanhos encontrados através da análise de DLS, neste caso em uma frequência de 5 % em relação à dimensão observada de 195 nm. Para esta amostra foi obtido um histograma com distribuição bimodal, representado pela figura 28 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 192 e 725 nm.

5.1.13 Amostra BDMIMCI (A)

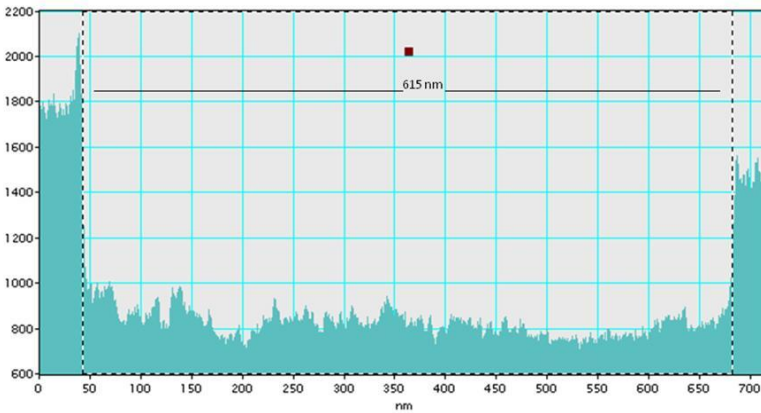
Na figura 29 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra BDMIMCI (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente cloreto de 1-N-butil-2,3-dimetilimidazólio, bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)



(b)



(c)

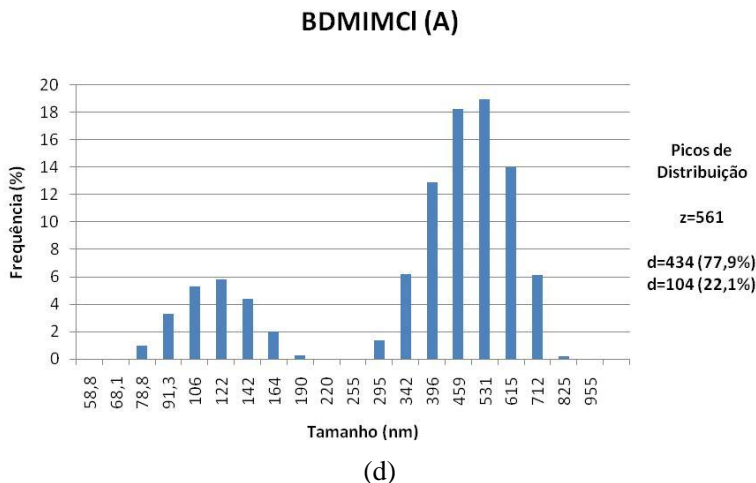


Figura 29 - Amostra BDMIMCI (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando BDMIMCI; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 0,5 μm e 100 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

Nesta amostra podemos verificar na figura 29 (a) que o nanocristais possuem uma aparência alongada e circular, com diferentes dimensões, que variam de 100 a 500 nm. Estas dimensões visualizadas estão em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 29 (d), onde a frequência destes valores se encontra em torno de 51,2 % dos valores obtidos. Em alguns pontos se pode observar formação de agregados cristalinos nesta amostra.

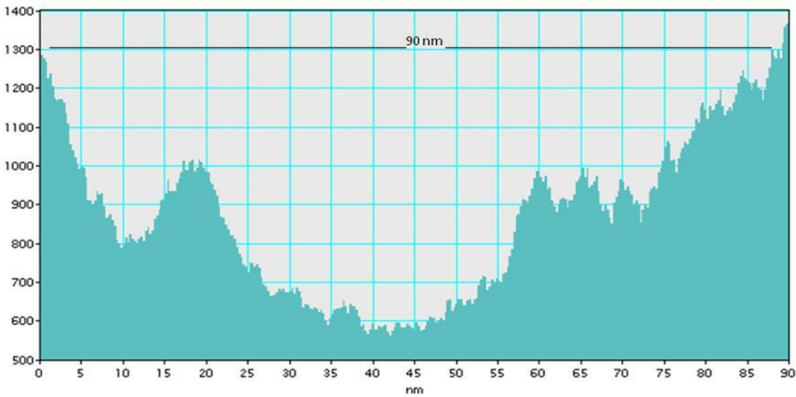
Já a figura 29 (c) representa o tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 25 (b), cuja dimensão é de 615 nm, representando uma frequência de 6,1 % na distribuição total. O histograma obtido neste caso possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 29 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 104 e 434 nm.

5.1.14 Amostra BDMIMCI (P)

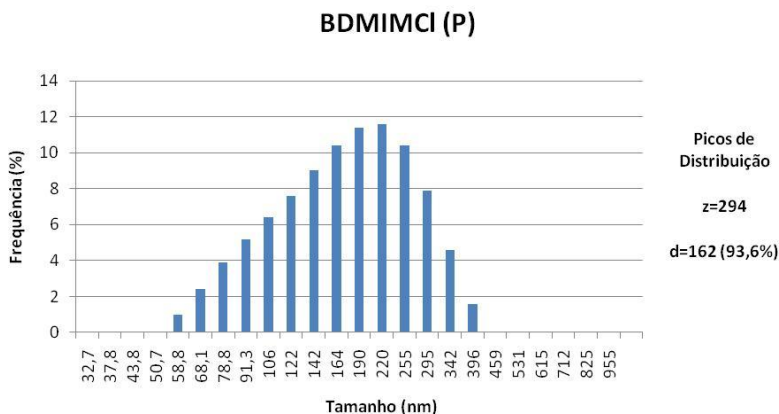
Na figura 30 é apresentada a imagem da micrografia obtida por MET da amostra BDMIMCI (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente cloreto de 1-N-butil-2,3-dimetilimidazólio, bem como a medida de um nanocristal isolado e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.



(a)



(b)



(c)

Figura 30 - Amostra BDMIMCl (P) – nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando BDMIMCl; (a) micrografia obtida por MET (escala 50 nm); (b) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (c) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (modal).

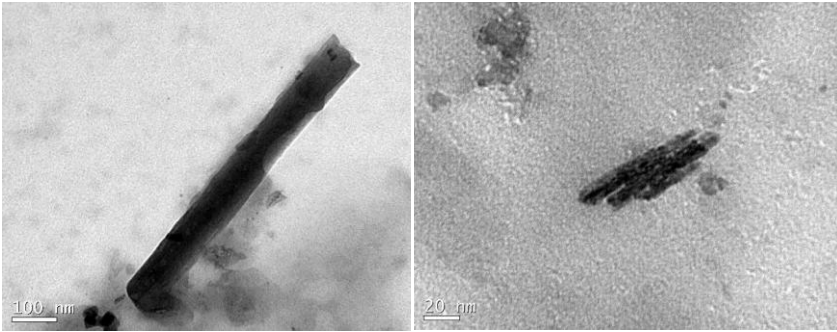
Na figura 30 (a) é possível visualizar alguns nanocristais de forma alongada e circular com uma dimensão da ordem de 100 nm. Esta dimensão está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 30 (c), onde se observa uma frequência de distribuição 7,6 % para o tamanho em questão. Nesta amostra se podem observar algumas formações de agregados cristalinos.

Na figura 30 (b) temos a representação do tamanho obtido por MET, de um dos nanocristais apresentado na figura 30 (a), neste caso em uma frequência de 6,4 % em relação à dimensão observada de 90 nm.

O histograma obtido neste caso possui uma distribuição modal, representado pela figura 30 (c), onde a maior frequência ou moda é o valor 162 nm.

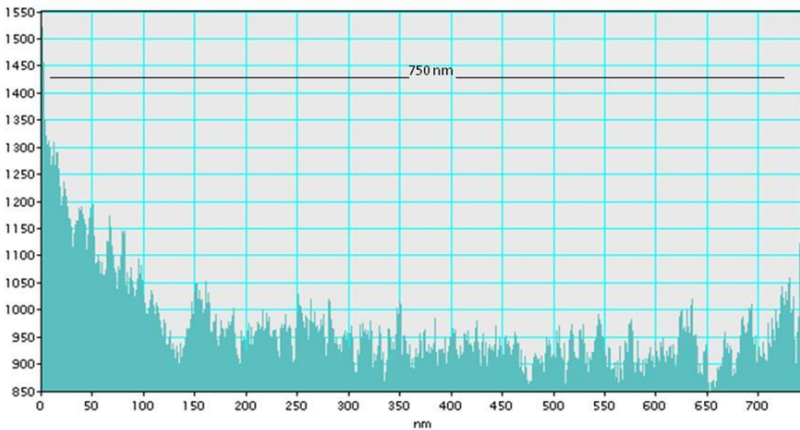
5.1.15 Amostra CNW (A)

Na figura 31 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra CNW (A), constituída por nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando o solvente H_2SO_4 , bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.

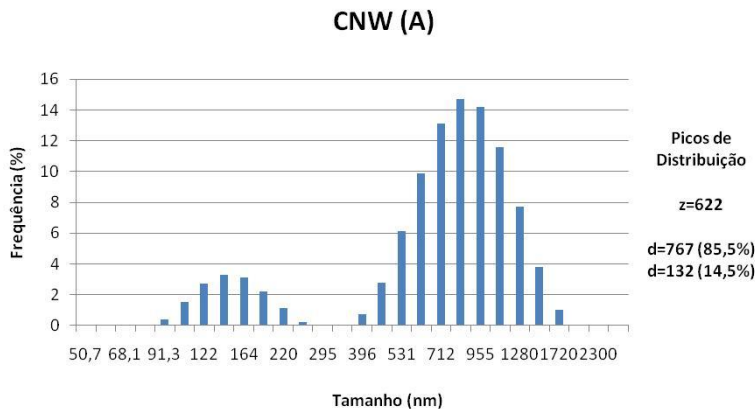


(a)

(b)



(c)



(d)

Figura 31 - Amostra CNW (A) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando H_2SO_4 ; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas 100 e 20 nm respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (a) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

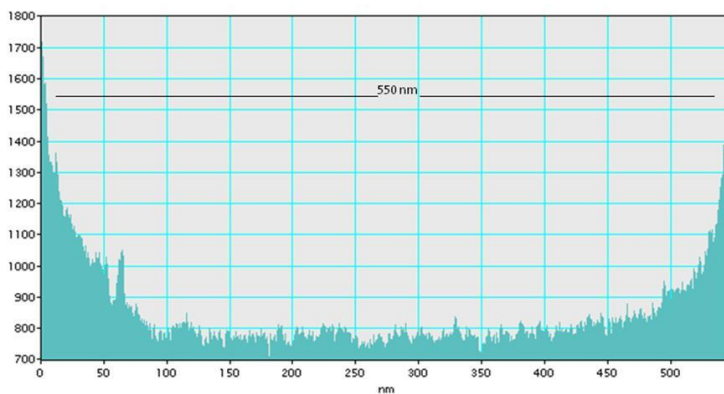
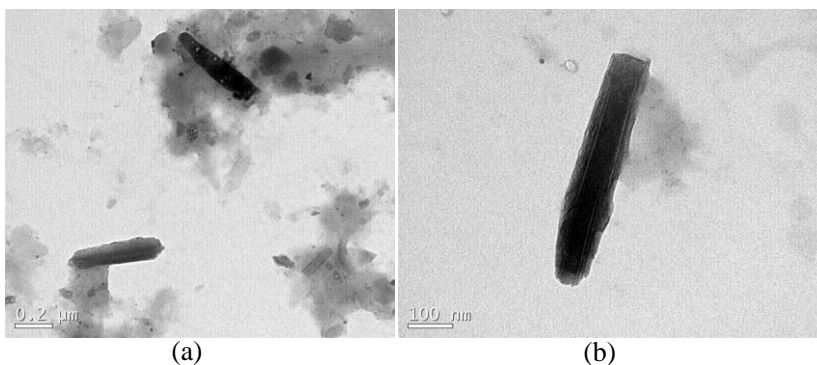
A aparência alongada e circular dos nanocristais desta amostra pode ser visualizada nas figuras 31 (a) e (b), com uma dimensão da ordem de 700 e 100 nm, respectivamente. Estas dimensões estão em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 31 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de 59,9 % para esta faixa de valores. Alguns aglomerados cristalinos podem ser observados na figura 31 (b).

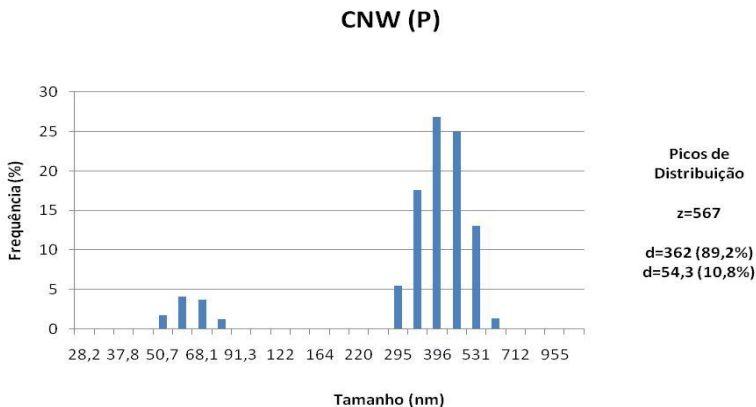
Na figura 31 (c) temos a representação do tamanho obtido por MET, do nanocristal apresentado na figura 31 (a), neste caso em uma frequência de 14,7 % em relação à dimensão observada de 750 nm.

Neste caso o histograma obtido possui uma distribuição bimodal, representado pela figura 31 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores 132 e 767 nm.

5.1.16 Amostra CNW (P)

Na figura 32 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por MET da amostra CNW (P), constituída por nanocristais de celulose extraídos de polpa celulósica utilizando o solvente H_2SO_4 , bem como a medida do nanocristal e o histograma ilustrando a variação de tamanho dos nanocristais de celulose.





(d)

Figura 32 - Amostra CNW (P) – nanocristais de celulose extraídos de algodão cru utilizando H_2SO_4 ; (a) e (b) micrografias obtidas por MET (escalas $0,2 \mu m$ e $100 nm$ respectivamente); (c) medida do nanocristal de celulose apresentado no item (b) e realizada por MET; (d) histograma ilustrando a distribuição em intensidade do tamanho dos nanocristais de celulose (bimodal).

Com relação à morfologia, podemos observar que os nanocristais possuem forma alongada e circular. Pode-se observar nas figuras 32 (a) e (b) que estes têm uma dimensão da ordem de $500 nm$. A dimensão constatada está em concordância com os valores obtidos através da análise realizada por DLS e representada na figura 32 (d), onde se observa uma frequência de distribuição em torno de $13,1 \%$ do tamanho em questão. Na figura 32 (c) está representada a dimensão do nanocristal apresentado na figura 32 (b), obtido durante a análise por MET e que também está de acordo com um dos tamanhos encontrados através da análise de DLS, neste caso em uma frequência de $1,3 \%$ em relação à dimensão observada de $550 nm$. Para esta amostra foi obtido um histograma com distribuição bimodal, representado pela figura 32 (d), onde as maiores frequências ou modas são os valores $54,3$ e $362 nm$.

As principais características observadas para cada amostra estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Quadro de resumo dos ensaios realizados.

Codificação	Metodologias de Análise				
	Morfologia	Dimensão (nm)			%
	MET	MET	DLS (valor z)	DLS (valor d)	Frequência (valor d)
BDMIMCl (A)	alongada e circular	615	561	434	77,9
BDMIMCl (P)	alongada e circular	90	294	162	93,6
BMIMAc (A)	alongada e circular	55	534	57	13,7
BMIMAc (P)	alongada e circular	195	606	192	28,0
BMIMCl (A)	alongada e circular	255	322	327	86,2
BMIMCl (P)	não muito alongada e circular	115	700	115	14,9
CNW (A)	alongada e circular	750	622	767	85,5
CNW (P)	alongada e circular	550	567	362	89,2
DMF (A)	alongada e circular	215	194	208	100,0
DMF (P)	alongada e circular	104	355	325	95,6
EMIMAc (A)	alongada e circular	390	382	299	77,6
EMIMAc (P)	alongada e circular	170	129	154	97,6
EMIMCl (A)	alongada e circular	750	409	425	73,6
EMIMCl (P)	alongada e circular	120	446	127	22,8
NMMO (A)	alongada e circular	240	264	286	100,0
NMMO (P)	alongada e circular	100	650	109	25,7

Baseado nas imagens do MET, acima apresentadas nas figuras 17 a 32, foi possível observar que os nanocristais de celulose individuais obtidos possuem um formato circular e alguns até chegam a se assemelhar a bastonetes. Em algumas imagens como apresentadas nas figuras 17 (a) e (b), 20 (a), 23 (b), 24 (a), 25 (a) e (b) e 28 (a), por exemplo, foi possível observar a aglomeração dos nanocristais devido à falta de cargas na superfície dos cristais, as quais são responsáveis pela repulsão eletrostática. Este fator também leva a obtenção de suspensões instáveis (LIMA e BORSALI, 2004).

Vale salientar que as dimensões obtidas através do MET, e apresentadas na Tabela 4, não são tão precisas quanto às obtidas pelo DLS, pois se trata de uma medida pontual, de um único nanocristal e, no entanto o que foi obtido nas extrações realizadas foram suspensões de nanocristais de diversas dimensões.

Através da análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi possível observar que o tamanho médio dos nanocristais de celulose, de algodão cru e polpa celulósica, compreenderam uma faixa em torno de 20 a 770 nm de comprimento. Esses resultados corroboram os estudos de Wang *et al.* (2006) os quais obtiveram como comprimento médio dos nanocristais extraídos de algodão valores de até 1200 μm , assim como Samir *et al.* (2005) obtiveram valores em torno de 200 nm, Elazzouzi-Hafraoui *et al.* (2008) encontraram valores de 100 – 300 nm. Já Ioelovich (2008) em seu trabalho informa que materiais celulósicos de várias origens possuem nanocristais que compreende uma faixa de 50 – 150 nm.

5.2 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS

Para o cálculo do rendimento foram retiradas alíquotas de 1 ml de cada suspensão de nanocristais obtida e colocadas em lâminas para microscopia, devidamente limpas e pesadas. Nas suspensões que se apresentaram homogêneas a amostra foi retirada do sobrenadante, já as que possuíam aglomerações e precipitados no fundo dos frascos, a amostra foi retirada da interface sobrenadante/precipitado.

Na tabela 5 é possível visualizar os valores de rendimento encontrados e observar uma grande variação de valores entre as amostras.

Tabela 5 - Rendimento da extração de nanocristais de celulose nos diferentes processos utilizados neste trabalho.

Amostra	Rendimento Total (%)
NMMO (A)	17,40
NMMO (P)	25,32
BDMIMCl (A)	5,10
BDMIMCl (P)	44,50
BMIMAc (A)	5,71
BMIMAc (P)	16,73
BMIMCl (A)	26,68
BMIMCl (P)	12,52
CNW (A)	1,20
CNW (P)	0,73
DMF (A)	1,25
DMF (P)	0,50
EMIMAc (A)	9,24
EMIMAc (P)	10,53
EMIMCl (A)	38,39
EMIMCl (P)	71,98

A variação nos rendimentos obtidos pode ser atribuída a alguns fatores, como a concentração de celulose cristalina de cada matéria-prima empregada. Como comentado anteriormente o algodão cru (A) possui uma porcentagem em torno de 90% de celulose enquanto a madeira de pinus (P) possui uma porcentagem menor de celulose em torno de 50%, o que levaria a um maior valor de rendimento das amostras (A) relativamente às amostras (P).

Nos casos como o das amostras NMMO (A) e (P), BDMIMCl (A) e (P) por exemplo, este comportamento não pode ser observado, provavelmente por conta de um processo de dissolução insuficiente do algodão cru, não liberando toda parte cristalina da celulose, assim como um número elevado de lavagens da suspensão de nanocristais antes de sua centrifugação, ocasionando perda de material. Um fator que pode ter sido responsável por esta mudança do comportamento esperado é a presença de fibrilas nas amostras, resultando em aglomerações e

precipitados no fundo do frasco, afetando a pesagem pelo método de evaporação da solução nas lâminas.

Segundo Ioelovich (2008) a celulose é construída a partir de feixes de fibrilas superfinais com diâmetros em escala nanométrica, e cada nanofibrila é composta em grande parte (60 – 80%) de cristalitos ordenados e em menor parte de domínios amorfos, podendo-se inferir que os valores de rendimentos máximos esperados para obtenção de nanocristais estariam na faixa de 60 a 80%.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X permitiram a comprovação que as amostras obtidas nos diversos processos de extração de nanocristais são formações cristalinas, além de avaliar mudanças na cristalinidade destas formações.

Os perfis de difração das fibras originais, isto é, do algodão cru e polpa celulósica podem ser observados na figura 33, onde se observa as respectivas deconvoluções em picos cristalinos e halos amorfos.

Para obtenção do índice de cristalinidade é calculada a soma da área sob cada pico cristalino e subtraída da área referente ao halo amorfo. Neste trabalho não foi possível calcularmos os índices de cristalinidade das amostras em virtude da pequena quantidade de nanocristais obtidos por liofilização. Na realização desta análise utilizou-se a vaselina para fixação das amostras nos suportes e a mesma pode ter interferido no resultado, não expressando confiabilidade com relação ao halo amorfo.

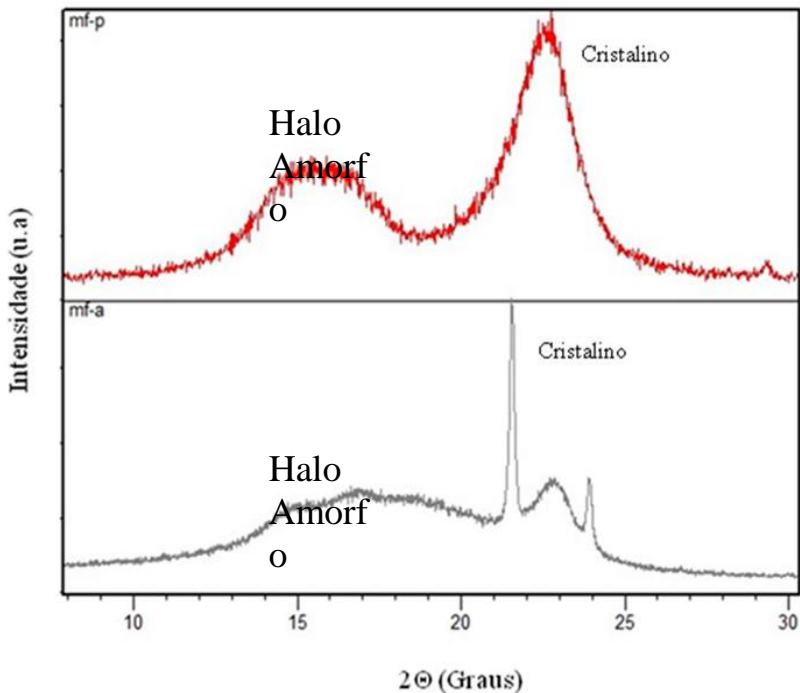


Figura 33 - Difratograma do algodão cru (mf-a) e da polpa celulósica (mf-p).

Com relação aos picos cristalinos podem ser visualizados os picos nas figuras 33 e 34 em $2\Theta=21,5$ e 24° para o algodão cru e $2\Theta=22,3^\circ$ para polpa celulósica. Nenhuma das metodologias utilizadas provocou uma drástica mudança na cristalinidade, como podemos observar na figura 34, onde é feita a sobreposição dos difratogramas das amostras, podendo-se visualizar uma pequena diminuição dos picos cristalinos e conseqüentemente sua cristalinidade. Vale salientar que na figura 34 também é possível verificar um pico em $2\Theta=25,6^\circ$ referente ao óxido de alumínio do suporte.

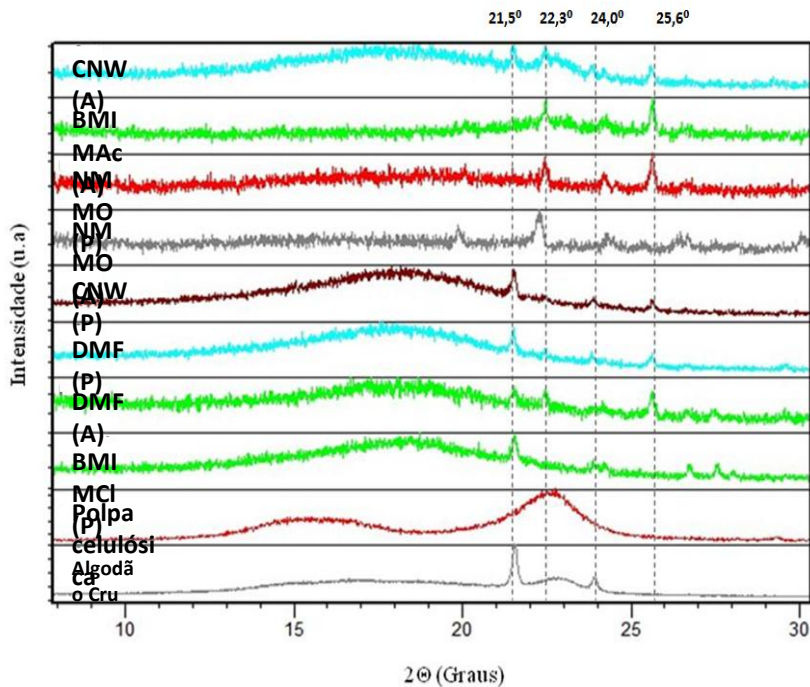


Figura 34 - Sobreposição de difratogramas das amostras analisadas por DRX.

6. CONCLUSÃO

Através da análise de microscopia eletrônica de transmissão foi possível visualizar a forma dos nanocristais obtidos, em sua maioria circular e alongada, com a formação de aglomerados localizados. Na análise de espalhamento de luz dinâmico foi possível observar que o tamanho médio dos nanocristais compreendeu uma faixa de 20 a 770 nm de comprimento. Estes resultados obtidos são condizentes com as informações de trabalhos de outros autores encontrados na literatura, tanto os que utilizaram os solventes convencionais como os que utilizaram os líquidos iônicos. Desta forma é possível afirmar que a utilização dos líquidos iônicos constitui em uma rota promissora para a obtenção dos nanocristais de celulose, sendo a metodologia aplicada mais simples, com menor número de etapas e mais rápida, como foi observado no desenvolvimento deste trabalho.

Infelizmente devido à pequena quantidade de nanocristais em pó, obtidos por liofilização das suspensões, os resultados com relação à cristalinidade do material, obtidos por difração de raios X, não foram tão satisfatórios. Nos difratogramas de algumas amostras foi possível visualizar os picos cristalinos e halos amorfos confirmando que o material em questão se trata realmente de formações cristalinas. Devido ao sinal/ruído para algumas amostras resultarem em valores muito baixos, foi impossibilitada esta visualização. Esse fator também impediu o cálculo do índice de cristalinidade das amostras, mesmo daquelas onde visualizamos os picos, já que o halo amorfo pode ter sido influenciado pela vaselina aplicada para fixação das amostras.

Os rendimentos dos processos apresentaram valores inferiores aos esperados teoricamente, e aos dos encontrados em literatura, em função dos problemas encontrados com a homogeneidade das soluções de nanocristais.

6.1 SUGESTÕES FUTURAS

Como sugestões futuras para o trabalho apresentado, destacam-se:

- ✓ Utilizar de uma quantidade maior de matérias-primas, isto é, algodão cru e polpa celulósica, assim como os solventes de processo.
- ✓ Aumentar a velocidade de agitação no processo de dissolução das amostras, facilitando a ação do solvente e também liberação dos cristais.
- ✓ Aplicar um menor número de lavagens na solução obtida após a dissolução tanto do algodão cru como da polpa celulósica, para que as suspensões de nanocristais encontradas sejam mais concentradas, facilitando, portanto sua liofilização e a obtenção de uma quantidade maior de material em pó.
- ✓ Realizar um trabalho mais aprofundado com as metodologias desenvolvidas, visando melhorar o processo de obtenção de nanocristais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CELULOSE IRANI S.A. Disponível em: www.irani.com.br. Acessado em: 01/03/2010.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Química. Nova*, Vol. 32, No. 8, pag. 2191-2195, 2009.

CORRÊA, A. C. Dissertação de Doutorado: Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

CUISSINAT, C.; NAVARD, P.; HEINZE, T. Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibers in ionic liquids. *Carbohydrates Polymers* 72, pag. 590–596, 2008.

DE MELO, J. C. P. Dissertação de Mestrado: Síntese e caracterização de derivados de celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, fevereiro 2007.

DIRECTIVA 96/73/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 16 de Dezembro de 1996, relativa a certos métodos de análise quantitativa de misturas binárias de fibras têxteis. JO L 32, pag.1 de 3.2.1997.

DOS SANTOS, V. Produção Sustentável. 2009. Disponível em: <http://www.oconfeccionista.com.br/index.php/2009/09/14/producao-sustentavel/>. Acessado em: 07/07/2010.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids - Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 7, pag. 1391–1398, 2000.

EL SEOUD *et al.* Solventes verdes, comportamento dos líquidos iônicos. Fonte: FAPESP - 04/03/2008.

EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A.; FIDALE, L. C.; DOM, S.; HEINZE, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules*, Volume 8, No. 9, 2007.

EL SEOUD, O. A.; POSSIDONIO, S.; FIDALE, L. C. Dissolução de Celulose em Líquido Iônico: Características da Celulose Regenerada. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S., NISHIYAMA, Y., PUTAUX, J.-L., HEUX, L., DUBREUIL, F., ROCHAS, C.; The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 9, pag. 57-65, 2008.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), 2011. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/index.html>. Acessado em: 18/01/2011.

FINK, H. P.; WEIGEL, P.; GANSTER, J.; RIHM, R.; PULS, J.; SIXTA, H.; PARAJO, J.C. Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part II: Structure and NMMO processability of the pulps. *Cellulose*, 11, pag. 85–98, 2004.

FINK, H. P.; WEIGEL, P.; PURZ, H. J.; GANSTER, J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO – solutions. *Progress in Polymer Science*, 26, pag. 1473 – 1524, 2001.

FUZATTO, M. G.; CARVALHO, L. H.; CIA, E.; DA SILVA, N. M.; CHIAVEGATO, E. J.; LÜDERS, R. R.. Algodão. Centro de Grãos e Fibras do Instituto Agrônômico – IAC, junho de 2006. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Algodao/algodao.htm>. Acessado em: 18/01/2011.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulose Nanocomposites: A Review. *BioResources*, 3(3), pag. 929 – 980, 2008.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources*, 3(4), pag.1403-1418, 2008.

JEAN, B., DUBREUIL, F., HEUX, L., COUSIN, F.; Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM. *Langmuir*, 24, pag. 3452-3458, 2008.

KILPELÄINEN, I.; XIE, H.; KING, A.; MARI GRANSTROM, M.; HEIKKINEN, S.; ARGYROPOULOS, D. M. Dissolution of Wood in Ionic Liquids. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 55, pag. 9142–9148, 2007.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. *Química da Madeira*. (3ª. Edição revisada). Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba 2005.

KOSAN, B.; MICHELS, C.; MEISTER, F. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. Publisher Springer Netherlands. Volume 15, No. 1, Pag. 59-66, 2008.

KUO, C. H., LEE, C. K. Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 77, pag. 41–46, 2009.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*. Nova, Vol. 26, No. 1, pag. 123-129, 2003.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76, pag. 94–99, 2009.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, pag. 771 – 787, 2004.

MERCK CHEMICALS BRAZIL. Líquidos Iônicos – Propriedades. Disponível em: http://www.merck-chemicals.com.br/pharmaceutical_ingredients/properties/c_t9Sb.s1Oya8AAAEdZZEMDpX8?WFSimpleSearch_NameOrID=LIQUIDOS+IONICOS&BackButtonText=search+results. Acessado em: 06/04/2011.

MICHELS, C.; KOSAN, B. Contribution to the Dissolution State of Cellulose and Cellulose Derivates. *Lenzinger Berichte*, 84, pag. 62-70, 2005.

MILEWSKI, J. V. Whiskers. In *Concise encyclopedia of composite materials*; Kelly, A., Ed.; Pergamon: New York, pag. 311-314, 1994.

SAMIR, M. A. S. A.; DUFRESNE, A.; ALLOIN, F. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, 6, pag. 612-626, 2005.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. *O Papel*, vol. 70, No. 07, pag. 34 – 52, Julho 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química. Nova*, Vol. 32, No. 3, pag. 661-671, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Luffa Cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *BioResources*, 5(2), pag. 727 – 740, 2010.

SOUZA, S. F. de. Dissertação de mestrado: Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2010.

STEINMACHER, F. R.; BERNARDY, N.; MORETTO, J. B.; BARCELOS, E. I.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Kinetics of MMA and VAc Miniemulsion Polymerizations Using Miglyol and Castor Oil as Hydrophobe and Liquid Core. *Chemical Engineering & Technology*, v. 33, p. 1877-1887, 2010.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. *Macromolecular Bioscience*, 6, pag.524–531, 2006.

WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. *Our Common Future*. Brundtland Report, Berna: WCED, 1987.

ZAKRZEWSKA, M. E.; BOGEL-YUKASIK, E.; BOGEL-YUKASIK, R. Solubility of Carbohydrates in Ionic Liquids. *Energy Fuels*, 24, pag. 737–745, 2010.

ZHAO, H.; BAKER, G. A.; SONG, Z.; OLUBAJ, O.; CRITTLE, T.; PETERS, D. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. *Green Chemistry*, 10, pag. 696–705, 2008.