

UFMG/ICEx/DQ 894^a

T. 390^a

João Paulo de Mesquita

**Nanocristais de celulose para preparação
de bionanocompósitos com quitosana e
carbonos nanoestruturados para
aplicações tecnológicas e ambientais**

Tese apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais, como requisito para obtenção do
grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Claudio Luis Donnici

Co-orientador: Fabiano Vargas Pereira

Belo Horizonte

2012

M583n Mesquita, João Paulo
2012 Nanocristais de celulose para preparação de
T bionanocompósitos com quitosana e carbonos
nanoestruturados para aplicações tecnológicas e
ambientais./ João Paulo Mesquita. 2012.
xiv, 165f. : il.

Orientador: Claudio Luis Donnici.
Co-Orientador: Fabiano Vargas Pereira
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Bibliografia: f. 140-153.

1.Química Inorgânica - Teses 2.Nanocristais de
celulose- Teses 3.Quitosana- Teses 4.Carbono
nanoestruturado - Teses I.Donnici, Claudio Luis,
Orientador II.Pereira, Fabiano Vargas , Co-Orientador
III.Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Nanocristais de Celulose para Preparação de Bionacompostos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais"

João Paulo de Mesquita

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Claudio Luis Donnici - Orientador
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira - Co-Orientador
UFMG

Prof. Denise Freitas Siqueira Petri
USP

Profa. Mercês Coelho da Silva
UNIFEI

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2012.

Para minha mãe Leda, meu pai Valdir (*in
memoriam*) e minha princesinha Júlia.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, saúde e esperança.

Aos meus pais Valdir e Leda, à minha irmã Tida pelo incentivo e apoio durante estes últimos 10 anos dedicados a minha formação acadêmica.

À minha esposa Isabela.

Aos meus três orientadores, Donnici, Fabiano e Rochel.

Para iniciar e concluir um doutoramento é preciso coragem, força, dedicação, trabalho, muita paciência, fé e orientação. Com relação a este último quesito só tenho a agradecer. Muito obrigado Donnici, primeiramente pela coragem em me orientar, mesmo em outra área de conhecimento e ainda mais por não conhecer a minha forma de trabalhar. Todavia, acho que realizamos um bom trabalho juntos. É sempre bom trabalhar com pessoas competentes, otimistas, empolgadas, pois de certa forma elimina um pouco a tensão e a ansiedade, comuns no caminho para a obtenção do título de doutor.

Obrigado Fabiano por ser amigo, paciente e ter me ajudado muito mais que o recomendado ou esperado de um co-orientador. Você é muito competente, sério, um profissional exemplar e muito trabalhador. Tenho total convicção que tínhamos um trabalho, do ponto de vista da inovação, antes e outro após a sua entrada no projeto. Graças a você esta tese de doutorado está na vanguarda do conhecimento. Você é hoje, senão o maior, um dos maiores especialistas em nanocristais de celulose do Brasil. É sempre bom trabalhar com os melhores!

Se existir “TPM às avessas” o Rochel a tem todos os dias. É com certeza uma pessoa diferenciada, iluminada, não comum, quase um “pajé” da Química da UFMG. É simplesmente admirável, de encher os olhos, o quanto você trabalha. Obrigado por tudo.

À Sheila, Marcos, Luciano que me ensinaram um pouco de Química Orgânica.

À Graciane, Jéssica, e Rafaela pelos cafezinhos e bolos maravilhosos.

Aos meus antigos colegas da UFSJ, Amauri, Evérton.

Ao Ivo pelas TG e pirólise. À Ana Paula pela paciência e espectros Raman.

Ao Léo e Aluir pelo trabalho com a vermiculita.

Ao Bruno, Aline, Carla, Carla Taroni, Natália, Ana Pacheli, Meiriane, Henrique, Demétrius, Juan e todos os alunos do GTA.

Aos professores, Sandra Carvalho, Peixe, Humberto, Geraldo Magela do Departamento de Química da UFMG.

Ao professor Luis Fernando da UFJF por algumas análises de Raman

À professora Denise Siqueira da USP e a professora Patrícia Patrício do CEFET-MG.

Ao Dr. Maximiliano do CDTN pelas imagens de MFA.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e MET produzidas.

Ao departamento de Ciências Naturais da UFSJ pelos difratogramas de raios X.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, Fapemig e Capes pelo apoio financeiro.

Embora em muitos momentos este tenha sido um trabalho solitário, o que será apresentado é o resultado da ajuda de muitas pessoas que me cercaram e de alguma forma contribuíram para a finalização desta etapa de minha vida.

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XIII
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1 Celulose.....	5
1.2. Nanocristais de celulose	12
1.2.1. Propriedades ópticas dos NCCs	15
1.2.2 Propriedades mecânicas dos NCCs.....	18
1.2.2.1 Bionanocompósitos preparados com NCCs.....	20
1.2.2.1.1 Nanocompósitos preparados com quitosana	26
1.2.2.1.1.1 Nanocompósitos preparados entre quitosana e NCCs.....	29
2.3 O elemento carbono	30
2.3.1 Carbonos porosos.....	31
2.3.1.1 Nanocompósitos híbridos de carbono.....	34
2.4 Celulose na preparação de carbonos porosos.....	35
2.4.1 Propriedades térmicas dos NCCs.....	36
2.4.2 Uso de celulose cristalina na preparação de carbonos.....	37
OBJETIVOS	38
2.1. Objetivo geral	38
2.2. Objetivos específicos.....	38
PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1 Síntese e preparação dos materiais	41
3.1.1 Extração dos nanocristais de celulose.....	41
3.1.2 Quitosana.....	41
3.1.3 Nanocompósitos poliméricos	42
3.1.3.1 Preparação dos nanocompósitos poliméricos de quitosana com nanocristais de celulose via evaporação do solvente (casting).....	42
3.1.3.2 Preparação de nanocompósitos poliméricos de quitosana através da ligação química com os NCCs	42
3.1.3.2.1 Funcionalização dos NCCs	43
3.1.3.2.2 Preparação dos nanocompósitos poliméricos através da ligação química entre quitosana e NCCs funcionalizados via evaporação do solvente	43
3.1.3.3 Preparação dos nanocompósitos poliméricos de quitosana com nanocristais de celulose através da técnica de deposição camada por camada (layer-by-layer)	44
3.1.4 Preparações dos materiais de carbono a partir da pirólise dos NCCs.....	45
3.1.5 Nanocompósitos híbridos vermiculita/carbono	45
3.2 Caracterização dos materiais.....	46
3.2.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	46
3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	46
3.2.3 Espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis).....	47
3.2.3.1 Determinação da absortividade molar da quitosana	47
3.2.3.2 Estudo da cinética de deposição de Quitosana sobre o substrato de quartzo.....	47
3.2.3.3 Monitoramento do crescimento do filmes automontados de QT/NCC	47
3.2.3.4 Determinação da capacidade de adsorção do Bisfenol-A.....	48
3.2.4 Difração de Raios X (DRX)	48
3.2.5 Titulação potenciométrica	49

3.2.5.1 Ponto de Carga Zero (PZC).....	49
3.2.6 Potencial Zeta (ζ)	50
3.2.7 Análise térmica.....	50
3.2.8 Análise elementar.....	50
3.2.8.1 Determinação do grau de substituição de hidroxilas nos NCCs funcionalizados com CMA.....	50
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
3.2.10 Microanálise com Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	51
3.2.11 Microscopia eletrônica de Transmissão	52
3.2.12 Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta Resolução	52
3.2.13 Microscopia de força atômica.....	52
3.2.14 Área superficial e porosidade.....	52
3.3 Caracterização das propriedades e aplicações.....	53
3.3.1 Birrefringência de fluxo.....	53
3.3.2 Estabilidade dos NCCs em diferentes solventes.....	53
3.3.3 Ensaio Mecânicos.....	53
3.3.4 Capacidade de absorção de água.....	54
3.3.5 Adsorção de Bisfenol-A.....	54
3.3.5.1 Curva de calibração analítica	54
3.3.5.2 Avaliação da capacidade de adsorção das amostras CANCC300, CANCC600, CANCC900.....	54
3.3.5.3 Cinética de adsorção do bisfenol A pela amostra CANCC900	54
3.3.5.4 Isoterma de adsorção de bisfenol A.....	55
3.3.6 Adsorção de óleo de soja e óleo motor.....	55
CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE PREPARADOS COM POLPA DE EUCALIPTO.....	56
4.1 Caracterização do NCCs preparados a partir de polpa de eucalipto.....	57
4.1.1 Birrefringência da suspensão de NCCs	57
4.1.2 Morfologia, dimensão e razão de aspecto dos NCCs de polpa de eucalipto.....	57
4.1.3 Estrutura cristalina e índice de cristalinidade.....	60
4.1.4 Espectrometria da região do infravermelho dos NCCs.....	61
4.1.5 Caracterização das cargas superficiais dos NCCs	63
4.1.6 Propriedades térmicas.....	65
4.2 Conclusões Parciais.....	66
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DOS BIONANOCOMPÓSITOS QT-NCC.....	67
5.1 Caracterização do biopolímero.....	68
5.2 Caracterização dos bionanocompósitos QT-NCC.....	71
5.2.1 Propriedades mecânicas.....	74
5.2.2 Capacidade de absorção de água.....	77
5.3 Conclusões parciais.....	78
5.4 Perspectivas para trabalhos futuros	79
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE BIONANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANA COVALENTEMENTE LIGADA A NCCS	80
6.1 Caracterizações dos NCCs funcionalizados com cloreto de metil-adipóila.....	81
6.1.1 Caracterização da ligação do CMA com os NCCs.....	82
6.1.2 Determinação do grau de substituição de hidroxilas por Análise elementar (CHN).....	83
6.1.3 Caracterização estrutural e morfológica dos NCCs funcionalizados com CMA.....	84
6.1.4 Estabilidade em solventes	85
6.1.5 Análise termogravimétrica	86
6.2 Caracterização e propriedades dos bionanocompósitos QT-c-NCC preparados via casting	87
6.2.1 Propriedades mecânicas do bionanocompósitos QT-c-NCC.....	90
6.2.1.1 Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana reticulados com 1,6-diisociano-hexano (HDI).90	
6.2.1.1 Propriedades mecânicas dos bionanocompósitos QT-c-NCC	91
6.2.2 Capacidade de absorção de água.....	94

6.2.2.1 Efeito da reticulação com HDI na capacidade de absorção de água dos filmes de quitosana	94
6.2.2.2. Capacidade de absorção de água dos bionanocompósitos QT-c08-NCC	94
6.3 Conclusões parciais.....	95
6.4 Perspectivas para trabalhos futuros	96
BIONANOCOMPÓSITOS AUTOMONTADOS DE QUITOSANA COM	
NANOCRISTAIS DE CELULOSE	97
7.1 Parâmetros eletrostáticos da QT e dos NCCs.....	98
7.2 Caracterização dos filmes QT/NCC obtidos através de LBL	99
7.2.1 Determinação da absorvidade molar (ϵ) da QT	99
7.2.2 Cinética da deposição de Quitosana sobre quartzo.....	99
7.2.3 Crescimento e caracterização morfológica dos filmes QT/NCC	100
7.2.4 Análise da interação QT/NCC por espectroscopia da região do infravermelho	105
7.3 Conclusões parciais.....	107
7.4 Perspectivas para trabalhos futuros	107
NANOESTRUTURAS DE CARBONO PREPARADOS A PARTIR DA	
PIRÓLISE CONTROLADA DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	109
8.1 Propriedades térmicas dos NCCs.....	110
8.2 Caracterização superficial	111
8.2.1 FTIR.....	111
8.2.2 Titulação potenciométrica e ponto de carga zero.....	112
8.3 Caracterização morfológica e textural	113
8.3.1 Isotermas de adsorção de N_2	113
8.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	114
8.4 Caracterização estrutural	116
8.4.1 Difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman.....	116
8.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR).....	118
8.5 Adsorção de bisfenol A: resultados preliminares	121
8.6 Conclusões parciais.....	124
8.7 Perspectivas para trabalhos futuros	124
MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA VERMI-CULITA EXPANDIDA COM	
NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDAS ATRAVÉS DA	
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE NCCS	127
9.1 Dispersão dos NCCs sobre a superfície da vermiculita	128
9.2 Decomposição térmica dos compósitos VE/NCCs: caracterização dos compósitos VE/CA-NCCs	
.....	132
9.3 Capacidade de absorção de óleo	135
9.4 Conclusões parciais.....	138
9.5 Perspectivas para trabalhos futuros	138
CONCLUSÕES GERAIS	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
ANEXO 1: MATERIAL SUPLEMENTAR.....	154
Capítulo III.....	154
Capítulo IV	155
Determinação da densidade de carga dos NCCs	155
Capítulo V.....	156
Capítulo VI.....	157
Capítulo VII	159
Determinação da absorvidade molar (ϵ) da quitosana.	159
Capítulo VIII.....	160
Capítulo IX.....	162
ANEXO 2: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	163
Artigos submetidos e publicados com dados da tese.....	163
Artigos publicados e submetidos em colaboração.....	163

Trabalhos em congressos	164
<i>Trabalhos completos.....</i>	<i>164</i>
Pôsteres	164
Exposição oral	164
<i>Resumos</i>	<i>165</i>
Distinções.....	165

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura ou símbolo	Significado
d	Dimensão lateral
θ	Ângulo
ϵ	Polaridade dos solventes
$\beta_{1/2}$	Largura a meia altura do pico de difração
$[H^+]$, $[OH^-]$	Concentração de íons H^+ e OH^-
BET	Isoterma de adsorção utilizada na determinação da área superficial
CA_α	Carbono ativado comercial alpha LA
CANCC300	Carbono preparado com nanocristal de celulose pirolisado a 300°C
CANCC600	Carbono preparado com nanocristal de celulose pirolisado a 600°C
CANCC900	Carbono preparado com nanocristal de celulose pirolisado a 900°C
Cb	Concentração da base usada na titulação potenciométrica
CCl_4	Tetracloreto de carbono
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio
CMA	Cloreto de metiladipoíla
CMC	Celulose microcristalina
CT	Complexos específicos terminais reponsáveis pela biosíntese de celulose
D	Diâmetro
$D(hkl)$	Tamanho de Cristalito
DMF	Dimetilformamida
DR	Modelo de Dubinin-Radushkevich para cálculo do volume de microporos
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
E	Módulo elástico ou de <i>Young</i>
EDS	Energia dispersiva de raios X
f	Fator de conversão de carbono obtido da análise elementar
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GA	Grau de acetilação
GD	Grau de desacetilação
GP	Grau de polimerização
GS	Grau de substituição de hidroxilas
K_w	Produto iônico da água
L	Comprimento
L/D	Razão de aspecto
LBL	Deposição camada por camada. Do inglês: <i>layer-by-layer</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MET-AR	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
MFC	Celulose microfibrilar
NCC-c08	Nanocristal de celulose funcionalizado com CMA (GS=15%)
NCC ou NCCs	Nanocristal de celulose ou nanocristais de celulose
NCC-c19	Nanocristal de celulose funcionalizado com CMA (GS= 25%)
NFC	Celulose nanofibrilar

NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NWC	Nanowhisker de celulose
PE	Poli(etileno)
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Poli(poprileno)
PS	Poli(estireno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PZC	Ponto de carga zero
QT/NCC	Bionanocompósitos de quitosana e nanocristais de celulose preparados através da técnica de deposição camada por camada
QT-c-NCC	Bionanocompósitos de quitosana covalentemente ligada aos nanocristais de celulose
QT-c08-NCC	Bionanocompósitos de quitosana covalentemente ligada aos nanocristais de celulose com GS=15%
QT-c19-NCC	Bionanocompósitos de quitosana covalentemente ligada aos nanocristais de celulose com GS=25%
QT-NCC	Bionanocompósitos de quitosana e nanocristais de celulose preparados através de método de evaporação do solvente
RMN 1H	Ressonância Magnética nuclear de hidrogênio
r^2	Coeficiente de determinação
RMS	Rugosidade média obtida com microscopia de força atômica
TG	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
t-NCCs	Nanocristais de celulose extraídos de tunicata
u. a.	Unidade arbitrária
UV-Vis	Espectroscopia da região do ultravioleta e do visível
V_0	Volume inicial presente na célula de titulação
VE/CA-NCC1	Vermiculita recoberta com carbono, obtido com um ciclo de imersão na suspensão de NCCs
VE/CA-NCC4	Vermiculita recoberta com carbono, obtido com quatros ciclos de imersão na suspensão de NCCs
V_{HAN} e K_{HAN}	Volume de equivalência e constante de dissociação ácida
V_i e V_t	Volume de titulante adicionado
WC	Whisker de celulose
X_c	Grau de cristalinidade
ε_D	Deformação relativa ($\Delta L/L$)
Z	Potencial zeta
λ	Comprimento de onda
σ_T	Tensão aplicada (força por unidade de área)
ω	Capacidade de absorção de água
ω_{QT}	Capacidade de absorção de água do filme de quitosana puro
ω_r	Capacidade de absorção relativa de água
ζ	Zeta (Potencial zeta)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura hierárquica da madeira de uma árvore (superior direito) para o tronco, as células ou fibras, as paredes das células, as fibrilas e as moléculas de celulose (canto inferior esquerdo). Em destaque a (canto superior esquerdo) a organização básica da parede de uma fibra vegetal. Adaptado da referência [7].	5
Figura 1.2. (Acima) Biossíntese de celulose a partir de: a) CO_2 e H_2O (fotossíntese) por plantas superiores; b) realizadas por bactérias, invertebrados marinhos e fungos a partir da glicose. (Abaixo) Rotas sintéticas de obtenção de celulose. c) Síntese utilizando fluoreto de celobiose catalisada por celulase [15] d) Síntese partindo 1,2,4-Ortopivalato de 3,6-Di-O-benzyl- α -d-glucose [16].	6
Figura 1.3. Estrutura molecular da celulose.	7
Figura 1.4. a) Representação da biossíntese de cadeias de celulose pelas enzimas celulose sintase que constituem os complexos específicos terminais com forma de “rosetas” presentes na superfície de uma membrana plasmática de células de plantas [17]. b) Estrutura de uma microfibrila mostrando as regiões amorfas e cristalinas.	7
Figura 1.5. Representação esquemática da formação das microfibrilas de celulose de madeira. (a) seção transversal da estrutura formada pelas 6 cadeias de celulose na subunidade dos complexos específicos terminais. Cada retângulo cinza representa uma cadeia de celulose. (b) seção transversal das fibrilas elementares; (c) seção transversal das microfibrilas de celulose composta de 6 fibrilas elementares; (d) seção lateral das microfibrilas mostrando a configuração em série de regiões cristalinas e amorfas [3].	8
Figura 1.6. Estrutura hierárquica da constituição de uma macrofibrila.	8
Figura 1.7. Possibilidades de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose.	9
Figura 1.8. Estruturas cristalinas das celulosas nativas. A celulose I_α apresenta uma estrutura cristalina triclínica (a) enquanto a celulose I_β monoclínica (b). (c) Representação esquemática das células unitárias. Em (d) é mostrada a orientação relativa das células unitárias das estruturas I_α (linha seccionada) e I_β (linha sólida) [3,23].	9
Figura 1.9. Diferentes formas de materiais de celulose. (a) MEV de fibra de madeira, (b) MEV de celulose microcristalina, (c) MET de celulose microfibrilar (d) MET de celulose nanofibrilar oxidada (e) MET de CNCs obtidos de madeira, (f) MEV de celulose bacteriana [3].	11
Figura 1.10. Imagem obtida por Mukherjee em 1952 [30].	12
Figura 1.11. Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.	13
Figura 1.12. Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose durante a preparação de NCCs com H_2SO_4 .	13

Figura 1.13. Imagens de MET obtidas para NCCs preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) bacteriana [47], (b) algodão [51], (c) CMC [45], (d) Rami [56], (e) sisal [59], (f) Tunicata [60].	15
Figura 1.14. (a) fase isotrópica. (b) fase anisotrópica mostrando a torção helicoidal das camadas de NCCs ao longo do eixo colestérico.	15
Figura 1.15. Suspensão de NCCs (0,65% m/V). (a) imagem obtida entre dois polarizadores cruzados mostrando os padrões de birrefringência. (b) imagem obtida da mesma suspensão após uma semana quando atinge-se a concentração crítica e ocorre a separação entre as fases isotrópica (superior) e colestérica (inferior) [47]. (c) Imagem obtida com um microscópio óptico de luz polarizada mostrando a textura de impressão digital da estrutura nemática quiral [50].	16
Figura 1.16. Confetes preparados a partir de filmes obtidos com NCCs. Cada cor foi preparada a partir de suspensões com diferentes concentrações de NaCl [68].	17
Figura 1.17. Dispersões de NCCs em diferentes solventes. (a) NCCs preparados com H ₂ SO ₄ . Da esquerda para a direita: água (como preparado), água (re-disperso), DMSO, DMF, N-metilpirrolidona, ácido fórmico, <i>m</i> -cresol. (b) NCCs preparados com HCl. Da esquerda para a direita: <i>m</i> -cresol, ácido fórmico [69].	18
Figura 1.18. Representação esquemática de uma medida de modulo elástico de NCC baseada na deformação exercida pela força (F) da sonda. Distância do ponto de contato (a) e a distância de separação dos pontos de que suportam o objeto a ser submetido à aplicação da força [77].	19
Figura 1.19. Representação esquemática da deformação em 4 pontos do compósito NCC/epóxi. Aparato utilizado na determinação do módulo elástico de NCCs extraídos de tunicata [78].	19
Figura 1.20. (a) Artigos completos (622) e revisões (24) listados na <i>Web of Science</i> com as palavras-chaves: <i>cellulose nanocrystals or cellulose whiskers or cellulose nanowhiskers</i> . (b) Artigos completos (437) e revisões (20) listados na <i>Web of Science</i> com as palavras-chaves <i>cellulose nanocrystals or cellulose whiskers or cellulose nanowhiskers and composites or nanocomposites</i> .	21
Figura 1.21. Estruturas moleculares dos biopolímeros quitina e quitosana.	26
Figura 1.22. Representação da flexibilidade de (a) PDDA e (b) quitosana mostrando a diferença de aderência entre nanocarga e matriz causada pela rigidez da estrutura molecular dos polímeros. Acima é mostrada a visão lateral [154].	29.
Figura 1.23: Estruturas de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo[162].	31
Figura 1.24. Preparação do gel resorcinol/formaldeído (R/F) para preparação de carbonos porosos	33.
Figura 1.25. Metodologia utilizada na preparação de materiais de carbono com estrutura de poros bem definida e homogênea. Adaptado da referencia [197].	34

Figura 1.26. (a) Estabilidade térmicas de NCCs preparados com HCl e H ₂ SO ₄ em atmosfera de N ₂ . Adaptado da referência [227]. (b) Efeito dos grupos ester-sulfatos na estabilidade térmica dos NCCs preparados com H ₂ SO ₄ . Adaptado da referência [41] a seta indica o aumento da concentração de grupos éster-sulfatos na estrutura.....	37
Figura 3.1. Esquema simplificado do método de evaporação do solvente utilizado na preparação dos bionanocompósitos QT-NCC, QT-c08-NCC e QT-c19-NCC.....	42
Figura 3.2. Esquema dos ciclos de repetição para obtenção dos filmes de QT/NCC obtidos pela técnica de deposição camada por camada.	45
Figura 4.1. Birrefringência de fluxos de uma suspensão de NCCs 1,4%(m/v) extraídos de polpa de celulose de eucalipto.	57
Figura 4.2: (a, b, c) Imagem de MET dos NCCs preparados com polpa de eucalipto. (d) Imagem das fibras de celulose obtidas com MEV. A barra de escala é de 500 nm em (a) e 200nm em (b) e (c).....	58
Figura 4.3. a) Imagens topográficas obtidas com MFA em modo <i>tapping</i> para os NCCs de polpa de eucalipto (5 µm x 5 µm). Os perfis de altura ao longo das linhas indicadas em (a) são mostradas em (b).	59
Figura 4.4. Difrátogramas de raios X obtidos para as fibras de celulose de polpa de eucalipto e NCCs preparados.	60
Figura 4.5. Espectro FT-IR das fibras de celulose e NCCs.	62
Figura 4.6. Curva de titulação potenciométrica obtida para os NCCs.	64
Figura 4.7. Comparação entre a estabilidade térmica, em atmosfera de N ₂ , das fibras de celulose de eucalipto e NCCs preparados. (a) TG e (b) DTG.	65
Figura 5.1. Espectro da região do infravermelho (FT-IR) obtido para a amostra de quitosana. ..	68
Figura 5.2. Curvas de titulação potenciométrica obtidas para a quitosana (a). Primeira derivada das curvas mostradas em (a) indicando os volumes de equivalência obtidos (b).	69
Figura 5.3: Espectro de RMN 1H obtido para a quitosana. A área sob os picos está normalizada com relação ao pico centrado em δ3,19 ppm.	70
Figura 5.4: Espectros FT-IR (a) e da região de alta frequência (b) obtidos para os bionanocompósitos (QT-NCC) com diferentes concentrações de NCCs.	71
Figura 5.5. Difrátogramas de raios X obtidos para os filmes de quitosana pura, NCC puro e amostras QT-NCC.....	72
Figura 5.6: Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de N ₂ para os NCCs, QT e bionanocompósitos QT-NCC (a). Derivada da análise termogravimétrica obtidas para os bionanocompósitos QT-NCC (b). (Abaixo canto direito) Amplificação da região tracejada em (b).	73
Figura 5.7. Imagens obtidas com MEV da fratura dos bionanocompósitos QT-NCC.	73

Figura 5.8. Efeito da concentração de NCCs nas curvas de tensão-deformação obtidas para os bionanocompósitos QT-NCC.	74
Figura 5.9. Ampliação da região de baixa tensão-deformação da Figura 5.8 mostrando a variação do módulo elástico com a concentração de NCCs. O valor do módulo elástico é obtido através do coeficiente angular da curva nesta região. A seta indica o aumento do coeficiente angular proporcional à concentração de NCCs.....	75
Figura 5.10. Efeito da concentração de NCCs nas propriedades mecânicas, módulo de Young (E) e resistência a tração (σ_T), dos bionanocompósitos QT-NCC.	75
Figura 5.11. Efeito da concentração de NCCs na capacidade de absorção de água relativa dos bionanocompósitos QT-NCC.	78
Figura 6.1. Representação da reação realizada para funcionalizar os NCCs com o grupo funcional éster terminal	81
Figura 6.2. Espectros FT-IR obtidos para as amostras de NCC antes e após a funcionalização com CMA.....	82
Figura 6.3. Imagens obtidas com MET para os NCCs preparados com polpa de eucalipto (a, b), e funcionalizados com CMA, amostra NCC-c08 (c) e NCC-c19 (d). A barra de escala em todas as imagens é de 200nm.	84
Figura 6.4. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras NCC, NCC-c08 e NCC-c19.....	85
Figura 6.5. Imagens da suspensão de NCCs modificados e não-modificados obtidas após 15 minutos da preparação das dispersões de NCC (I) e NCC-c19 (II). DMF = Dimetilformamida, THF = tetrahidrofurano, Acetato = acetato de etila.....	86
Figura 6.6. a) Curvas termogravimétricas obtidas em N_2 para os NCCs preparados com polpa de eucalipto antes e após a funcionalização com CMA. b) DTG.....	87
Figura 6.7. Representação esquemática da reação entre os grupos $-NH_2$ da quitosana com os grupos ésteres terminais ancorados na superfície dos NCCs.	88
Figura 6.8. Espectros FT-IR obtidos para NCC-c19 (I), NCC-c19 purificado após a reação com quitosana (II) e QT (III).	89
Figura 6.9. (a) Espectros FT-IR obtidos para NCC (I), NCC purificado após a reação com quitosana (II) e QT (III).	90
Figura 6.10. (a) Curvas de tensão-deformação obtidas para a QT e QT reticuladas com HDI. (b) Efeito da reticulação com HDI na resistência a tração da quitosana.	91
Figura 6.11. Efeito da concentração de NCCs nas curvas de tensão-deformação obtidas para os bionanocompósitos QT-c08-NCC.....	92
Figura 6.12. Efeito da concentração de NCCs nas propriedades mecânicas, módulo de Young (E) e resistência a tração, dos bionanocompósitos QT-c08-NCC.	92

Figura 6.13. Comparação dos resultados obtidos com a concentração dos NCCs não modificados e funcionalizados com CMA nas propriedades mecânicas da quitosana. (a) resistência a tração e (b) módulo elástico.	93
Figura 6.14. Capacidade de absorção de água do filmes de quitosana reticulados com HDI.	94
Figura 6.15. Comparação entre as capacidades de absorção relativa de água entre os bionanocompósitos QT-NCC, QT-c08-NCC.	95
Figura 7.1. a) Espectros UV-Vis obtidos para as soluções de QT em diferentes concentrações. b) absorbância em 194 nm obtidas para as diferentes concentrações de quitosana em ácido acético 5%. O coeficiente angular da reta mostrada em (b) é 6.10 L.g^{-1} . Os cálculos estão demonstrados no material suplementar.	90
Figura 7.2. Resultados obtidos para o estudo da cinética de deposição de quitosana.	100
Figura 7.3. Espectros de absorção UV-Vis obtidos para os filmes crescidos sobre substrato de quartzo com um tempo de deposição de 10 minutos como função do número de bicamadas de QT/NCCs	101
Figura 7.4. a) Absorbância em 194 nm em função do número de bicamadas de QT/NCCs. b) Quantidade de quitosana depositada por bicamada.	102
Figura 7.5. Caracterização de um filme com 20 bicamadas com magnificações de 40.000 (a) e 80.000x (b). A seta branca em (b) indica a espessura das 20 bicamadas.	102
Figura 7.6. Imagens de microscopia de Força atômica obtidas em modo <i>Tapping</i> com áreas de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ (a) e $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (b) de um filme com 20 bicamadas de QT/NCC crescido sobre um substrato de vidro.	103
Figura 7.7. Morfologia superficial de um filme com 20 bicamadas de QT/NCC sobre um substrato de vidro com magnificações de 50.000 (a) e 100.000 X (b).	104
Figura 7.8. FTIR obtidos para filmes de NCC (I), nanocompósito de QT/NCC com 30 bicamadas (II) e QT pura (III). (a) espectro FTIR de 500 a 4000 cm^{-1} . (b) amplificação do espectro mostrando o deslocamento da banda N-H no nanocompósito de 1558 para 1530 cm^{-1}	106
Figura 7.9. Filmes de QT/NCC reticulados com glutaraldeído crescidos em substrato de vidro. a) reticulação realizada após a deposição da camada de quitosana. b) reticulação realizada após a deposição da camada de NCC.	108
Figura 8.1. (a) TG das fibras de celulose de eucalipto e NCCs obtidos através da hidrólise com H_2SO_4 . (b) DTG obtida da análise termogravimétrica dos NCCs. (c) amplificação da região marcada em (b) Resultados obtidos em atmosfera de N_2	110
Figura 8.2. NCCs antes e após a pirólise em diferentes temperaturas.	111
Figura 8.3. Espectros FT-IR dos NCCs antes e após a pirólise em diferentes temperaturas.	112
Figura 8.4. (a) Curvas de titulação potenciométrica das amostras CANCC300, CANCC600 e CANCC900. (b) Amplificação da curva mostrando com mais detalhes a faixa de volume adicionado entre 3-6 mL.	113

Figura 8.5. Imagens obtidas com MEV dos NCCs antes e após o tratamento térmico a 300, 600 e 900°C.....	115
Figura 8.6. Difrátogramas de raios X obtidos para os NCCs e amostras pirolisadas em diferentes temperaturas.	116
Figura 8.7. Espectros de espalhamento Raman obtidos para os NCCs antes e após a pirólise em diferentes temperaturas.	117
Figuras 8.8. Imagens obtidas com MET de alta resolução da amostra de NCC pirolisada a 300°C. As setas indicam a presença de 10 planos com uma distância interplanar média de 3,24 Å.....	118
Figuras 8.9. Imagens obtidas com MET de alta resolução da amostra de NCC pirolisada a 600°C. Em e) as setas indicam a presença estruturas ovalóides.	119
Figuras 8.10. Imagens das nanoestruturas de carbono obtidas com MET de alta resolução da amostra de NCC pirolisada a 900°C.	120
Figura 8.11. Evolução da morfologia das nanoestruturas de carbono em função da temperatura de pirólise. Com a pirólise a 300°C tem-se um carbonização incompleta, porém pode ser verificado a presença de nanotubos de carbono, que praticamente desaparecem com a pirólise a 600-900°C. Nestas temperaturas as principais estruturas são placas, esferas amorfas e estruturas ovais.....	120
Figura 8.12. Estrutura molecular do bisfenol A.	121
Figura 8.13. Capacidade de adsorção dos NCCs antes e após a pirólise a 300, 600 e 900 °C por 1 hora. Estes resultados foram obtidos com a adição de 1,0mg dos adsorventes em 25 mL de uma solução de bisfenol A com concentração de 20 mg/L.	122
Figura 8.14. (a) Isotermas de adsorção (Temperatura = 25 ±2 °C) obtidas para a amostra CANCC900 e carvão ativado alpha LA (CA α). (b) Isotermas ajustadas com o modelo de Langmuir	122
Figura 8.15. Efeito da área superficial na capacidade de adsorção de bisfenol A pelas amostras pirolisadas a 300, 600 e 900 °C. Os valores de adsorção foram obtidos com uma concentração inicial da solução de bisfenol A foi de 20 mg/L na presença de 1,0mg dos adsorventes.....	123
Figura 8.16. Evolução da estrutura gráfica do carbono preparado a 300°C em diferentes intervalos de tempo.	125
Figura 8.17. Evolução da estrutura gráfica do carbono preparado 300°C por 24 horas com o tratamento térmico a 400 e 500°C.	125

Figura 8.18. Imagens obtidas com MEV mostrando partículas de ferro recobertas com carbono. Estruturas obtidas através da simples mistura de sais de ferro a dispersão de NCCs, que foram posteriormente pirolisados.....	126
Figura 9.1. Espectros FT-IR obtidos para a amostra VE, VE/NCC e NCCs liofilizados.	128
Figura 9.2. Imagens obtidas com MEV da superfície e laterais das amostras VE (A) e VE/NCCs (B e C).	129
Figura 9.3. Distribuição dos elementos Si, Al e C na superfície da amostra VE/NCC obtidas através do mapeamento com energia dispersiva de raios X (EDS).	130
Figura 9.4. (A) Curvas termogravimétricas obtidas para as amostras VE, VE/NCC em atmosfera de N ₂ . (B) Amplificação da região de massa relativa de 100 a 90%.	131
Figura 9.5. Imagens das vermiculitas antes (A) e após o tratamento térmico a 900 °C (B). O detalhe em A e B mostram a imagem obtida com microscopia óptica da superfície destes materiais com um aumento de 20x.	132
Figura 9.6. Espectros de espalhamento Raman da superfície da vermiculita recoberta com NCCs antes e após a decomposição térmica a 900°C.	133
Figure 9.7. Distribuição dos elementos Si, Al e C na superfície da amostra VE/NCC obtidas através do mapeamento com energia dispersiva de raios X (EDS) após o tratamento térmico a 900 °C. O espectro de EDS é mostrado na Figura 9.S2.	134
Figure 9.8. Imagens obtidas com MEV da superfície e lateral das amostras VE e VE/CA-NCC4.	135
Figura 9.9. Capacidades de absorção de óleo de soja e de motor das amostras VE, VE/NCC, VE/CA-NCC1 e VE/CA-NCC4.	136
Figura 9.10. Relação entre a capacidade de absorção de óleo e a quantidade de carbono depositada sobre a estrutura da argila. Os percentuais de carbono foram obtidos através de análise elementar.	136
Figura 9.11. Esquema simplificado da deposição dos NCCs presentes numa dispersão aquosa sobre a superfície da VE através de ciclos de imersão, secagem do material e pirólise, formando diferentes estruturas e modificando totalmente a morfologia e as propriedades da argila.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Variação do grau de cristalinidade (X_c), tamanho de cristalito $D(hkl)$ e (d) dimensão lateral das microfibrilas de diferentes fontes de celulose nativa.....	10
Tabela 1.2. Definições dos tipos de partículas baseadas em celulose com relação ao tamanho. Adaptado da referência [3].....	11
Tabela 1.3. Dimensões dos NCCs preparados a partir de diferentes fontes.....	14
Tabela 1.4 Comparação entre o módulo de elasticidade de diferentes materiais.	20
Tabela 1.5. Nanocompósitos poliméricos preparados com NCCs e tipos de funcionalização/modificação realizadas nos NCCs.....	22
Tabela 1.6. Métodos de processamento, principais objetivos envolvendo nanocompósitos de biopolímeros preparados com NCC não modificados e modificados.....	25
Tabela 1.7. Nanocompósitos de quitosana preparados com diferentes nanocargas.	27
Tabela 3.1. Nomenclatura das amostras de vermiculita recobertas com carbono com diferentes ciclos de imersão na dispersão de NCCs.	46
Tabela 4.1. Comparação entre comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) dos NCCs preparados neste trabalho com os NCCs obtidos com outras fontes de celulose.....	60
Tabela 4.2. Parâmetros cristalográficos: tamanho de cristalito (D_{hkl}) e cristalinidade (X_c) obtidos para as fibras de celulose de polpa de eucalipto e NCCs.....	61
Tabela 4.3. Localização das bandas de absorção características de celulose I e II com suas respectivas ligações químicas. Adaptado da referência [251].....	63
Tabela 4.4. Caracterização das propriedades eletrostáticas dos NCCs. A densidade de carga foi obtida a partir da quantidade de grupos funcionais obtidos através da titulação potenciométrica. Os cálculos são mostrados no material suplementar.	64
Tabela 5.1: Graus de desacetilação da quitosana utilizada neste trabalho, obtidos através das diferentes técnicas.	70
Tabela 5.2. Melhorias observadas por outros autores nas propriedades mecânicas de quitosana com diferentes nanocargas.....	77
Tabela 6.1. Análise elementar dos nanocristais de celulose antes e após a funcionalização química com CMA.	83
Tabela 7.1. Caracterização das propriedades eletrostáticas dos NCCs e QT.	98
Tabela 8.1. Efeito da temperatura de pirólise nos grupos funcionais superficiais e PZC dos materiais carbonosos preparados.....	113
Tabela 8.2. Parâmetros texturais extraídos das isotermas de adsorção de N_2	114
Tabela 8.3: Capacidade máxima de adsorção (Q) obtida com a equação de Langmuir para a adsorção do bisfenol A nas amostras CANCC900 ($r^2=0,999$) e CA_α ($r^2=0,994$) e valores obtidos em outros trabalhos.....	123

RESUMO

Nesta tese de doutorado, nanocristais de celulose (NCCs), preparados a partir de polpa de eucalipto, foram utilizados como material de reforço em bionanocompósitos poliméricos com o biopolímero quitosana e na preparação de nanoestruturas de carbono, através de pirólise controlada. As nanoestruturas de carbono obtidas foram usadas para modificar a superfície de vermiculita expandida (VE).

Os NCCs foram obtidos por meio da hidrólise da polpa de eucalipto com H_2SO_4 e caracterizados com diferentes técnicas incluindo MET, DRX, FT-IR e titulação potenciométrica. Os NCCs obtidos apresentaram em média 145 ± 25 nm de comprimento e $6 \pm 1,5$ nm de diâmetro e uma superfície negativamente carregada, com 141 mmol.Kg^{-1} de grupos funcionais ácidos na superfície dos nanocristais.

Para preparação dos bionanocompósitos de quitosana com NCCs foram utilizadas três diferentes estratégias. Primeiro, os bionanocompósitos de quitosana com NCCs foram preparados utilizando o método de evaporação do solvente. O efeito da incorporação dos NCCs nas propriedades mecânicas, térmicas e de capacidade de absorção de água dos filmes dos nanocompósitos com diferentes concentrações de NCCs foram avaliados. Foi verificado que os NCCs encontram-se uniformemente dispersos na matriz interagindo fortemente com as cadeias poliméricas da quitosana. Essas interações fortes resultaram em melhorias de até 160% no módulo de elasticidade, 115% na resistência a tração e numa diminuição significativa da capacidade de absorção de água do biopolímero. Nos bionanocompósitos obtidos através da ligação química entre os NCCs e a quitosana foram observadas propriedades mecânicas semelhantes às observadas para os materiais preparados com NCCs não funcionalizados. No entanto, neste compósito, a diminuição da capacidade de absorção de água foi consideravelmente maior que a observada no material obtido pela simples incorporação de NCCs no biopolímero. A técnica de deposição camada por camada foi também utilizada para preparação de filmes finos de bionanocompósitos QT/NCCs. Verificou-se, com a espectroscopia UV-Vis, um crescimento linear dos filmes com os ciclos de imersão, e, em cada ciclo mediu-se uma deposição de $14,7 \text{ mg.m}^{-2}$ de quitosana. Essa massa de quitosana depositada, mais a camada de NCC formaram uma bicamada (QT+NCC) de 7 nm de espessura. Além disso, imagens obtidas com MEV mostraram que a superfície dos filmes apresentam uma morfologia porosa tipo “espaguete” sendo

caracterizada, por microscopia de força atômica (MFA), como relativamente suave com um valor de rugosidade médio menor que 11 nm para um filme de 20 bicamadas.

Os NCCs foram também utilizados na preparação de nanoestruturas de carbono por meio de pirólise em diferentes temperaturas. Foi verificado que as diferentes temperaturas de pirólise modificam profundamente as características do carbono obtido. Com a pirólise a 300°C tem-se uma carbonização incompleta, entretanto foi possível identificar através da MET-AR a presença de estruturas tubulares com ordenamento grafítico. Com o aumento da temperatura de pirólise para 600 e 900°C, as estruturas tubulares desaparecem e outras, constituídas de carbono amorfo e carbono grafítico, com morfologia esférica e oval predominam. Além disso, há um significativo aumento na área específica e volume de micro e mesoporos com a elevação da temperatura de pirólise. Os materiais obtidos foram então utilizados na adsorção de bisfenol A. A amostra de NCC pirolisada a 900°C (CANCC900) apresentou uma significativa afinidade pela molécula do bisfenol A, apresentando uma capacidade de adsorção rápida e alta. A capacidade máxima de adsorção, obtida com o ajuste dos dados pela isoterma de Langmuir, foi de 1029 mgg⁻¹. Essa alta capacidade de adsorção foi atribuída à maior área superficial e também a maior acessibilidade à superfície, proporcionada pelo significativo montante de mesoporos.

Finalmente, os NCCs foram dispersos e depositados sobre a superfície de vermiculitas expandidas através do simples controle dos ciclos de imersão. A deposição de NCCs sobre a superfície da vermiculita foi confirmada por FTIR e TG. Posteriormente, as vermiculitas recobertas com NCC foram pirolisadas a 900°C para a formação de uma camada superficial de carbono nanoestruturado amorfo e grafítico. A presença desta camada de carbono modificou significativamente a morfologia da superfície, assim como o seu caráter hidrofóbico/hidrofílico aumentado a capacidade de absorção de óleo vegetal e de motor em 250 e 100%, respectivamente, em relação à VE.

Palavras-chave: nanocristais de celulose, quitosana, nanocompósitos poliméricos, carbono nanoestruturado, vermiculita, nanocompósito híbrido.

ABSTRACT

In this work, cellulose nanocrystals (CNCs) were prepared from eucalyptus cellulose pulp and were used as reinforcement material for chitosan biopolymer (CH). In addition, the CNCs were used to form carbon nanostructures through controlled pyrolysis and the carbon nanostructures obtained were used to modify the surface of expanded vermiculite clay (EV).

The CNCs were obtained by hydrolysis of eucalyptus cellulose pulp using H_2SO_4 and characterized with different techniques including TEM, XRD, FT-IR and potentiometric titration. The length and diameter of the CNWs were characterized as being 145 ± 25 nm and 6 ± 1.5 nm, respectively. Potentiometric titration gave 141 mmol.kg^{-1} of sulfates groups on the whiskers surface.

In order to prepare the chitosan/CNCs bionanocomposites, three different strategies were used. Firstly, chitosan/CNCs were prepared using the simple casting method. The effect of different concentrations of CNCs on the mechanical and thermal properties and water absorption capacity of the films were evaluated. It was found that the CNCs were uniformly dispersed throughout the matrix, interacting strongly with the polymer chains of chitosan. These interactions resulted in a strong improvement in the tensile modulus (up to 160%) and in the tensile strength (up to 115%). Also, a significant decrease in water absorption capacity of the biopolymer was measured. The second approach was the preparation of bio-based nanocomposite through covalent linkage between CH and CNCs. These nanocomposites showed similar mechanical properties compared to those observed for materials prepared from the simple casting method. On the other hand, the water resistance properties were considerably enhanced for the CH-graft-CNCs relative to those systems obtained from the casting method.

Finally the layer-by-layer (LBL) technique was also used to prepare thin films of chitosan/CNCs. The film growth was followed by UV-vis spectroscopy and showed the deposition of 14.7 mgm^{-2} of chitosan polymer in each cycle. Scanning electron microscopy showed high density and homogeneous distribution of CNCs adsorbed on each chitosan layer. Cross section characterization of the assembled films indicates an average of ~ 7 nm of thickness per bilayer. The surface of the film also shows a morphology made by laterally aggregated nanowhiskers generating a morphology which looks like a bundle of “*spaghetti-like*” fibers. The film surface was also

characterized by AFM and showed a relatively smooth surface having the roughness values lower than 11 nm for a film of 140nm.

The NCCs were also used in the preparation of carbon nanostructures by pyrolysis at different temperatures. It was found that different pyrolysis temperatures deeply modify the characteristics of the carbon obtained. With the pyrolysis at 300 °C, the CNCs presented an incomplete carbonization, but this sample showed (using HR-TEM) the presence of tubular structures with graphitic order. With increasing pyrolysis temperature to 600 and 900 °C, the tubular structures disappear, and other carbon nanostructures take place, mainly spherical nanoparticles, consisting of amorphous and graphitic carbon. In addition, it was observed a significant increase in specific surface area and volume of micro-and mesopores with increasing temperature of pyrolysis.

The materials were then used in the adsorption of bisphenol A. The sample obtained at 900°C (CANCC900) showed a significant affinity for bisphenol A moieties, showing a rapid and high adsorption capacity. The maximum adsorption capacity obtained from the fitting data of the Langmuir isotherm was 1029 mgg⁻¹. This high adsorption capacity was attributed to large surface area and also due to the great accessibility to the surface by the significant amount of mesopores.

Finally, the NCCs were dispersed on the expanded vermiculite surface (EV) through the simple control of dipping cycles. The deposition of the NCCs on the surface of the vermiculite was confirmed by FTIR and TG. Subsequently, the composites CNCs/EV were pyrolyzed at 900 °C to form a surface layer of amorphous and nanostructured graphitic carbon. The presence of these carbon nanostructures on the EV surface produced a hydrophobic character on the vermiculite surface and strongly increased the oil absorption capacity for soy bean and engine oil.

Keywords: cellulose nanocrystals, chitosan, polymer nanocomposite, carbon nanostructured, vermiculite and hybrid nanocomposite.

Introdução

O petróleo já é há algum tempo a principal fonte da matriz energética mundial. Além disso, diversas outras substâncias são provenientes deste combustível fóssil, como os materiais poliméricos, dos quais destacam-se os denominados “quatro grandes” (*big four*) - poli(etileno) (PE), poli(propileno) (PP), poli(estireno) (PS) e o poli (cloreto de vinila) (PVC) [1]. A princípio, outros combustíveis fósseis como o gás natural e o carvão mineral poderiam substituir o petróleo, entretanto, eles são de difícil transformação em matéria-prima para a indústria química e não iriam resolver o outro grande e preocupante problema relacionado com o petróleo: o impacto ambiental devido à formação de CO₂ e gases sulfurados e nitrogenados gerados na sua queima ou transformação [2].

A pressão sobre o meio ambiente é cada vez maior, assim como a demanda de consumidores, indústria e governos por materiais não baseados em petróleo, provenientes de fontes renováveis, sustentáveis, biodegradáveis e que não gerem riscos para a saúde e segurança de ambientes, pessoas e animais [3]. Dessa forma, pesquisas que busquem o desenvolvimento de novos produtos, provenientes de fontes renováveis, que possam manter o equilíbrio de CO₂ no planeta são cada vez mais necessárias.

Dentro deste contexto, o Brasil passa a ter um papel de destaque, pois de acordo com as Nações Unidas¹, o país passará a ser, em um futuro próximo, o maior produtor e exportador de produtos agrícolas do mundo, gerando todos os anos milhares de toneladas de biomassa [4] da qual pode-se extrair biopolímeros e outras substâncias que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos ambientalmente corretos por meio do desenvolvimento da indústria petroquímica do século XXI [2]. De fato, o país já tem contribuído neste sentido, principalmente através da produção de bicomcombustíveis e mais recentemente, a preparação de biopolímeros, o poli(hidroxibutirato) (PHB) e o poli(etileno) “verde”, preparados a partir do bagaço de cana e do etanol, respectivamente. As pesquisas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis são crescentes, uma vez que a disponibilidade de

¹ Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) e pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE).

biopolímeros, relativamente mais baratos, é abundante na natureza. Porém, os biopolímeros naturais apresentam, de um modo geral, propriedades mecânicas muito inferiores às verificadas nos materiais provenientes do petróleo, necessitando, dessa forma, de melhorias significativas por meio, principalmente, do desenvolvimento de compósitos, com utilização preferencial de reforços ou cargas que sejam também renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis.

A celulose é o principal componente da biomassa e os materiais provenientes deste biopolímero vêm sendo utilizados pela sociedade há centenas de anos. Todavia, as propriedades, funcionalidades, durabilidade e uniformidade necessárias para a próxima geração de produtos baseados em celulose não podem ser alcançadas pelos tradicionais materiais celulósicos. Ou seja, produtos florestais tradicionais têm seu lugar, mas não podem atender às demandas da sociedade moderna com relação à necessidade de materiais de alto desempenho para aplicações tradicionais estabelecidas e para as aplicações relativamente novas como, por exemplo, embalagens antibacterianas e biodegradáveis [3]. Felizmente, existe uma unidade de reforço fundamental usada para fortalecer todas as estruturas subsequentes dentro de árvores, plantas, alguns organismos marinhos e algas: os nanocristais de celulose (NCCs). Os NCCs são domínios cristalinos de celulose que apresentam diferentes e interessantes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas quando comparada com as estruturas celulósicas de maior dimensão. Isso se deve ao fato que, com a extração de celulose em escala nanométrica, a maioria dos defeitos associados com a estrutura hierárquica de um organismo vegetal podem ser removidos, gerando uma nova base de construção para a preparação de uma nova geração de materiais, como os compósitos, baseados em celulose. A potencialidade e, conseqüentemente, o interesse na utilização e desenvolvimento destas nanopartículas é bem representado pelos recentes artigos de revisão publicados em periódicos indexados de alto fator de impacto [3, 5, 6]. De fato, há uma grande expectativa com relação a utilização destas nanoestruturas no desenvolvimento de materiais avançados relacionados a nanocompósitos, filmes finos e dispositivos ópticos [7]. O interesse é tal, que alguns autores falam em substituição dos nanotubos de carbono por NCCs, como material de reforço em polímeros [8]. Isso se justifica pelo fato de eles possuírem custo relativamente baixo, serem de fácil obtenção e por apresentarem excelentes propriedades mecânicas (apresenta um módulo elástico maior que o do Kevlar), aliada a uma baixa densidade ($1,6\text{gcm}^{-3}$), biodegradabilidade,

biocompatibilidade e possibilidade de modificação química devido à presença de hidroxilas superficiais [9]. Apesar das grandes expectativas, quatro grandes desafios podem ser identificados na utilização dos NCCs: diminuição dos danos causados a estrutura durante o processo de extração, controle maior sobre a faixa de tamanho das partículas, diminuição dos custos do processo de extração (para viabilizar a produção em escala industrial) e uma adequada compatibilização à matrizes poliméricas de diferentes naturezas [3]. Com relação à produção industrial, algumas instalações de plantas piloto foram feitas ou estão em fase de projeto para processamento de NCC [10].

Visando a aplicação direta de duas das propriedades dos NCCs (especificamente, mecânicas e térmicas), nessa tese de doutorado foram preparados compósitos poliméricos e carbonos nanoestruturados a partir de NCCs preparados de polpa de eucalipto.

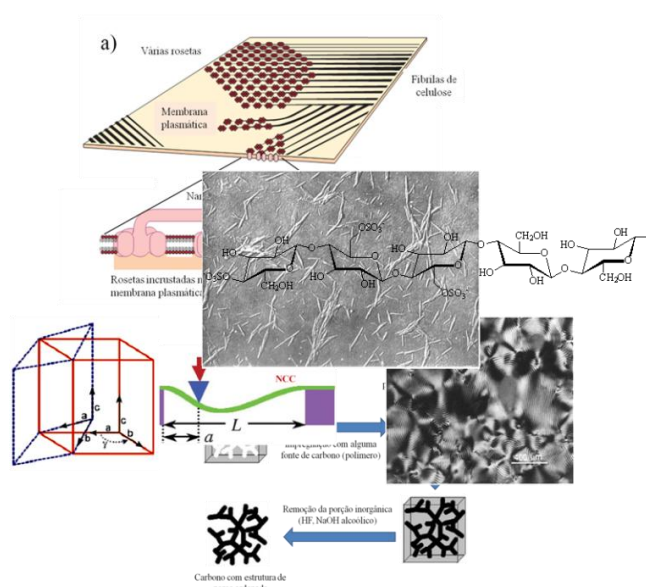
No que diz respeito à utilização dos NCCs como reforço, nesse trabalho foram preparados nanocompósitos poliméricos com o biopolímero quitosana. O objetivo principal na preparação destes nanocompósitos foi melhorar as propriedades mecânicas e a inerente sensibilidade a água da quitosana, que restringe sua utilização em ambientes úmidos. Os nanocompósitos foram preparados através da mistura do biopolímero com os NCCs e subsequente evaporação de solvente, através do método de construção camada por camada e através de ligação química entre os NCCs e a quitosana.

O outro tema explorado nessa tese diz respeito a uma nova utilização dos nanocristais de celulose baseada na sua dimensão e propriedades térmicas. Os NCCs apresentam uma menor temperatura de decomposição e uma maior massa residual de carbono fixo frente os materiais celulósicos tradicionais, que aliada ao tamanho nanométrico, morfologia, facilidade de preparação e baixo custo faz com que este nanomaterial seja um excelente precursor para a produção de nanoestruturas de carbono. Essas nanoestruturas apresentam uma ampla gama de aplicações em diferentes campos científicos, como por exemplo, adsorção, catálise e capacitores eletroquímicos. Os carbonos obtidos foram utilizados na adsorção de bisfenol A, um importante contaminante emergente. Por fim, os NCCs foram utilizados na preparação de um nanocompósito híbrido através da sua deposição e decomposição térmica sobre superfície do argilomineral vermiculita, modificando o caráter hidrofílico da argila. O nanocompósito obtido foi então utilizado como adsorvente de óleo de motor e soja.

Capítulo I

Revisão bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica relacionada aos materiais desenvolvidos nesta tese. Primeiramente, as características físico-químicas (estrutura molecular e cristalina, reatividade) da celulose são descritas. A seguir, o mecanismo da



biossíntese deste biopolímero é descrito com o objetivo de definir e apresentar as diferentes partículas que podem ser preparadas a partir deste biomaterial, incluindo os nanocristais de celulose (NCCs). Na segunda parte, a história de sua descoberta, as formas de preparação, principais fontes, características físico-químicas e propriedades ópticas e mecânicas dos NCCs são

apresentadas. Dentro do tópico “Propriedades mecânicas dos NCCs”, que é a maior justificativa para o uso destes materiais como reforço de polímeros, é feita uma revisão dos diferentes nanocompósitos que têm sido preparados com NCCs. Um tópico, restrito ao biopolímero quitosana é apresentado, assim como os diferentes nanocompósitos preparados com este biopolímero utilizando diferentes materiais de reforço (nanotubos de carbono, grafeno, argilas), incluindo os recentes trabalhos que utilizam nanocristais de celulose. Em seguida, será feita uma breve descrição sobre os principais métodos, precursores e características dos diferentes carbonos porosos, assim como de alguns nanocompósitos híbridos preparados com estes materiais. Por fim são discutidas as propriedades térmicas dos NCCs, que aliadas as suas outras características, capacita o seu uso no desenvolvimento de novos materiais carbonosos, assim como a descrição de alguns trabalhos que utilizam celulose na preparação de carbonos porosos.

1.1 Celulose

As fibras vegetais que constituem a biomassa estão organizadas em camadas primária e secundária que são majoritariamente constituídas de hemicelulose, lignina e celulose. A camada secundária é subdividida em camadas S1, S2 e S3 (Figura 1.1). A camada S2 é a mais espessa, responsável pela resistência mecânica da fibra, pois é basicamente constituída de celulose (~90%) na forma de micro/macrofibrilas [11].

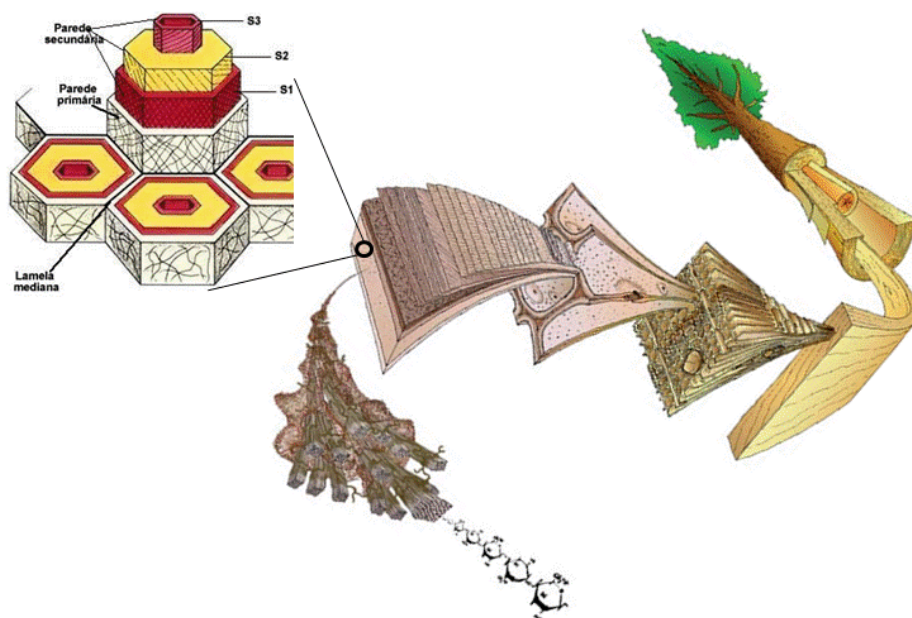


Figura 1.1. Estrutura hierárquica da madeira de uma árvore (superior direito) para o tronco, as células ou fibras, as paredes das células, as fibrilas e as moléculas de celulose (canto inferior esquerdo). Em destaque (canto superior esquerdo) a organização básica da parede de uma fibra vegetal. Adaptado da referência [7].

A celulose é o composto orgânico mais abundante na crosta terrestre. Estimam-se valores da ordem de 180 bilhões de toneladas produzidas por ano [12] sendo que a imensa maioria é biossintetizada por plantas superiores e algas, por meio da fotossíntese, e por outros organismos não-fotossintetizantes como bactérias, invertebrados marinhos, fungos e amebas. Entretanto, celulosas também podem ser preparadas no laboratório [13, 14]. Na Figura 1.2 são mostradas as principais formas de preparação de celulose. Independente de sua origem, a celulose pode ser caracterizada como um homopolímero de alta massa molar formado por ligações do tipo β -1,4 de unidades de D-glicose sendo que cada unidade está deslocada 180° com relação a seus

vizinhos, e o segmento de repetição é frequentemente considerado como sendo um dímero de glicose, conhecido como celobiose (Figura 1.3).

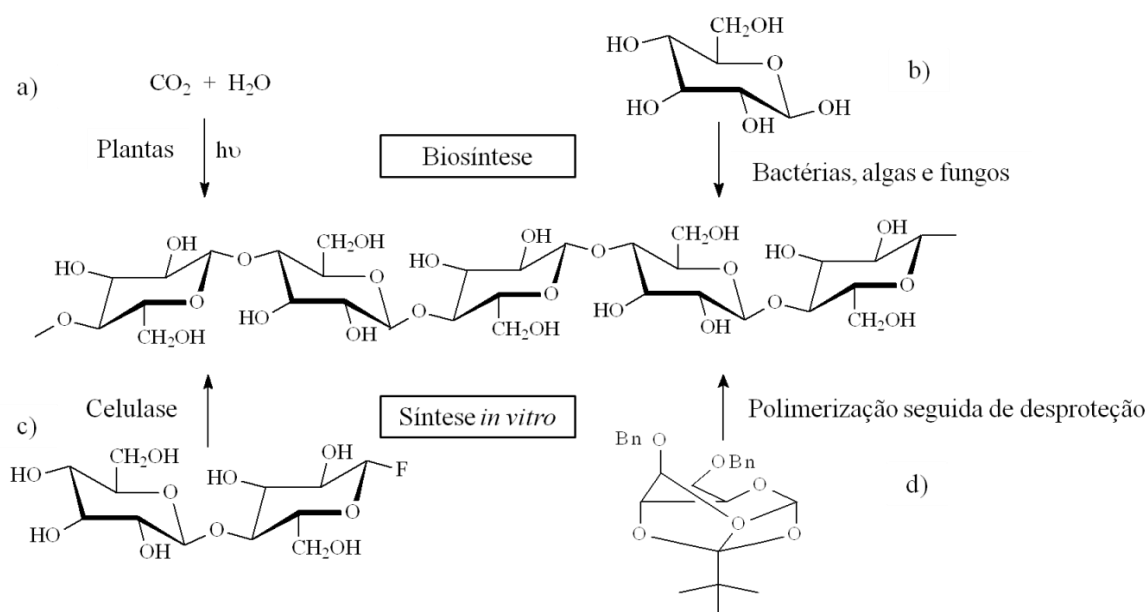


Figura 1.2. (Acima) Biossíntese de celulose a partir de: a) CO_2 e H_2O (fotossíntese) por plantas superiores; b) realizadas por bactérias, invertebrados marinhos e fungos a partir da glicose. (Abaixo) Rotas sintéticas de obtenção de celulose. c) Síntese utilizando fluoreto de celobiose catalisada por celulase [15] d) Síntese partindo 1,2,4-Ortopivalato de 3,6-Di-O-benzil- α -D-glucose [16].

Foi demonstrado por espectrometria de RMN ^1H que a β -D-glucopiranosose adota a conformação de cadeia $^4\text{C}_1$, que é a conformação de menor energia livre da molécula [5]. Como consequência, os átomos de hidrogênio estão posicionados perpendicularmente ao plano formado pelos quatro átomos de carbono centrais (posição axial), enquanto os grupos hidroxila são posicionados na posição equatorial. Cada cadeia de celulose possui uma funcionalidade química diferente nas extremidades da cadeia polimérica. Em uma das extremidades tem-se o produto de um álcool e um aldeído, ou seja, uma unidade de hemiacetal (*reducing end*), enquanto a outra extremidade apresenta grupos hidroxilas pendentes (*nonreducing end*). O número de unidades de glicose ou o grau de polimerização (GP) é de até 15000, mas cadeias curtas de celulose pode ocorrer e são principalmente localizadas nas paredes celulares primárias [14]. Na natureza, a celulose não ocorre como uma molécula isolada individual, e sim principalmente na forma de fibras. Isso ocorre porque a biossíntese é

orquestrada por complexos específicos terminais (CT) ligados à membrana plasmática. Para árvores e plantas os CT são organizadas em rosetas de seis membros com cada subunidade polimerizando 6 cadeias de celulose e o complexo todo 36 cadeias. Essas cadeias são dispostas lado a lado e serão posteriormente organizadas em nanofibrilas (Figura 1.4a). As nanofibrilas primárias têm ao redor de 5 nm de diâmetro, mas a combinação de maiores quantidades pode formar estruturas mais espessas, as microfibrilas que contém regiões amorfas e cristalinas (Figura 1.4b) [17, 18].

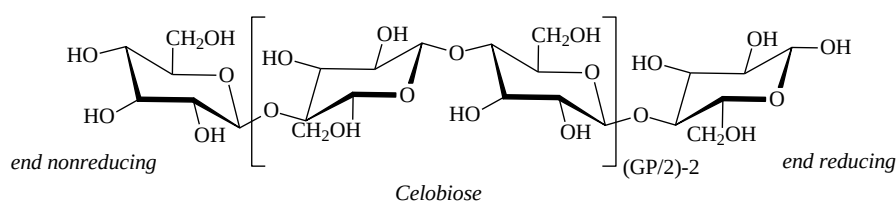


Figura 1.3. Estrutura molecular da celulose.

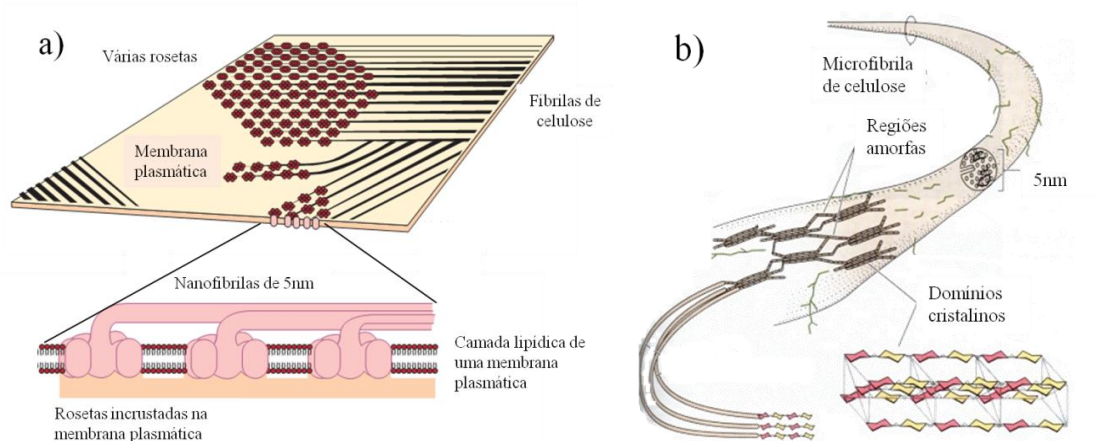


Figura 1.4. a) Representação da biossíntese de cadeias de celulose pelas enzimas celulose sintase que constituem os complexos específicos terminais com forma de “rosetas” presentes na superfície de uma membrana plasmática de células de plantas [17]. b) Estrutura de uma microfibrila mostrando as regiões amorfas e cristalinas.

Na Figura 1.5 é mostrada uma representação esquemática dos níveis que precedem a formação de uma microfibrila presentes em plantas superiores.

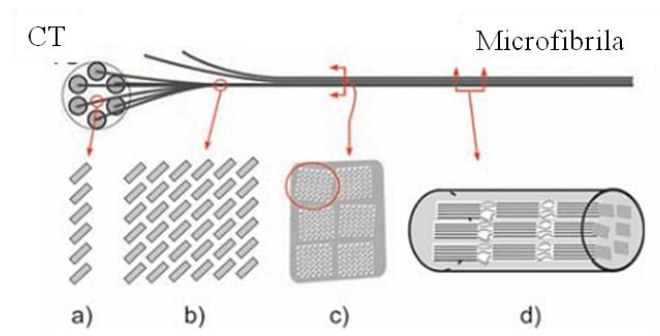


Figura 1.5. Representação esquemática da formação das microfibrilas de celulose de madeira. (a) seção transversal da estrutura formada pelas 6 cadeias de celulose na subunidade dos complexos específicos terminais. Cada retângulo cinza representa uma cadeia de celulose. (b) seção transversal das fibrilas elementares; (c) seção transversal das microfibrilas de celulose composta de 6 fibrilas elementares; (d) seção lateral das microfibrilas mostrando a configuração em série de regiões cristalinas e amorfas [3].

As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas tanto por forças de van der Waals quanto por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, o que possibilita a formação das macrofibrilas (estruturas maiores formadas por microfibrilas), como mostrado na Figura 1.6.

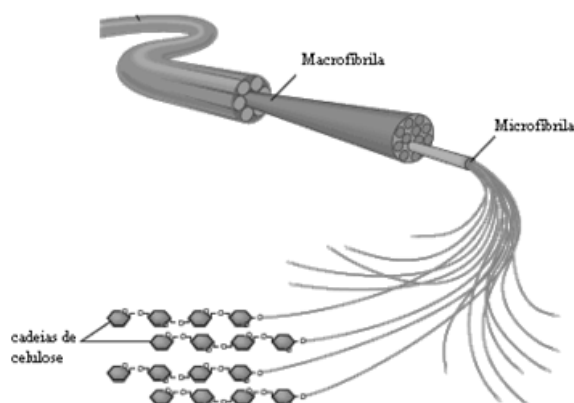


Figura 1.6. Estrutura hierárquica da constituição de uma macrofibrila.

Nas regiões cristalinas das microfibrilas, as cadeias de celulose estão firmemente empacotadas por uma forte e complexa rede de ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A grande quantidade de ligações de hidrogênio existente entre as cadeias (2 por glucopiranoose) e intra-cadeias (2-3 por glucopiranoose) como mostrado na Figura 1.7 produz estáveis fibras supramoleculares de grande resistência à tração [13].

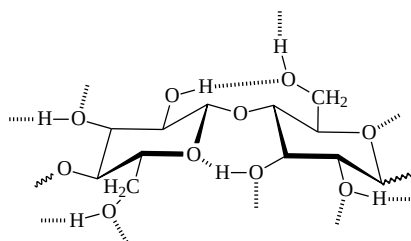


Figura 1.7. Possibilidades de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose.

A rede de ligações de hidrogênio e orientação molecular das fibras de celulose podem variar amplamente e dependem da fonte (origem da celulose), do método de extração e do tratamento. Seis polimorfos de celulose, I(celulose nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I, e IV_{II}, interconvertíveis, foram identificados[19].

Na década de 1980, estudos de ressonância magnética nuclear de carbono 13 em estado sólido (CP/MAS RMN ¹³C) mostrou que as celulosas nativas apresentam duas formas cristalinas distintas, I_α e I_β [20]. O alomorfo I_α possui uma estrutura cristalina triclínica (parâmetros de célula: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$ e $\gamma = 80.37^\circ$) [21] contendo somente uma cadeia por célula unitária (Figura 1.8a), sendo a estrutura dominante em celulose proveniente de algas e bactérias. Já a forma I_β, possui estrutura cristalina monoclinica ($a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, e $\gamma = 96.5^\circ$) com duas cadeias de celulose por célula unitária (Figura 1.8b). Esta estrutura é dominante em plantas superiores. De fato as duas estruturas coexistem em proporções que variam com a fonte [22].

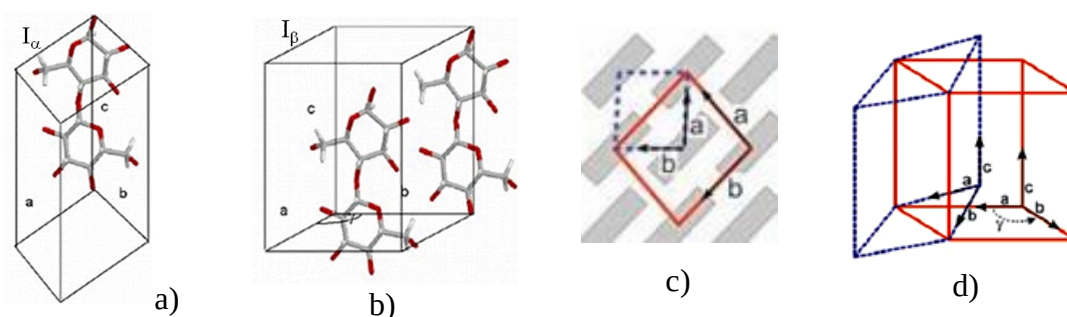


Figura 1.8. Estruturas cristalinas das celulosas nativas. A celulose I_α apresenta uma estrutura cristalina triclínica (a) enquanto a celulose I_β monoclinica (b). (c) Representação esquemática das células unitárias. Em (d) é mostrada a orientação relativa das células unitárias das estruturas I_α (linha seccionada) e I_β (linha sólida) [3, 23].

Dependendo da fonte precursora, as celulosas nativas poderão apresentar diferentes graus de cristalinidade, tamanhos de cristalitos e proporções dos polimorfos I_α e I_β . Na Tabela 1.1 [14] algumas características de celulosas de diferentes fontes são mostradas.

Tabela 1.1. Variação do grau de cristalinidade (X_c), tamanho de cristalito $D(hkl)$ e dimensão lateral (d) das microfibrilas de diferentes fontes de celulose nativa.

Fonte da celulose	X_c (%)	Tamanho de cristalito (nm)			d (nm)	$I_\beta(\%)[3]$
		D(110)	D(010)	D(200)		
Celulose de algas	>80	10,1	9,7	8,9	10-35	36-42
Celulose bacteriana	65-79	5,3	6,5	5,7	4-7	3-27
Algodão	56-65	4,7	5,4	6,0	7-9	--
Rami	44-47	4,6		5,0	3-12	--
Polpa de celulose	43-56			4,1-4,7	10-30	10-66

Das outras formas possíveis, a celulose II é a que possui a estrutura mais estável, sendo também a de maior relevância técnica, pois é utilizada para preparar materiais como celofane, rayon e tencel [14]. Ela pode ser obtida a partir da celulose I por tratamento com hidróxido de sódio aquoso (mercerização) ou por dissolução da celulose e posterior precipitação/regeneração. [24, 25].

Neste momento é importante definir, baseando-se na morfologia e estrutura cristalina, os diferentes tipos de partículas de celulose que podem ser extraídas, uma vez que diferentes materiais têm sido estudados. De acordo com Moon R. J. *et al.*[3] as diferentes partículas de celulose dependem de dois principais fatores: i) da biossíntese das microfibrilas de celulose cristalina que está diretamente relacionada com a fonte do biopolímero, e ii) com o processo de extração utilizado, que inclui qualquer pré-tratamento ou processo de desintegração ou desconstrução. Na Tabela 1.2 são mostradas as diferentes partículas de celulose que podem ser extraídas de diferentes fontes com suas dimensões e na Figura 1.9 as imagens destas respectivas partículas obtidas por microscopia eletrônica.

A influência da biossíntese sobre a estrutura das partículas de celulose pode ser bem demonstrado por meio da celulose obtida de madeira e plantas, nas quais as estruturas microfibrilares são constituídas de partículas de microfibrilas (MFC), as

fibrilas elementares contituem as partículas nanofibrilares (NFC) e das pequenas regiões cristalinas destas nanofibrilas pode-se extrair os nanocristais (NCCs), *nanowhiskers* (NWCs) ou ainda *whiskers* de celulose (WCs). Estes últimos são os materiais utilizados no desenvolvimento desta tese de doutoramento.

Tabela 1.2. Definições dos tipos de partículas baseadas em celulose com relação ao tamanho. Adaptado da referencia [3].

Tipo de partícula	Tamanho da partícula		
	Comprimento / μm	Largura / nm	Altura / nm
Fibra de madeira (FM)	> 2000	20 - 50 (μm)	20 - 50 (μm)
Celulose microcristalina (CMC)	10 - 50	10 - 50 (μm)	10 - 50 (μm)
Celulose microfibrilar (CMF)	0,5 - >10	10 - 100	10 - 100
Celulose nanofibrilar (CNF)	0,5 - 2	4 - 20	4 - 20
Nanocristal de celulose (NCC)	0,05 - 0,5	3 - 10	3 - 10
Nanocristal de celulose de Tunicata (t-NCC)	0,1 - 4	≈ 20	≈ 8
Celulose de algas (CEA)			
<i>Valonia</i>	> 1	≈ 20	≈ 20
<i>Micrasterias</i>	> 1	20 - 30	5
Celulose bacteriana (CEB)			
<i>Acetobacter</i>	> 1	30 - 50	6 - 10

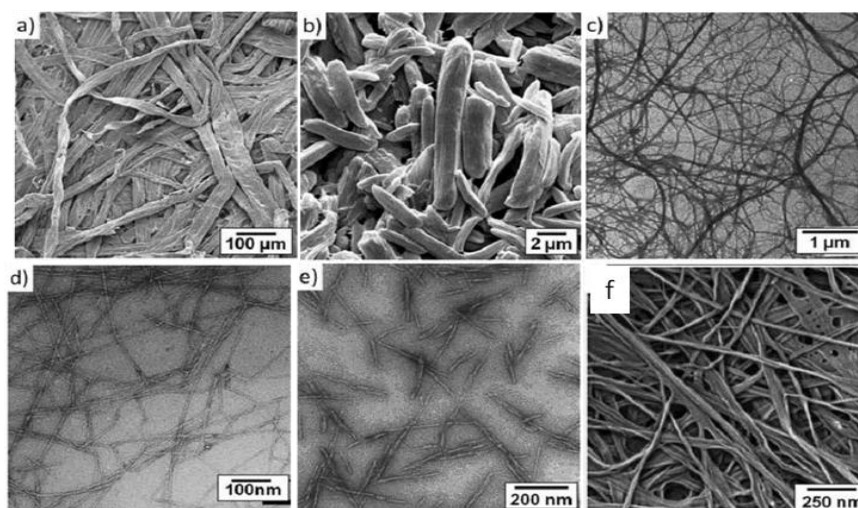


Figura 1.9. Diferentes formas de materiais de celulose. (a) MEV de fibra de madeira, (b) MEV de celulose microcristalina, (c) MET de celulose microfibrilar (d) MET de celulose nanofibrilar oxidada (e) MET de CNCs obtidos de madeira, (f) MEV de celulose bacteriana [3].

1.2. Nanocristais de celulose

Tem sido atribuída a “descoberta” dos NCCs a Rånby *et al.*[26-28] que foi o primeiro a reportar sobre a obtenção de suspensões coloidais de celulose através da hidrólise controlada com ácido sulfúrico. Anteriormente, Nickerson and Habrle [29] tinham observado que a degradação de celulose com solução ácida em ebulição atingia um limite após um determinado tempo de reação. Ainda na década de 1950 Mukherjee *et al.*[30, 31], utilizando microscopia eletrônica de transmissão, observaram pela primeira vez que as partículas obtidas da suspensão hidrolisada após secagem eram compostas por agregados de estruturas em forma de agulha (Figura 1.10) e que estas estruturas tinham a mesma estrutura cristalina das fibras da celulose original.

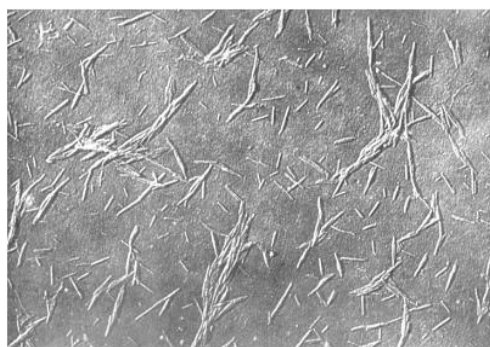


Figura 1.10. Imagem obtida por Mukherjee em 1952 [30].

Ao mesmo tempo Battista *et al.* [32, 33] realizavam estudos sobre a degradação de fibras de celulose de alta qualidade com ácido clorídrico, seguido de sonicação. Com este procedimento os pesquisadores obtiveram a celulose microcristalina (CMC). Dentre as características da CMC estavam a estabilidade, a relativa inatividade química e a inércia fisiológica. Essas características ofereciam uma boa oportunidade para múltiplos usos na indústria farmacêutica, como aglutinante de comprimidos, na indústria de alimentos como agente de modificação de textura, substituindo gorduras e também como aditivo em papel. Essas potenciais aplicações levaram a sua posterior comercialização. Atualmente a CMC é aplicada como controlador de viscosidade, agente de geleificação, modificador de textura, estabilizador de suspensão, desengordurante, inibidor na formação de cristais de gelo, estabilizador de formas, absorvente de água, agente não adesivo, emulsificador, entre outras [34].

Atualmente, os NCCs são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática [35], hidrólise assistida por ultrassom [36], dissolução em N,N-

dimetilacetamida (DMAc)/LiCl [37] e líquidos iônicos [38]. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Durante a reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são rapidamente atacadas em comparação com os domínios cristalinos que permanecem intactos após o processo, como exemplificado na Figura 1.11 [5].

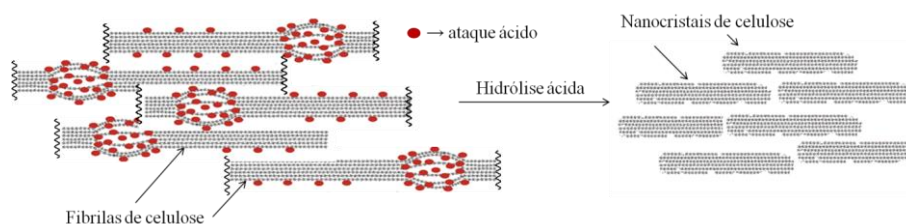


Figura 1.11. Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.

Um procedimento típico consiste em submeter às fibras celulósicas a hidrólise ácida (H_2SO_4 64% (m/V) ou HCl (4 mol L^{-1})) sob condições controladas (tempo, temperatura). Posteriormente a suspensão é diluída e lavada com sucessivas centrifugações. Por fim é realizada uma diálise contra água destilada para remoção das moléculas residuais de ácido. Além de ácido clorídrico e sulfúrico, os ácidos fosfórico [5] e bromídrico [39] também têm sido utilizados. De fato, a morfologia, as dimensões e as propriedades dos NCCs são fortemente dependentes das condições reacionais, tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido. Quando o ácido clorídrico é utilizado na obtenção dos NCCs, tem-se um material com limitada dispersão em solução aquosa [40], uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando H_2SO_4 é utilizado na hidrólise, ocorre além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxil formando ester-sulfatos (Figura 1.12), negativamente carregados. A presença das cargas na superfície gera repulsão eletrostática entre as nanopartículas que facilitam a dispersão em água, que resultarão em interessantes e importantes propriedades ópticas, discutidas adiante.

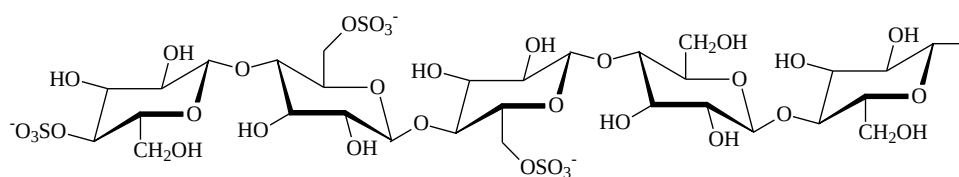


Figura 1.12. Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose durante a preparação de NCCs com H_2SO_4 .

No entanto, a presença destes grupos na superfície dos NCCs diminui a estabilidade térmica das nanoestruturas [41, 42]. O uso combinado dos dois ácidos tem sido utilizado com o objetivo de obter materiais com boas propriedades térmicas e de dispersão em água [42-44].

Uma vez que a hidrólise ocorre principalmente nas regiões amorfas e o grau de cristalinidade da celulose varia amplamente com a origem da fibra precursora (Tabela 1.1), este talvez seja o principal fator que governa a dimensão e a morfologia dos nanocristais de celulose [45]. Na Tabela 1.3 são mostrados o comprimento e a largura, enquanto que na Figura 1.13 as imagens, obtidas com MET, dos NCCs preparados com celulose de diferentes origens. Como mostrado na Tabela 1.3, os NCCs podem ser preparados a partir de diferentes fontes de celulose incluindo as provenientes de rejeitos agrícolas como palha de milho, casca de arroz, etc [3, 46].

Tabela 1.3. Dimensões dos NCCs preparados a partir de diferentes fontes.

Origem da celulose	Comprimento / nm	Largura / nm	Referência
Bactéria	100 - 1000	10 – 50	[47]
	100 - 1000	5 – 10 x 30 - 50	[48]
Algodão	100 - 150	5 – 10	[49]
	70 - 170	7	[50]
	200 - 300	8	[51]
	255	15	[52]
	150 - 210	5 -11	[53]
CMC	35 - 265	3 – 48	[45]
	250 - 270	23	[54]
	≈500	10	[55]
Rami	150 - 250	6 – 8	[56]
	50 - 150	5 – 10	[57]
Sisal	100 – 500	3 – 5	[58]
	150 – 280	3,5 – 6,5	[59]
Tunicata	1160	16	[52]
	500 – 1000	10	[60]
	1000 – 3000	15 – 30	[61]
	1073	28	[51]
Alga (<i>Valonia</i>)	> 1000	10 – 20	[62]
Madeira	100 – 200	3 – 4	[40]

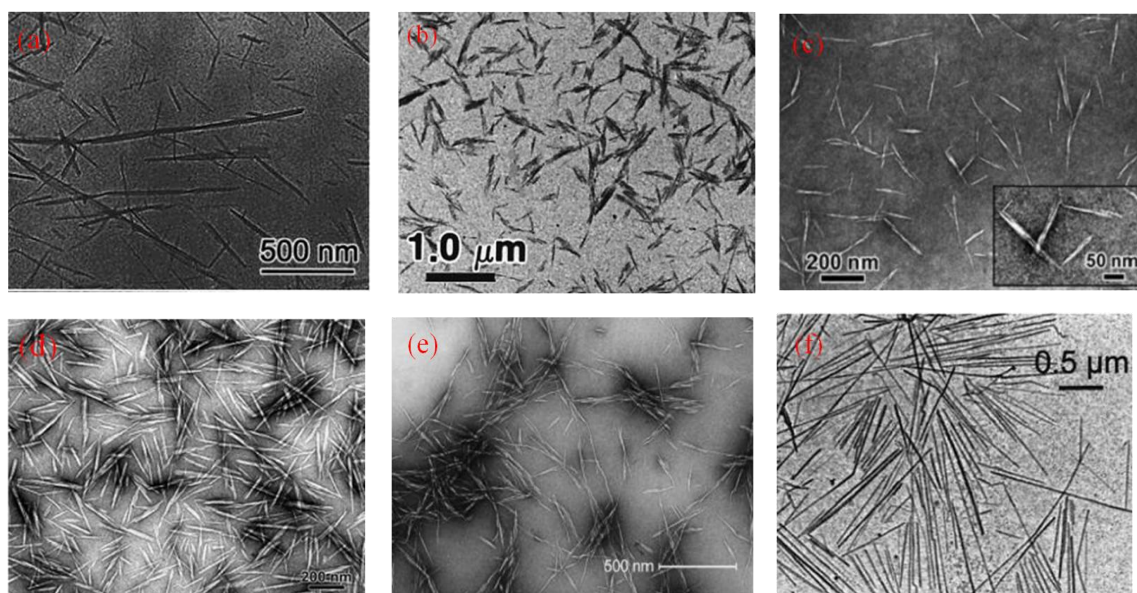


Figura 1.13. Imagens de MET obtidas para NCCs preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) bacteriana [47], (b) algodão [51], (c) CMC [45], (d) Rami [56], (e) sisal [59], (f) Tunicata [60].

1.2.1. Propriedades ópticas dos NCCs

Em 1959, Marchessault *et al.* [63] otimizaram as condições de hidrólise e demonstraram que as suspensões de nanocristais de celulose exibiam propriedades líquido-cristalinas, de onde deriva uma das suas potenciais e promissoras aplicações. Devido à sua rigidez e razão de aspecto (razão entre comprimento e largura), os NCCs podem ser considerados bastões rígidos (*rigid-rods*) e é esperado que, sob certas condições, pode ocorrer um alinhamento destas estruturas. Uma investigação sobre estes sistemas revelou que os NCCs estão orientados aleatoriamente no regime diluído, formando uma fase isotrópica (Figura 1.14a) [64].

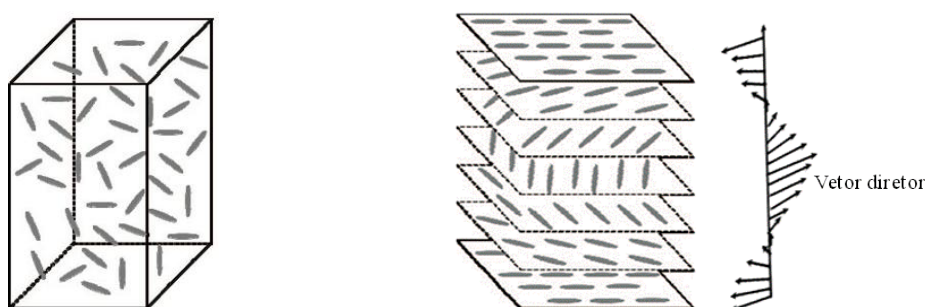


Figura 1.14. (a) fase isotrópica. (b) fase anisotrópica mostrando a torção helicoidal das camadas de NCCs ao longo do eixo colestérico.

Com o aumento da concentração dos NCCs na solução, realizada, por exemplo, por meio de evaporação do solvente (geralmente água), as nanopartículas se coalescem gerando uma fase anisotrópica (Figura 1.14b). Como resultado do alinhamento dos NCCs uma birrefringência macroscópica pode ser observada diretamente através de polarizadores cruzados (Figura 1.15a). Quando as suspensões alcançam um concentração crítica forma-se uma fase líquido cristalina nemática quiral ou colestérica (Figura 1.15b). Esta fase é caracterizada por uma auto-organização dos NCCs ao longo de uma mesmo vetor direcional que resulta em num alinhamento líquido cristalino nemático quiral ou colestérico (Figura 1.14b). O alinhamento nemático quiral é comprovado quando as suspensões são analisadas em microscópio de luz polarizada, por meio do qual pode se observar padrões ou texturas semelhantes a “impressões digitais” (Figura 1.15c).

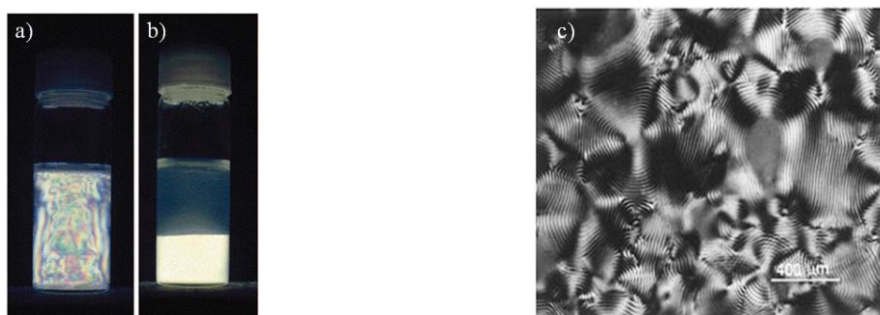


Figura 1.15. Suspensão de NCCs (0,65% m/V). (a) imagem obtida entre dois polarizadores cruzados mostrando os padrões de birrefringência. (b) imagem obtida da mesma suspensão após uma semana quando atinge-se a concentração crítica e ocorre a separação entre as fases isotrópica (superior) e colestérica (inferior) [47]. (c) Imagem obtida com um microscópio óptico de luz polarizada mostrando a textura de impressão digital da estrutura nemática quiral [50].

Estes fenômenos de ordenação já foram observados em outros sistemas biológicos, como o colesterol, o mais conhecido dos cristais líquidos nemáticos quirais (daí a origem do nome colestérico). O mecanismo provável para o fenômeno observado de ordenação destes sistemas é devido à sua estrutura (bastão retorcido) e ao fato de que os NCCs serem nanopartículas rígidas carregadas [47, 50, 65-67].

Vários fatores, como tamanho, forma, dispersibilidade, carga, eletrólitos e estímulos externos podem afetar a formação da fase líquido-cristalina. A razão de

aspecto dos nanocristais é a variável chave na determinação da concentração crítica, mas fatores como a força iônica, a natureza dos contra-íons, são também muito importantes [50]. De um modo geral, as propriedades líquido-cristalinas de nanocristais de celulose são mais facilmente observadas em baixas forças iônicas, em suspensões de nanocristais relativamente curtos isolados por hidrólise ácida. Suspensões de nanocristais maiores tendem a gelificar antes de atingir o equilíbrio líquido- cristalino. O mais interessante é que o ordenamento nemático pode ser mantido após a evaporação do solvente formando filmes iridescentes de celulose. Sendo a cor refletida controlada através da mudança da força iônica das suspensões ou através da aplicação de campo elétrico. Dessa forma, como mostrado na Figura 1.16, filmes de nanocristais de celulose podem ser preparados com diferentes cores.



Figura 1.16. Confetes preparados a partir de filmes obtidos com NCCs. Cada cor foi preparada a partir de suspensões com diferentes concentrações de NaCl [68].

Estes filmes sólidos, além de permitir estudos fundamentais de seu comportamento, tem inúmeras aplicações potenciais, tais como revestimento de materiais decorativos e papéis moeda uma vez que, as propriedades ópticas não podem ser reproduzidas por impressão ou fotocópia [68].

Apesar dos NCCs serem mais facilmente dispersos em água, a dispersão em solventes orgânicos, principalmente polares, é possível como mostra a Figura 1.17. Esta característica é bastante importante para o processamento de nanocompósitos via método de evaporação de solvente pois, muitos polímeros são insolúveis em água. Os detalhes a respeito do processamento de nanocompositos serão descritos adiante.

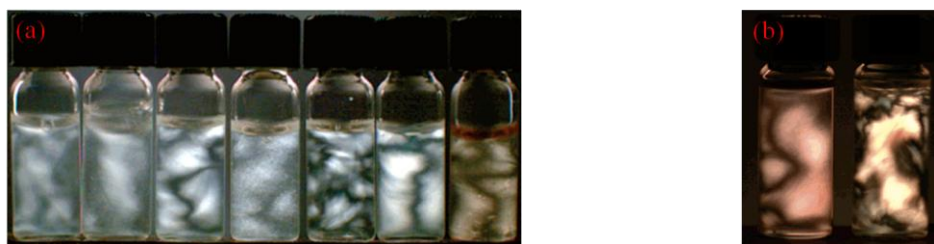


Figura 1.17. Dispersões de NCCs em diferentes solventes. (a) NCCs preparados com H_2SO_4 . Da esquerda para a direita: água (como preparado), água (re-disperso), DMSO, DMF, N-metilpirrolidona, ácido fórmico, *m*-cresol. (b) NCCs preparados com HCl. Da esquerda para a direita: *m*-cresol, ácido fórmico.[69]

1.2.2 Propriedades mecânicas dos NCCs

A primeira estimativa do módulo elástico da celulose cristalina foi realizada por Meyer e Lotmar em 1936 [70]. Porém eles consideraram, equivocadamente, que a celulose tinha uma estrutura baseada na piranose. Lyons *et al.* reportaram um valor de 180 GPa para uma cadeia rígida de celulose, mas usaram um termo incorreto com relação a contribuição da rigidez da deformação das ligações [71]. Treloar corrigiu o trabalho de Lyons e recalculou o valor do módulo elástico da celulose cristalina, na direção do eixo da cadeia, com base na constante de força do estiramento das ligações e a rigidez da deformação do ângulo de ligação e encontrou um valor de 56 GPa [72]. Entretanto, nesta determinação não foram consideradas as ligações de hidrogênio. A primeira determinação experimental do módulo elástico de celulose cristalina foi realizada por Sakurada *et al.* usando difração de raios X e o valor encontrado foi de 138 GPa [73]. Estimativas atuais indicam valores de até 220 GPa na direção paralela e um valor de 15 GPa para a direção perpendicular as cadeias [74]. Por outro lado, as estimativas teóricas baseadas em métodos de dinâmica/mecânica molecular, giram em torno de 100 a 160 GPa [75, 76]. Para os NCCs, os valores tem sido estimados usando microscopia de força atômica (MFA) [77] e espectroscopia de espalhamento Raman [78]. Na Figura 1.18 é mostrado um esquema da técnica utilizada para determinação do módulo elástico de NCC usando MFA. Esta técnica envolve a medição da deflexão da sonda quando esta é suspensa sobre dois suportes. A deflexão de um feixe δ (a) quando medido em um único ponto (que é o caso em um experimento MFA) é dada pela Equação 1.1 [79].

$$\delta(a) = \frac{F}{3EI} \left[\frac{a(L-a)}{L} \right]^3 \quad 1.1$$

Na qual I é o momento de inércia do feixe e E o módulo elástico. No caso em que a ponta do MFA é aplicada no centro do feixe tem-se a Equação 1.2.

$$E = \frac{F}{192\delta(a)I} \quad 1.2$$

Como $\delta(a)$ e F são conhecidos e I pode ser calculado o módulo E pode ser estimado [7].

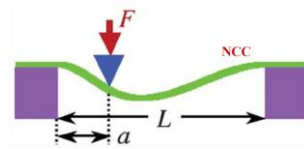


Figura 1.18. Representação esquemática de uma medida de módulo elástico de NCC baseada na deformação exercida pela força (F) da sonda. Distância do ponto de contato (a) e a distância de separação dos pontos de que suportam o objeto a ser submetido à aplicação da força [77].

Em 1997, Hamad e Eichhorn demonstraram que a deformação molecular de celulose II podia ser acompanhada por espectroscopia de espalhamento Raman. Na prática, eles observaram que um pico característico da celulose, localizado em 1095cm^{-1} , se deslocava para números de onda mais baixos quando uma tensão era aplicada no material [80]. Em 2005 Sturcova *et al.* [78] estimou teoricamente o módulo elástico de NCCs de tunicata acompanhando o deslocamento da banda localizada em 1095cm^{-1} , deformando o NCC incorporado em resina epoxi. Na Figura 1.19 é mostrado o aparato utilizado por estes pesquisadores para realização da medida. Neste trabalho, o valor do módulo elástico obtido foi de 143Gpa.

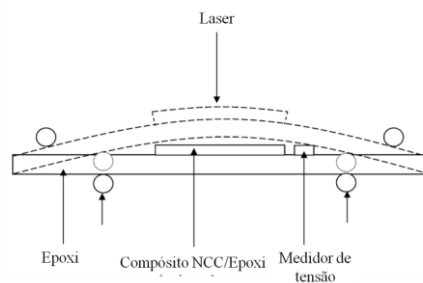


Figura 1.19. Representação esquemática da deformação em 4 pontos do composto NCC/epóxi. Aparato utilizado na determinação do módulo elástico de NCCs extraídos de tunicata [78].

Na Tabela 1.4 são mostrados os valores estimados do módulo elástico da celulose, NCCs e de outros materiais. Pode ser verificado que os valores variam de acordo com a origem da celulose e que as bioestruturas são mais resistentes que Kevlar, aproximadamente 6 vezes maior que as fibras vegetais e 6 vezes menor que os nanotubos de carbono.

Devido as excelentes propriedades mecânicas, a baixa densidade ($1,6\text{g/cm}^3$) e a superfície reativa, devido a presença de grupos $-\text{OH}$, que facilitam o ancoramento de grupos químicos específicos que melhoram a compatibilidade entre carga e matriz, transparência ou qualquer outra propriedade de interesse, os NCCs apresentam materiais adequados para o desenvolvimento da nova indústria de compósitos biopoliméricos [3].

Tabela 1.4 Comparação entre o módulo de elasticidade de diferentes materiais.

Material	Módulo elástico / GPa	Técnica	Referência
Kevlar	124 – 130		[81, 82]
Fibra de carbono	150 – 500		[81]
Fio de aço	210		[81]
Nanotubos de carbono	270 – 950		[83, 84]
Nanowhiskers de boro	250 – 360		[85]
Fibra vegetal	~20		[86]
Celulose cristalina	110 – 220	DRX, IXS*, teórico	[73, 74, 87, 88]
t-NCC	143-150	Raman, MFA	[77, 78]
NCC (bacteriana)	78	MFA	[89]
NCC	50-100	Raman	[90]

*Espalhamento inelástico de raios X.

1.2.2.1 Bionanocompósitos preparados com NCCs

Os bionanocompósitos representam uma classe relativamente nova de materiais que têm atraído grande atenção durante a última década, principalmente devido à necessidade de desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos [91]. Eles são produzidos mediante a incorporação de cargas que tenham pelo menos uma dimensão na escala nanométrica em uma matriz de polímero natural [92]. Devido às características citadas acima e ao fato de serem biodegradáveis, biocompatíveis, de

baixo custo, de fácil preparação e processamento e devido a natureza não abrasiva [9], o principal foco das pesquisas com NCCs tem sido o desenvolvimento de nanocompósitos. Esta constatação é clara quando analisa-se a quantidade de publicações relacionadas com NCCs, como mostra a Figura 1.20. Dos 646 artigos publicados nos últimos 19 anos 437 (70%) estão relacionados com o desenvolvimento de nanocompósitos. Entretanto, apesar das excelentes propriedades mecânicas das fibras celulósicas serem conhecidas desde a década de 1940 e os NCCs terem sido preparados na década de 1950, somente em 1995 foram publicados os primeiros trabalhos intitulados “*Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers*” e “*Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers*” de autoria de Favier *et al.* nos quais os NCCs, preparados a partir de tunicata, foram utilizados como reforço em matrizes poliméricas (látex) empregando o método de evaporação do solvente [93, 94]. Atualmente, diferentes nanocompósitos poliméricos têm sido preparados com NCC com diferentes técnicas de processamento [9, 95], como mostrado na Tabela 1.5.

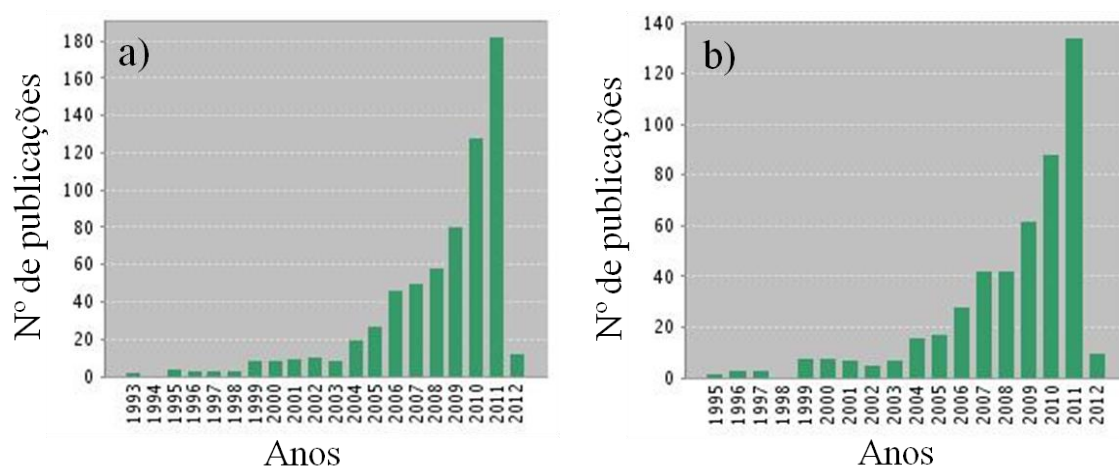


Figura 1.20. (a) Artigos completos (641) e revisões (27) listados na *Web of Science* com as palavras-chaves: *cellulose nanocrystals* or *cellulose whiskers* or *cellulose nanowhiskers*. (b) Artigos completos (459) e revisões (23) listados na *Web of Science* com as palavras-chaves *cellulose nanocrystals* or *cellulose whiskers* or *cellulose nanowhiskers* and *composites* or *nanocomposites*.

Tabela 1.5. Nanocompósitos poliméricos preparados com NCCs e tipos de funcionalização/modificação realizadas nos NCCs.

<i>Polímero</i>	<i>Metodologia de preparação</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Funcionalização</i>	<i>Ref.</i>
poli(caprolactona)	<i>Eletrofiação</i>	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	poli(caprolactona)	[96]
Butirato acetato de celulose	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[48, 97]
Polioxietileno	<i>Casting e extrusão</i>	Avaliar propriedades mecânicas, reológicas e térmicas	Não	[98-100]
Carboximetil celulose	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[101]
Poli (vinil álcool)	<i>Eletrofiação / casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas, térmicas e de barreira	Não	[102-105]
Polestireno	<i>Polimerização in situ</i>	Adsorção e caracterização	Poliestireno	[106]
Poli(etileno-co-acetato de vinila)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[107]
Poli(vinil-acetato)	<i>Extrusão</i>	Avaliar propriedades mecânicas e absorção de água	Não	[108]
Poli(uretano)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	Não	[109]
Poli(uretano aquoso)	<i>Polimerização in situ</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Poliuretano	[110]
Epóxi	*	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[111]
Poli(propileno)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Modificação com surfactante	[112]
Poli(cloreto de vinila)	*	Propriedades viscoelásticas	Não	[113, 114]
Jeffaminas	*	Termosensibilidade	-COO ⁻ /Polímeros com aminas terminais	[115]

Dentre as técnicas de processamento de nanocompósitos, a evaporação do solvente (*Casting*) tem sido a mais utilizada para incorporar os NCCs, presentes em dispersões, em uma matrix polimérica orgânica [5]. A boa dispersão dos NCCs na matriz bem como no solvente utilizado no processamento é um pré-requisito para que nanocompósitos com melhora significativa nas propriedades mecânicas sejam obtidos. Uma vez que os NCCs não modificados apresentam fortes interações por ligações de hidrogênio, em muitos dos nanocompósitos preparados, os NCCs passam por algum

tipo de modificação, seja ela adsorção de surfactantes ou modificação química (Tabela 1.5). É importante salientar que o principal desafio para a funcionalização química de NCCs é conduzir o processo de tal forma que ele só altere a sua superfície, preservando a morfologia original, para evitar qualquer conversão polimórfica e para manter a integridade do cristal [5].

Petersson [116] *et al.* preparam um nanocompósito com poli-ácido láctico (PLA) e NCC. O PLA é um poliéster solúvel em clorofórmio. Devido à natureza hidrofóbica do material, os autores modificaram a superfície dos NCCs adsorvendo *t*-butanol e um surfactante com o objetivo de melhorar a dispersão dos NCCs no solvente orgânico e aumentar a compatibilidade da nanocarga com a matriz. Imagens obtidas com MET mostraram que tanto o *t*-butanol quanto o surfactante melhoram a dispersão dos NCCs pela matriz, o que resultou numa melhora do módulo de armazenamento do polímero em altas temperaturas.

Outro método utilizado na preparação de nanocompósitos com NCCs é a deposição camada por camada (Do inglês: *layer-by-layer*) desenvolvida por Decher em 1997 [117]. É uma técnica muito simples que tem como base a deposição alternada de polieletrólitos sobre um substrato e pode ser muito interessante em aplicações que envolvam a impermeabilização de superfícies para fins diversos pois, possibilita uma dispersão homogênea de grandes quantidades de cargas (reforço) pela matriz e o controle estrutural em escala nanométrica, que pode garantir uma melhor transferência de propriedade, como demonstrado por alguns autores, utilizando montmorinólita como nanocarga [118]. Podsiadlo *et al.*[119] relataram a preparação de um compósito multicamada combinando NCCs com um polycation, poli(cloreto de dimetildialilamônio) (PDDA), utilizando de deposição camada por camada. Neste estudo, os autores caracterizaram as multicamadas de filmes com alta uniformidade e com um empacotamento denso de NCCs. Cranston *et al.* descreveram a preparação de filmes automontados altamente orientados através de um forte campo magnético [120] e também por meio da técnica conhecida como *spin coating* [121]. Jean *et al.*[122] prepararam filmes finos compostos por camadas alternadas de nanoestruturas de celulose rígida e cadeias de um polycation flexível. Neste trabalho, os autores obtiveram alinhamento dos NCCs usando suspensões anisotrópicas dos nanocristais. Mais recentemente, Jean *et al.* [123] prepararam um compósito “verde” com base em multicamadas de nanocristais de celulose/xiloglucano usando uma interação não

eletrostática celulose/hemicelulose. Eles apresentaram uma caracterização detalhada dos filmes finos através de experimentos de refletividade de nêutrons e medidas com microscopia de força atômica.

Todas as técnicas descritas acima apresentam algumas vantagens como a pequena quantidade de material necessária para a preparação dos compósitos, o controle em escala nanométrica e a boa dispersão das nanopartículas pela matriz, porém são técnicas de escala laboratorial. Na indústria a técnica utilizada é a extrusão e apesar de alguns problemas ainda existirem com relação a utilização dos NCCs nesta metodologia, alguns nanocompósitos tem sido preparados [37, 57, 100, 124, 125]. O principal problema é a dispersão homogênea dos NCCs pela matriz durante o processamento, uma vez que as nanopartículas secas se agregam fortemente. Em 2006, Oksman *et al.* [37] prepararam o primeiro nanocompósito entre PLA e NCC obtido de celulose microcristalina utilizando extrusão. Para melhorar a dispersão, os autores prepararam dispersões concentradas de NCCs em DMAc/LiCl que foram diretamente introduzidas na extrusora durante o processamento. Os autores observaram melhora de até 30% no módulo de *Young* e 100% na resistência a tensão do material. No entanto, a baixa estabilidade térmica dos NCCs ficou evidente com a identificação de pontos escuros no compósito, característicos da degradação dos NCCs ocorrida durante o processamento a 185 °C. Mais recentemente, de Menezes *et al.* [57] modificaram quimicamente a superfície de NCCs provenientes de Rami por meio de reações de esterificação com cloretos ácidos orgânicos com diferentes comprimentos de cadeia alifática. Os materiais obtidos foram utilizados na preparação de nanocompósitos com polietileno de baixa densidade utilizando a técnica de extrusão. Diferentemente do trabalho de Oksman *et al.*, os NCCs modificados foram introduzidos secos durante a extrusão. Os autores verificaram que a homogeneidade do nanocompósito preparado melhorava com o aumento da cadeia alifática do cloreto ácido. Além disso, verificaram uma melhora significativa na capacidade de deformação do material. Com o objetivo de melhorar as transferências de propriedades da carga para matriz, muitos autores têm funcionalizados NCCs com longas cadeias poliméricas ou preparado nanocompósitos com os NCCs covalentemente ligados a matriz polimérica. Morandi *et al.* funcionalizaram os NCCs com poliestireno por meio de polimerização *in situ* e utilizaram os materiais como adsorvente de 1,2,4-triclorobenzeno. Devido à maior

hidrofobicidade das nanoestruturas, a capacidade de adsorção foi aproximadamente 75% maior em comparação com os NCCs não funcionalizados [106].

Apesar de uma quantidade enorme de materiais poliméricos terem sido utilizados na preparação de nanocompósitos com NCCs, muitos autores tem empregado NCCs para reforçar biopolímeros devido às características hidrofílicas, fatores ambientais e as propriedades mecânicas relativamente baixas destes materiais em relação aos materiais poliméricos provenientes do petróleo. Na Tabela 1.6 são mostrados os diferentes bionanocompósitos preparados com NCC com as respectiva forma de processamento do compósito e funcionalização dos NCCs. NCCs funcionalizados com cadeias poliméricas também têm sido utilizados na preparação de bionanocompósitos. Lin *et al.* funcionalizaram NCCs com poli(caprolactona) com o auxílio de radiação microondas e os utilizaram como reforço de poli(ácido láctico), verificando uma sensível melhora nas propriedades mecânicas do polímero [126].

Tabela 1.6. Métodos de processamento, principais objetivos envolvendo nanocompósitos de biopolímeros preparados com NCC não modificados e modificados.

Biopolímero	Processamento	Objetivo	Funcionalização	Ref.
Poli(ácido láctico)	Extrusão	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[37]
Poli(ácido láctico)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades térmicas	Modificação com <i>t</i> -butanol e surfactante	[116]
Poli(ácido láctico)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	poli(caprolactona)	[126]
Poli(hidroxi octanoato)	Casting e liofilização	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[127]
Poli(hidroxibutirato)	Casting e extrusão	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	Não	[128-130]
Quitossana	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[92]
Proteína de soja	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	Não	[131]
Amido	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	Não	[60, 132, 133]
Colágeno	<i>Camada por camada</i>	Interação e morfologia	Não	[134]

1.2.2.1.1 Nanocompósitos preparados com quitosana

A quitina é a segunda substância orgânica mais abundante na crosta terrestre, extraída principalmente da carapaça de crustáceos [135]. A quitosana é o seu principal derivado sendo obtida através de uma reação de desacetilação em meio alcalino (Figura 1.21). A quitosana é um copolímero formado por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucose (N-acetil-glucosamina) e 2-amino-2-desoxi-D-glucose (glucosamina) unidas por ligações do tipo $\beta(1-4)$ e, por definição, é caracterizada quando apresenta-se solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos com um grau de desacetilação (GD) maior que 60% [136, 137].

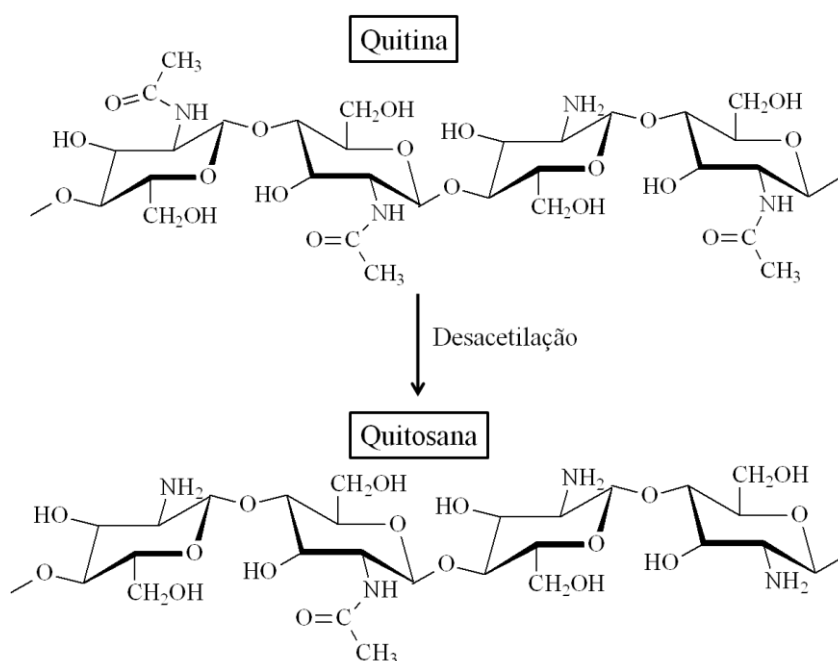


Figura 1.21. Estruturas moleculares dos biopolímeros quitina e quitosana.

Importante propriedades da quitosana incluem a biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades anti-microbianas e versáteis propriedades físicas e químicas que possibilitam a preparação de materiais poliméricos com diferentes formas como fibras, filmes, géis, esponjas, pérolas ou mesmo nanopartículas. Todas estas características possibilitam a aplicação deste biopolímero em diferentes áreas biomédicas [135], tais como liberação de fármacos [136], engenharia de tecidos [138], cicatrização de feridas, entre outras [139]. Além das aplicações biomédicas, a aplicação de filmes de quitosana também têm sido considerada para embalagens de alimentos,

principalmente devido à sua não toxicidade, biodegradabilidade e propriedades anti-microbianas [140, 141]. A quitosana exibe uma alta atividade anti-microbiana contra uma variedade de agentes patogênicos e micro-organismos que causam deterioração, incluindo fungos e bactérias Gram-positivas e Gram-negativas [135, 141]. Todavia, a inerente sensibilidade à água e as baixas propriedades mecânicas exibidas em comparação com polímeros derivados do petróleo restringem muito sua utilização, principalmente em ambientes úmidos. Desta forma, vários autores têm descrito a preparação de nanocompósitos com quitosana utilizando diferentes nanocargas [142-150] para várias aplicações, incluindo as descritas acima que necessitam de melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira. Nanocompósitos para outras aplicações como a amplificação de sinal em sensores [150] e eletrodos para células a combustível microbiana [147] também tem sido preparados. Na Tabela 1.7 são apresentados alguns nanocompósitos de quitosana preparados com diferentes nanocargas.

Tabela 1.7. Nanocompósitos de quitosana preparados com diferentes nanocargas.

Nanocarga	Objetivos	Método de preparação	Ref.
Nanotubos de carbono (NTCPM)	Avaliar as propriedades mecânicas	<i>Casting</i>	[144, 149, 151]
Argilas (montmorilonita, sepiolita, bentonita)	Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e antibacterianas. Sensores	Diversos	[148, 150, 152-154]
Sílicas	Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas. Desidratação alcoólica	Sol-gel	[155, 156]
Celulose microfibrilada	Avaliar as propriedades mecânicas	<i>Casting</i>	[157]
Grafeno	Avaliar as propriedades mecânicas e biocompatibilidade	<i>Casting</i>	[145]
Nanocristais de quitina	Avaliar a permeabilidade a água e a estabilidade em meio ácido	<i>Casting</i> /reticulação com glutaraldeído	[158]

Wang *et al.* [144] preparam com sucesso um nanocompósito entre quitosana e nanotubos de carbono de paredes múltiplas usando o método de evaporação do solvente e investigaram suas propriedades mecânicas e morfológicas. Os autores verificaram uma boa dispersão das nanoestruturas pela matriz e melhoras significativas das propriedades mecânicas, incluindo o módulo de elasticidade e resistência à tensão em

cerca de 93% e 99%, respectivamente, com incorporação de apenas 0,8% em massa de NTCPMs na matriz de quitosana. Darder *et al.* [142] promoveram a intercalação de quitosana em Na-montmorilonita, através da adsorção de mono e bicamadas de cadeias de quitosana e prepararam um compacto e robusto nanocompósito. Uma vez que a dessorção das camadas de quitosana era difícil, devido às fortes interações eletrostáticas, os nanocompósitos foram usados no desenvolvimento de eletrodos modificados para pra detecção potenciométrica de vários ânions e apresentaram uma seletividade mais alta para os ânions monovalentes. Os eletrodos apresentaram algumas vantagens tais como superfície renovável, robustez, e longa estabilidade. Já Liu *et al.* [155] prepararam complexas membranas constituídas de quitosana e nanopartículas de sílica funcionalizadas com ácido sulfônico e aplicaram na desidratação de soluções de água etanol por pervaporação. Fan *et al.* [145] prepararam filmes nanocompósitos grafeno/quitosana usando o método de evaporação do solvente e verificaram uma melhora de até 200% no módulo elástico bem como uma biocompatibilidade semelhante à quitosana pura. Recentemente, Mathew *et al.* [158] desenvolveram um bionanocompósito de quitosana com nanocristais de quitina reticulados com glutaraldeído e avaliaram sua estabilidade dimensional em solução aquosa ácida. O estudo mostrou que tanto a reticulação quanto a presença das nanoestruturas na matriz quitosana diminuem sua capacidade de absorção de água. Porém, a reticulação teve um impacto maior na estabilidade do material com variações do pH. Uma análise mais profunda sobre o mecanismo de absorção de água mostrou que a taxa de absorção é máxima nos primeiros minutos, uma vez que é governada principalmente pela absorção dos grupos superficiais.

Com o objetivo de melhorar a transferência de propriedades da carga para a matriz Podsiadlo *et al.* [154] utilizaram o método de deposição camada por camada para incorporar grandes quantidades de nanocargas de forma homogênea. Os autores prepararam um nanocompósito de quitosana/nanoplacas de montmorinólita, e concluíram que a quitosana não apresentava a flexibilidade suficiente para aderir de maneira eficiente e forte com as placas de montmorinólita como mostra a Figura 1.22.

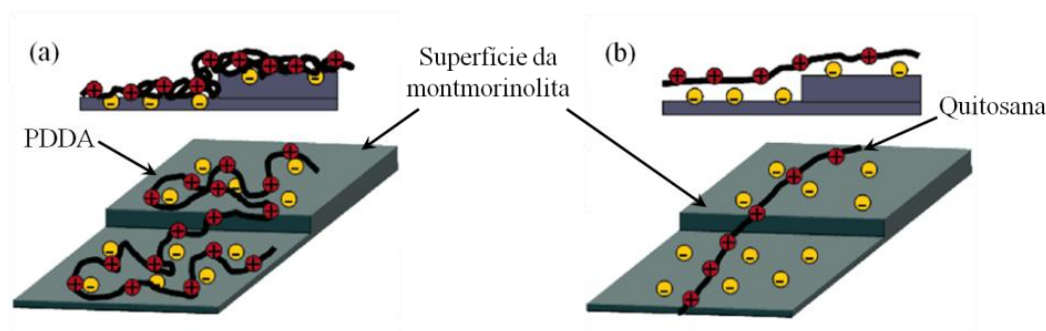


Figura 1.22. Representação da flexibilidade de (a) PDDA e (b) quitosana, mostrando a diferença de aderência entre nanocarga e matriz causada pela rigidez da estrutura molecular dos polímeros. Acima é mostrada a visão lateral [154].

1.2.2.1.1.1 Nanocompósitos preparados entre quitosana e NCCs

Apesar de melhoras significativas terem sido obtidas com essas diferentes nanocargas, os NCCs apresentam-se como alternativa mais adequada para o desenvolvimento de nanocompósitos com o biopolímero quitosana, principalmente para aplicações em embalagens e produtos biomédicos. As principais justificativas são as semelhantes características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e hidrofilia que facilita o preparo e maximiza a compatibilidade entre carga e matriz no compósito. Além disso, dificuldades de interação devido a efeitos estéricos, provocados pela estrutura da nanocarga, como mostrado na Figura 1.22, podem ser minimizados devido à morfologia dos NCCs. Outro fator a ser considerado é a transparência dos materiais obtidos [159]. O primeiro nanocompósito quitosana/NCC foi preparado recentemente por Li *et al.*[92] Neste trabalho, os autores avaliaram o efeito da concentração de nanocristais de celulose de $400 \pm 92\text{nm}$ de comprimento por $24 \pm 7,5\text{nm}$ de diâmetro, obtidos através da hidrólise com ácido sulfúrico, na estrutura, morfologia e propriedades dos nanocompósitos, como tensão na ruptura, capacidade de absorção de água e estabilidade térmica. Os resultados indicaram boa miscibilidade com fortes interações entre os nanocristais e a matriz. Ademais, os nanocompósitos apresentaram uma menor afinidade por água e um aumento na resistência a tensão de aproximadamente 50% numa concentração de NCC de 20%. Os autores atribuíram os bons resultados obtidos, principalmente às fortes interações entre os grupos sulfato na superfície dos NCC e os grupos amino da quitosana. Mais recentemente, Azeredo *et al.* [160] avaliaram o efeito quantidade de NCCs e do plastificante glicerol nas propriedades mecânicas (resistência

à tração, módulo elástico e deformação), temperatura de transição vítrea (T_g) e permeabilidade à vapor d'água dos nanocompósitos de quitosana. Utilizando ferramentas de otimização, os autores verificaram que, exceto para a deformação, todas as outras variáveis foram favorecidas em altas concentrações de NCCs e baixas concentrações de glicerol. Os autores estabeleceram um valor mínimo de 10% para a deformação e otimizaram o sistema para maximizar a resistência a tração, o módulo elástico, a temperatura de transição vítrea e diminuir a permeabilidade ao vapor de água. As concentrações ótimas, nos filmes secos, obtidas para o glicerol e os NCCs foram, respectivamente, 18 g/100g e 15 g/100g. Nestas condições, os valores das propriedades mecânicas, módulo elástico e resistência à tração, foram semelhantes ao observado para outros polímeros sintéticos, porém o material apresentou uma relativa baixa deformação e uma alta permeabilidade ao vapor de água. Essa última característica apresentada pelos filmes é indesejável, por exemplo, para aplicação em embalagens para alimentos [141].

2.3 O elemento carbono

O Carbono (*do latim carbo, carvão*) é o sexto elemento mais abundante no universo, podendo ser encontrado no sol, nas estrelas, nos cometas, na atmosfera da maioria dos planetas do sistema solar e na forma de diamantes microscópicos em alguns meteoritos. A abundância deste elemento na crosta terrestre é de 320 partes por milhão e está presente na maior parte das fontes de energia utilizadas pelo homem, podendo-se citar em especial as jazidas de carvão, petróleo e gás natural. Existem perto de 10 milhões de compostos de carbono, sendo muitos dos quais essenciais para a vida [161]. Do ponto de vista químico, a grande versatilidade de estruturas que o átomo de carbono apresenta em uma gama de compostos que podem ser formados, justifica o constante interesse em seu estudo. As formas mais conhecidas são as que apresentam apenas ligações de carbono com outros átomos de carbono, como no caso do diamante, do grafite, dos carbonos amorfos (carvões ativados, carbono aerogels, *carbon Black*, etc.), dos fulerenos e dos nanotubos.

De acordo com a teoria de ligação de valência o carbono pode formar ligações covalentes através de três hibridizações diferentes, sp^3 , sp^2 e sp . Estas diferentes hibridizações são responsáveis pelas diferentes estruturas formadas de carbono. O

diamante (Figura 1.23a) é o material mais duro da natureza, além de ser um isolante elétrico.

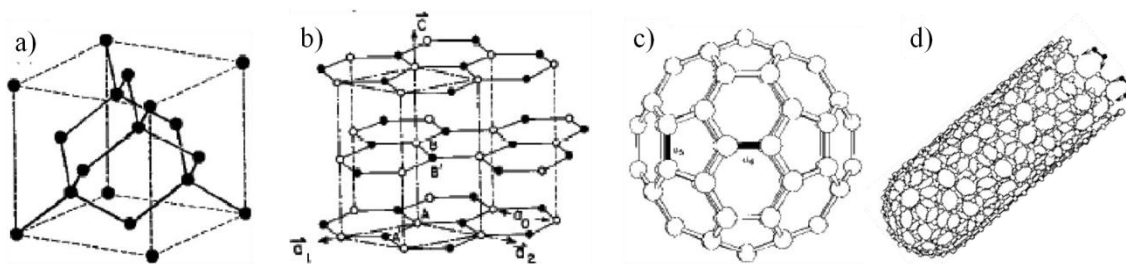


Figura 1.23: Estruturas de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno (C₆₀) e (d) nanotubo [162].

No grafite, o carbono possui hibridização sp^2 , formando três fortes ligações covalentes, σ , no plano e uma ligação fraca, π , originada dos orbitais p perpendiculares ao plano. Isso faz com que o grafite possua uma estrutura de camadas formadas pelo anel aromático, do tipo colméia de abelha, com uma distância de 1,42 Å entre os átomos de carbono e uma separação de 3,35 Å entre as camadas (Figura 1.23b). O grafite é extremamente rígido no plano (alto módulo elástico), mas as camadas são facilmente separadas, pois são mantidas apenas por forças de van der Waals. Diferentemente do diamante, o grafite é um semi-metal devido à presença dos elétrons π .

Durante muito tempo estas eram as únicas estruturas de carbono conhecidas, até que em 1985 foi feita a primeira observação experimental da molécula de fulereno C₆₀ (Figura 1.23c) [163]. Os fulerenos são compostos contendo carbonos hibridizados sp^2 , porém não de uma forma linear como no grafite, mas sim de uma forma distorcida, de maneira que os diversos carbonos se inclinam sobre si mesmos e formem uma superfície fechada, ao contrário da superfície aberta do grafite. Estas estruturas foram os precursores dos nanotubos de carbono que podem ser definidos como sendo um fulereno alongado em uma direção axial ou como um plano de grafite enrolado e às vezes fechado nas extremidades por hemisférios de fulerenos (Figura 1.23d) [164, 165].

2.3.1 Carbonos porosos

Os carbonos porosos são uma grande classe de materiais de carbono amorfo que podem ser classificados, de acordo com a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC), com relação ao tamanho de poros: materiais microporosos

apresentam poros $< 2\text{nm}$, os mesoporosos entre 2 e 50nm e os macroporosos apresentam poros maiores que 50nm . Devido as suas características tais como, alta área superficial, boa estabilidade mecânica e térmica os carbonos porosos apresentam uma ampla possibilidade de aplicação despertando grande interesse na comunidade científica. As principais aplicações consideradas são adsorção (separação de gás, purificação de água) [166, 167], catálise ou suporte de fases ativas [168, 169], estocagem de hidrogênio [170], supercapacitores [171], desenvolvimento de células a combustível [172], etc.

Os principais representantes da classe são os carbonos ativados [161], os carbonos *templates* [173-175] e os carbonos preparados a partir de géis [176, 177].

Os carbonos ativados são utilizados há muitos anos como adsorvente para diferentes contaminantes [178]. Esses materiais são preparados através da pirólise de diferentes fontes de carbono onde se destacam o betume [179], polímeros (poliacrilonitrila, poli-etilenotereftalato, celulose, etc) [180] e principalmente materiais lignocelulósicos [181-184]. Durante o processo de síntese, os precursores carbonáceos são carbonizados a temperaturas que variam de 450 a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com o objetivo de desenvolver porosidade e aumentar a área superficial do material, principais características desses carbonos, dois processos são utilizados: a ativação física e a química [179, 181, 184]. Na ativação física, o carvão obtido na pirólise é exposto a uma atmosfera oxidante em altas temperaturas. CO_2 , H_2O e O_2/N_2 são os gases comumente utilizados. Por outro lado, na ativação química, o material carbonáceo é impregnado com um agente desidratante, tal como ZnCl_2 , KOH e H_3PO_4 e a mistura é então carbonizada. A principal característica desta classe é a alta microporosidade [181] que possibilita a preparação de materiais com alta área superficial [182].

Os carbonos géis são preparados a partir da carbonização de géis secos de diferentes materiais poliméricos [185-187], mas principalmente via condensação de compostos fenólicos com formaldeído (Resorcinol/Formaldeído, Melamina/Formaldeído e Fenol/Furfural) [188-190]. Durante a polimerização as cadeias se reticulam e entrelaçam formando pequenos aglomerados (sol) que posteriormente se aglomeram formando o gel (Figura 1.24). Em seguida, o gel é seco e finalmente pirolisado. Dependendo do método de secagem, materiais com diferentes características podem ser obtidos. Nos carbonos aerogéis o solvente que contém a matriz do gel é extraído com fluido supercrítico. Devido às condições de temperatura e pressão

relativamente baixas e ao baixo custo, o mais utilizado é o CO_2 . Por outro lado, quando a secagem do gel é feita em atmosfera aberta, o material é denominado xerogel. Acima da temperatura crítica não há distinção entre fase líquida e vapor, sendo o solvente removido sem a presença de uma interface líquido-vapor ou qualquer outro tipo de limitação de transferência de massa. Dessa forma, a estrutura de poros primária do sol permanece inalterada. Já na síntese dos xerogeis, a estrutura de poros é caracterizada pelo colapso dos espaços vazios formados durante a síntese do gel devido à alta tensão superficial [4]. Nos carbonos criogéis os géis são secos por meio de liofilização.

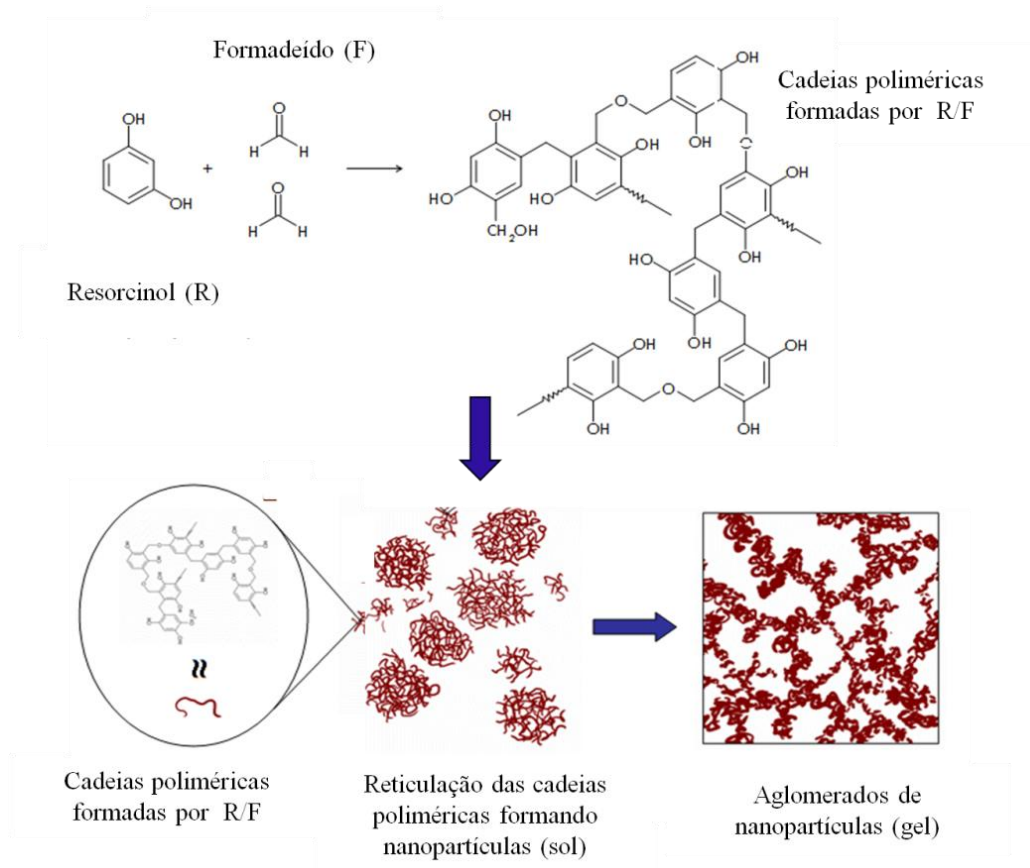


Figura 1.24. Preparação do gel resorcinol/fomaldeído (R/F) para preparação de carbonos porosos.

Diferentemente dos carbonos ativos tradicionais, os carbonos preparados com géis podem ser obtidos com características texturais bem definidas. Isso se deve ao fato que o material precursor é sintetizado e dessa forma a sua estrutura (por exemplo, tamanho das nanopartículas) pode ser controlada variando condições experimentais como razão entre reagentes e catalisador, pH e método de secagem [177, 191, 192].

Outra vantagem dos carbonos preparados desta forma é a presença de grandes volumes de mesoporos.

Já os carbonos preparados com o método *template* apresentam uma estreita faixa de distribuição de poros [175]. Ou seja, materiais de carbono podem ser obtidos com uma estrutura de poros bem definida, seja ela microporosa ou mesoporosa. O princípio básico da técnica é a utilização de um molde, sílica [193], zeólito [194], ou aluminossilicatos mesoporos [195, 196] que apresentam uma estrutura de poros bem definidas. Primeiramente, o molde inorgânico é impregnado com alguma fonte de carbono, resinas fenólicas, sucrose, etc. Em seguida, o composto obtido é pirolísado e o material inorgânico removido, geralmente com ácido fluororídrico, expondo os carbonos com uma estrutura de poros definida e homogênea (Figura 1.25.). Estes carbonos apresentam vantagens frente aos outros materiais de carbono porosos, uma vez que a dimensão homogênea dos poros pode melhorar a seletividade de moléculas em processos de separação e também em reações catalíticas.

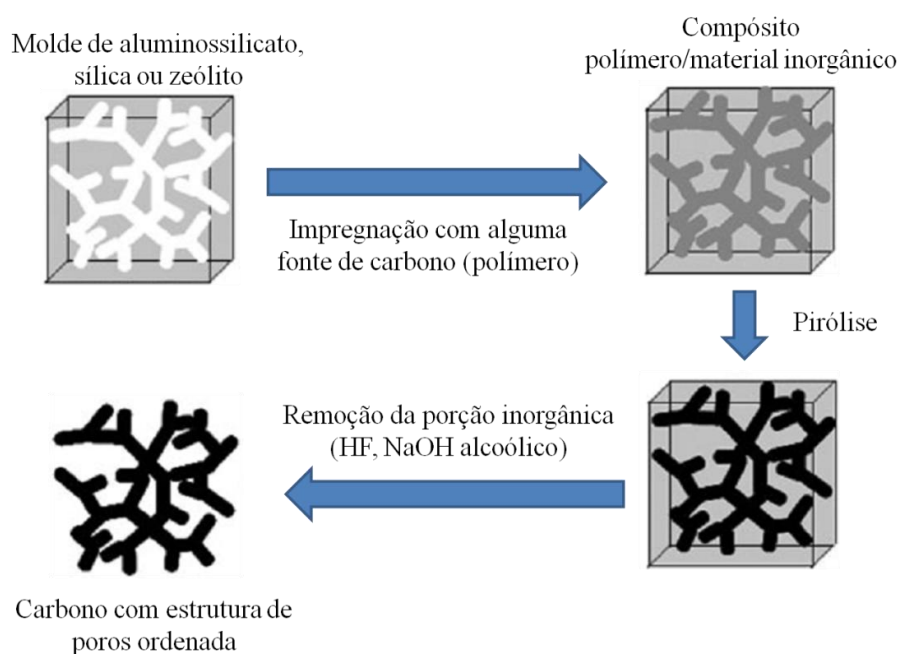


Figura 1.25. Metodologia utilizada na preparação de materiais de carbono com estrutura de poros bem definida e homogênea. Adaptado da referência [197].

2.3.1.1 Nanocompósitos híbridos de carbono

Os materiais de carbono já possuem uma ampla variedade de aplicações que podem ainda ser ampliadas ou melhoradas através do desenvolvimento de materiais

compósitos híbridos. Dentre os materiais mais utilizados na preparação de compósitos híbridos de carbono poroso, estão as argilas [198-204], as partículas de ferro [205-208], de níquel [209, 210], sílica [211-214], TiO_2 [215] entre outras, utilizados nas mais variadas aplicações como adsorção [216], reforço em materiais poliméricos [217], catálise [200], aplicações médicas [207] e fotocatalise [218]. Dentro deste contexto, o Grupo de Tecnologias Ambientais (GTA – DQ/UFMG), coordenado pelo Prof. Dr. Rochel M. Lago, têm buscado alternativas baratas e sustentáveis para o desenvolvimento tanto de argilas hidrofobizadas com carbono quanto para a preparação de nanopartículas magnéticas a base de ferro para aplicações em catálise e tratamento de águas e efluentes poluídos. Medeiros *et al.* depositaram glicerol, proveniente da produção de biodiesel, na superfície de vermiculitas e pirolisaram em diferentes temperaturas. As vermiculitas recobertas com carbono foram utilizadas na adsorção de óleo de soja, óleo de motor e diesel dispersos em água e melhoraram a capacidade de adsorção dos óleos em até 600% [202, 204]. Mais recentemente Purceno, *et al.* utilizaram o método CVD para deposição de carbono na superfície de vermiculita. Neste trabalho, os autores utilizaram etanol como fonte de carbono e observaram a formação de grandes quantidades de nanofibras de carbono e melhoras significativas na absorção de óleos vegetais e sintéticos [219].

Oliveira *et al.* utilizaram um rejeito rico em ferro e preparam núcleos com diferentes fases de ferro recobertas com carbono depositado pelo método CVD. A fonte de carbono utilizada foi etanol e diferentes estruturas de carbono, incluindo nanotubos e nanofibras, foram formadas. Os nanocompósitos magnéticos foram utilizados como adsorvente para os corantes azul de metileno e indigo carmim mostrando excelentes resultados. Além disso, os nanocompósitos também foram utilizados como suporte para a produção de um catalisador de Pd reciclável. Testes para a hidrogenação de 1,5-ciclooctadieno mostraram que o catalisador é facilmente separado do meio reacional, magneticamente, podendo ser reutilizados por cinco vezes consecutivas, sem desativação ou mudança na seletividade [220].

2.4 Celulose na preparação de carbonos porosos

Além da utilização de materiais lignocelulósicos, a celulose purificada também tem sido utilizada na preparação de materiais carbonosos [221, 222]. Sevil *et al.*

prepararam carbonos esféricos altamente funcionalizados através de carbonização hidrotérmica de celulose em diferentes temperaturas [223]. Carbonos aerogéis também têm sido preparados com derivados de celulose. Guilminot *et al.* prepararam carbonos nanoestruturados através da pirólise de geis de acetato de celulose secos supercriticamente. Os carbonos obtidos foram ativados com CO_2 a 800°C e impregnados com Pt. Os parâmetros cinéticos da redução de O_2 foram determinados e apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com o material comercial normalmente utilizado Pt/Vulcan XC72R [224, 225]. Mais recentemente, Grzyb *et al.* prepararam diferentes carbonos funcionalizados com grupos oxigenados e nitrogenados. Os carbonos obtidos apresentaram uma moderada porosidade com áreas superficiais variando de 160 a $300\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e diferentes características ácido-base que podem ser controladas através dos métodos de funcionalização utilizados [226].

2.4.1 Propriedades térmicas dos NCCs

Na Figura 1.26 são mostradas as curvas termogravimétricas de fibra celulósica e NCCs preparados através da hidrólise HCl e H_2SO_4 . Como pode ser verificado (Figura 1.26a), a hidrólise com H_2SO_4 gera nanoestruturas com menor estabilidade térmica em comparação com os materiais preparados com HCl. Essa menor estabilidade térmica está diretamente ligada à presença dos grupos sulfatos na superfície como mostra a Figura 1.26b. De acordo com esta Figura, quanto maior a quantidade de grupos sulfatos presentes, menor é a estabilidade térmica dos NCCs. De fato este é um problema para o desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos e para uma futura aplicação industrial dos NCCs neste campo, uma vez que as condições de processamento industrial da maioria dos materiais poliméricos giram em torno de $200\text{-}250^\circ\text{C}$ [37, 42]. Por outro lado, a menor temperatura de início da decomposição térmica aliada com o aumento da massa de carbono fixo (Figura 1.26b), após a pirólise, e a já estabelecida não fusão dos materiais lignocelulósicos, durante o processo térmico, a dimensão nanométrica, a relativa alta área superficial, a facilidade de preparação, o baixo custo, a origem renovável e o fato de a estrutura dos materiais de carbono ser muito dependente do precursor, faz com que os NCCs sejam excelentes materiais para a preparação de nanoestruturas de carbono.

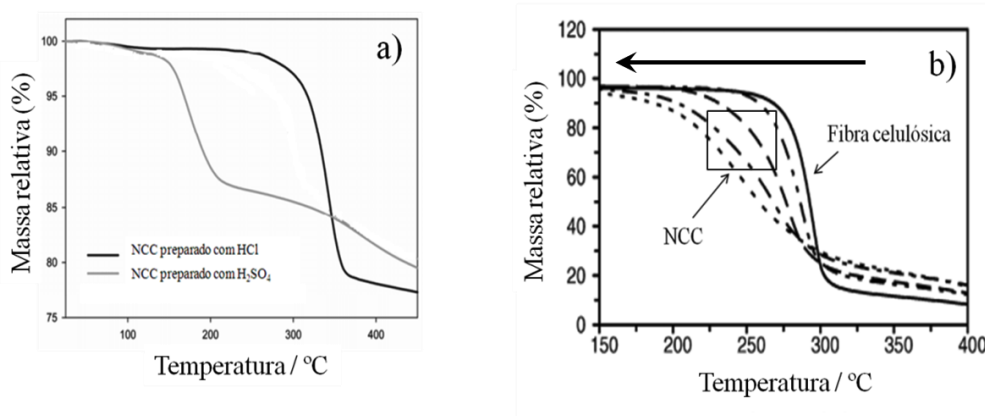


Figura 1.26. (a) Estabilidade térmicas de NCCs preparados com HCl e H₂SO₄ em atmosfera de N₂. Adaptado da referência [227]. (b) Efeito dos grupos éster-sulfatos na estabilidade térmica dos NCCs preparados com H₂SO₄. Adaptado da referência [41]. A seta indica o aumento da concentração de grupos éster-sulfatos na estrutura.

2.4.2 Uso de celulose cristalina na preparação de carbonos

De fato, poucos trabalhos na literatura têm focado no estudo dos materiais carbonos obtidos da pirólise de nanoestruturas de celulose [228-231]. Kim *et al.* [228] pirolisaram celulosas altamente cristalinas de diferentes origens, especificamente de alga, bactéria, tunicata e fibra rami e verificaram que todos os materiais de carbonos obtidos apresentavam-se amorfos após tratamento térmico até 500 °C. Com esta temperatura de pirólise, os autores obtiveram materiais com área superficial maior que 600m²g⁻¹ e significativa presença de mesoporosidade. Com a posterior grafitização destes materiais em 2000°C, verificou-se que o material preparado com a celulose de tunicata apresentou um ordenamento tridimensional com maior cristalinidade. Por outro lado, imagens de MET mostraram que somente os carbonos obtidos com a fibra rami mantiveram a morfologia fibrosa. Nogi *et al.* [230] prepararam aerogéis de nanofibras de quitina e celulose através de troca de solvente e liofilização. Estes materiais foram carbonizados a 600°C e os autores verificaram que os carbonos preparados com géis de quitina mantinham a morfologia do precursor, enquanto que os carbonos preparados com celulose apresentaram uma morfologia diferente, que os autores atribuíram a agregação das estruturas e a baixa estabilidade térmica do material precursor.

Capítulo II

Objetivos

2.1. Objetivo geral

- ✓ O trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e caracterização de novos bionanocompósitos de quitosana com nanocristais de celulose por diferentes metodologias: deposição camada por camada, evaporação do solvente e através da ligação covalente entre os NCCs e a quitosana. Além disso, com base na dimensão nanométrica e propriedades térmicas dos nanocristais de celulose preparar nanopartículas de carbono e nanocompósitos híbridos carbono/vermiculita para aplicações ambientais e tecnológicas.

2.2. Objetivos específicos

i) Nanocristais de celulose de polpa de eucalipto

- ✓ Extrair nanocristais de celulose de polpa de eucalipto, caracterizar suas propriedades e compará-las com as propriedades de nanoestruturas de celulose obtidas de outras fontes, como algodão e tunicata.

ii) Bionanocompósitos poliméricos

- ✓ Preparar bionanocompósitos de quitosana com nanocristais de celulose através do método de evaporação do solvente.

- ✓ Avaliar o efeito da concentração destas nanoestruturas nas propriedades mecânicas e na estabilidade em água dos materiais obtidos.
- ✓ Preparar bionanocompósitos de quitosana com nanocristais de celulose utilizando a técnica de deposição camada por camada (do inglês: *layer-by-layer*).
- ✓ Caracterizar a interação entre os materiais e a morfologia dos filmes finos obtidos.
- ✓ Funcionalizar os nanocristais de celulose com um grupo éster terminal reativo (reação entre o cloreto de metiladipoíla (CMA) e os NCCs) .
- ✓ Preparar bionanocompósitos com as nanoestruturas de celulose covalentemente ligadas as cadeias poliméricas da quitosana.
- ✓ Avaliar o efeito desta estratégia nas propriedades mecânicas e na capacidade de absorção de água destes bionanocompósitos.

iii) Nanoestruturas de carbono

- ✓ Preparar nanopartículas de carbono através da pirólise controlada dos nanocristais de celulose liofilizados.
- ✓ Avaliar o efeito das diferentes temperaturas de pirólise nas características físico-químicas (estrutura, química de superfície, morfologia) dos materiais obtidos.
- ✓ Estudar o mecanismo de formação das nanoestruturas de carbono em função da temperatura de pirólise.
- ✓ Utilizar os materiais na adsorção de bisfenol-A e comparar a capacidade máxima de adsorção com os resultados obtidos com outros materiais como nanotubos de carbono e carvão ativado.

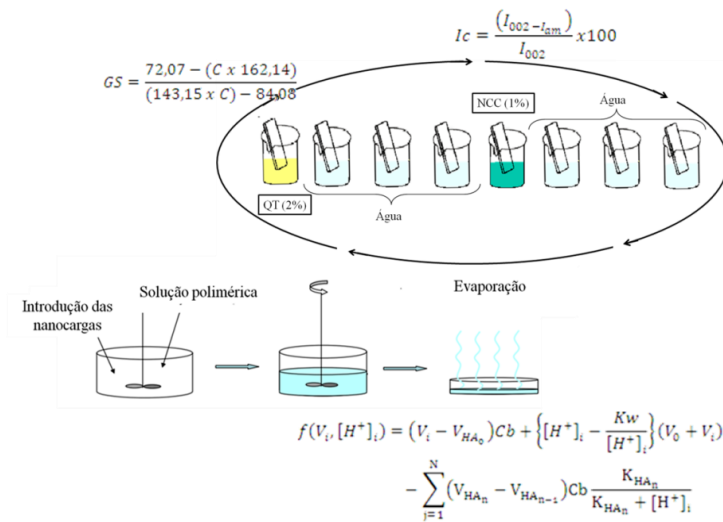
iv) Nanocompósitos híbridos

- ✓ Incorporar/recobrir com nanocristais de celulose a superfície das placas do argilomineral vermiculita através de imersão das argilas na suspensão de NCCs.
- ✓ Preparar nanocompósitos híbridos (carbono/vermiculita) através da pirólise das vermiculitas recobertas com NCCs a 900 °C com o objetivo de aumentar o caráter hidrofóbico da argila.
- ✓ Utilizar as vermiculitas hidrofobizadas na absorção de óleo vegetal e de motor.

Capítulo III

Parte experimental

Neste Capítulo todos os procedimentos experimentais realizados para conclusão dos objetivos desta tese de doutoramento são descritos. Primeiramente serão descritos os procedimentos experimentais utilizados na preparação de todos os materiais estudados:



nanocompósitos poliméricos quitosana-nanocristais de celulose, carbonos nanoestruturados e nanocompósitos híbridos, vermiculita-carbono. A seguir são descritas as técnicas (FT-IR, Raman, Isotermas de adsorção de N_2 etc.) e equipamentos utilizados na

caracterização destes materiais. Por fim serão apresentados alguns métodos para caracterização de propriedades específicas dos materiais, como capacidade de absorção de água, ensaios mecânicos e/ou alguma aplicação, como adsorção de óleo e de bisfenol A.

3.1 Síntese e preparação dos materiais

3.1.1 Extração dos nanocristais de celulose

Para preparação dos nanocristais de celulose (NCCs) foi utilizada uma polpa de celulose (92-98,5% de celulose $I\alpha$) de eucalipto híbrido (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*) gentilmente fornecida pela Bahia Pulp.

Antes da preparação dos NCCs a polpa de celulose foi lavada por quatro vezes com uma solução de NaOH 2% (m/V) em ebulição por 4 horas sob agitação. Após esse procedimento a amostra foi lavada com água destilada até um valor de pH próximo ao da água. Posteriormente, 50g da amostra foram dispersas em 500 mL de uma solução tampão acetato (CH_3COOH 7,5% (v/v) + NaOH 2,7% (m/v)). Em seguida, foram adicionados 500mL de uma solução de clorito de sódio (NaClO_2 - Aldrich) 1,7% (m/v) e a mistura foi aquecida a 80°C durante 6 horas. Esse procedimento foi repetido mais uma vez. Por fim, a amostra foi lavada com água destilada e seca em estufa a 50°C.

Os NCCs foram preparados através da hidrólise controlada com ácido sulfúrico 64% (m/V) de acordo com o procedimento descrito na literatura com pequenas modificações [232]. 10,0 g de polpa de celulose purificada foi adicionada a 160 mL de solução de ácido sulfúrico 64% (m/v) à 50° C sob vigorosa agitação durante 50 minutos. Imediatamente após a hidrólise a reação foi diluída 10 vezes em água Milli-Q e as suspensões foram então centrifugadas, lavadas uma vez com água e re-centrifugadas. Uma diálise da suspensão obtida foi realizada até que o pH permanecesse constante (em torno de dois dias). A seguir, uma dispersão dos NCCs foi obtida do material obtido após a diálise através de sonicação usando ultrassom de ponta (Unique Sonicator, 40 kHz) por 5 minutos. Para finalizar, foi realizada uma filtração com filtro de porosidade de 20 μm e uma solução com concentração em torno de 0,6 % (m/v) foi obtida.

3.1.2 Quitosana

A quitosana (QT) usada neste trabalho é de origem chinesa de baixa massa molar (<100 kDa) fornecida pela empresa PHYTOMARE e possui um grau de desacetilação maior que 90%, determinada por titulação potenciométrica, espectrometria na região do infravermelho e RMN de ^1H [233].

3.1.3 Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos de quitosana com NCCs, sem modificação, foram preparados utilizando o método de evaporação do solvente (*casting*) e a técnica de deposição camada por camada (*layer-by-layer*). Além desses, um nanocompósito de quitosana reforçado com NCCs foi preparado através da formação de uma ligação covalente entre os NCCs e o biopolímero. A preparação de cada um dos compósitos é descrita a seguir.

3.1.3.1 Preparação dos nanocompósitos poliméricos de quitosana com nanocristais de celulose via evaporação do solvente (*casting*)

Para preparação dos nanocompósitos de quitosana com NCC (QT-NCC) primeiramente foi preparada uma solução de QT 1% (m/v) em ácido acético 2% (v/v). A seguir volumes adequados desta solução e da suspensão de NCCs foram misturados, sob agitação constante durante 24 horas, para a obtenção de nanocompósitos com concentrações de NCC variando de 0 a 50% (m/m). As misturas foram transferidas para placas de petri plásticas de 6 cm de diâmetro e os filmes foram obtidos através da evaporação do solvente em estufa a 45°C durante 48 horas e a seguir, por 24 horas a 60 °C. Na Figura 3.1 um esquema simplificado deste procedimento é apresentado.

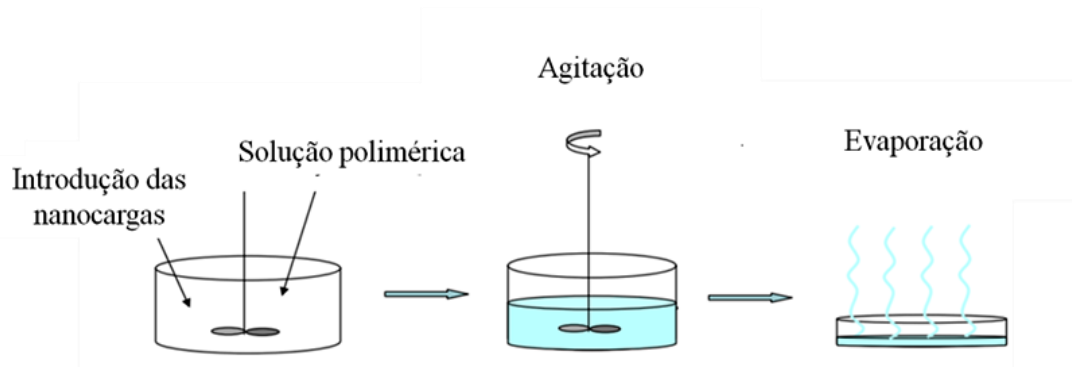


Figura 3.1. Esquema simplificado do método de evaporação do solvente utilizado na preparação dos bionanocompósitos de quitosana com NCC não modificados e modificados.

3.1.3.2 Preparação de nanocompósitos poliméricos de quitosana através da ligação química com os NCCs

A preparação dos bionanocompósitos no qual a matriz polimérica encontra-se covalentemente ligada aos NCCs foi realizada em duas etapas: i) funcionalização dos

grupos NCCs com o grupo reativo; ii) a ligação química desses grupos com a matriz quitosana. A seguir são descritas estas duas etapas utilizadas para a preparação destes nanocompósitos.

3.1.3.2.1 Funcionalização dos NCCs

A modificação química da superfície dos NCCs foi realizada a 60 °C durante 4 horas sob constante agitação mecânica com as nanopartículas dispersas em tolueno. A suspensão de NCCs em tolueno foi obtida por um procedimento de troca de solventes realizado através de ciclos de centrifugação. Primeiramente de água para acetona e, em seguida, acetona para tolueno, ambas três vezes. Os NCCs suspensos em tolueno foram então funcionalizados com cloreto de metiladipóila (CMA). Com o objetivo de avaliar e verificar se a reação era efetiva e controlável, dois materiais com diferentes quantidades de substituição de hidroxilas foram preparados. O primeiro, denominado NCC-c19 (razão em massa de CMA/NCC = 1,9 na reação de funcionalização), foi preparado através da adição de 200µl de CMA e 300µL de trietilamina em uma suspensão com 120mg de NCC. O outro material, denominado NCC-c08 (razão em massa de CMA/NCC = 0,8 na reação de funcionalização), foi preparado através da adição de 1,50mL de CMA e 2,30 ml de trietilamina em 1,8g de NCC. A trietilamina foi utilizada para catalisar a reação e para neutralizar o HCl formado durante a reação [234]. Durante a reação é esperado que os grupos funcionais cloretos de acila reajam com as hidroxilas das cadeias de celulose formando um éster. Após a reação foi realizada novamente uma troca de solventes, primeiramente de tolueno para acetona e, em seguida, acetona para água, novamente três vezes cada. A suspensão aquosa dos NCCs funcionalizados foi então liofilizada e os materiais obtidos caracterizados.

3.1.3.2.2 Preparação dos nanocompósitos poliméricos através da ligação química entre quitosana e NCCs funcionalizados via evaporação do solvente

Os nanocompósitos de quitosana com NCC-c08 e NCC-c19 (QT-c08-NCC e QT-c19-NCC) foram obtidos de modo semelhante ao descrito 3.1.3.1 e preparados imediatamente após a reação de funcionalização dos NCCs. Primeiramente foi preparada uma solução de QT 1% (m/v) em ácido acético 2% (v/v). A seguir volumes adequados desta solução e da suspensão de NCC-c08 ou NCC-c19 foram misturados,

sob agitação constante durante 24 horas, para a obtenção de nanocompósitos com concentrações de NCC funcionalizados variando de 0 a 50% (m/m). As misturas foram transferidas para placas de petri plásticas de 6 cm de diâmetro e os filmes foram obtidos através da evaporação do solvente em estufa a 45 °C durante 48 horas e por mais 24 horas a 60 °C. Durante a reação é esperado que os grupos ésteres terminais dos NCCs funcionalizados com CMA reajam com os grupos amina da quitosana para a formação do bionanocompósito final.

3.1.3.3 Preparação dos nanocompósitos poliméricos de quitosana com nanocristais de celulose através da técnica de deposição camada por camada (layer-by-layer)

As multicamadas de QT/NCC foram preparadas em substratos com densidade de carga negativa, tais como lâminas de vidro ou quartzo. As lâminas de vidro foram previamente limpas com solução piranha (3:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ v/v) à temperatura ambiente por no mínimo 1h. Para obtenção de espectros na região do UV/Visível os filmes foram crescidos em lâminas de quartzo. Estas lâminas foram previamente limpas com duas soluções: a primeira composta de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 v/v) e a segunda $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6), ambas a uma temperatura de 80 °C por dez minutos. Para obtenção dos espectros na região do infravermelho os filmes foram crescidos sobre um cristal de ZnSe previamente limpo com solução de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6). Cada tratamento foi seguido por uma intensa lavagem com água Milli-Q. Os filmes de multicamadas foram preparados manualmente imediatamente após a limpeza do substrato usando a técnica de deposição camada por camada ou *layer-by-layer* (LBL) descrita a seguir.

Os filmes multicamadas QT/NCC foram obtidos através da imersão sequencial do substrato nas soluções de quitosana e NCCs da seguinte forma: (1) imersão do substrato na solução quitosana 2% (m/v) preparada em ácido acético por 10 minutos; (2) lavagem com água Milli-Q durante um minuto em três diferentes béqueres para retirada do excesso de material; (3) imersão por 10 minutos na dispersão aquosa de NCCs 1% (m/v) por 10 minutos; (4) lavagem com água Milli-Q seguindo o mesmo procedimento descrito em (2). Todo o ciclo foi repetido até que as quantidades desejadas de bicamadas fossem depositadas. Na Figura 3.2 é mostrado um esquema do procedimento experimental descrito acima.

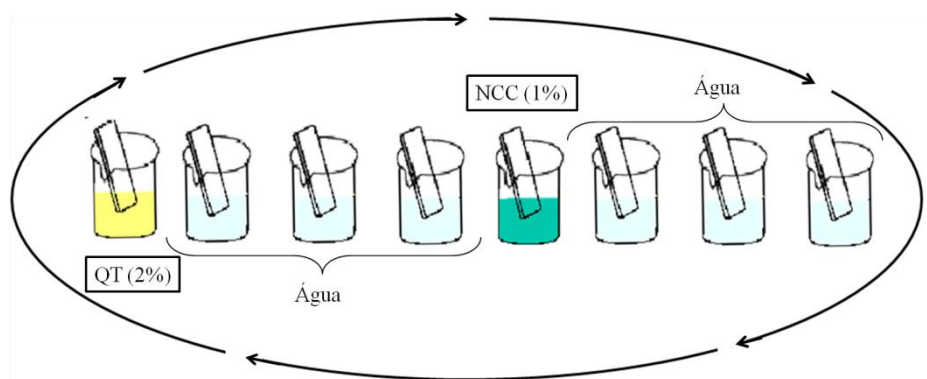


Figura 3.2. Esquema dos ciclos de repetição para obtenção dos filmes de QT/NCC obtidos pela técnica de deposição camada por camada.

3.1.4 Preparações dos materiais de carbono a partir da pirólise dos NCCs

Para preparação dos carbonos de NCCs (CA), as suspensões das nanoestruturas foram liofilizadas para obtenção de um criogel de NCCs. Os NCCs secos foram então pirolizados em um forno tubular (BLUE M.Lindberg) com um fluxo de N_2 de 50 mLmin^{-1} em três diferentes temperaturas, 300 (CANCC300), 600 (CANCC600) e 900°C (CANCC900) durante 1 hora. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°Cmin^{-1} .

3.1.5 Nanocompósitos híbridos vermiculita/carbono

Os nanocompósitos híbridos, carbono/vermiculita (VE/CA-NCC), foram preparados através da deposição dos NCCs sobre a superfície das lamelas através de ciclos de imersão.

Primeiramente, uma dispersão de NCC 0,86% (m/v) foi sonicada durante 5 minutos para diminuir a presença de agregados de NCCs. Imediatamente após a sonicação, vermiculitas provenientes da cidade de Catalão-GO com uma composição aproximada de $(Al_{0,30}Ti_{0,04}Fe_{0,63}Mg_{2,00})(Si_{3,21}Al_{0,79})(O_{10}(OH)_2Mg_{0,13}Na_{0,02}K_{0,10}(H_2O)_n$ [204] foram imersas na dispersão de NCCs durante 10 minutos. Em seguida foram secas a 100°C durante 5 minutos. Esse procedimento foi repetido e materiais com diferentes ciclos de imersão foram obtidos e todos posteriormente carbonizados a 900°C durante 15 minutos num forno tubular (BLUE M.Lindberg) com um fluxo de N_2 de 10 mLmin^{-1} e taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} . Na Tabela 3.1 são mostradas as nomenclaturas adotadas para as vermiculitas recobertas com carbono em função da variação da quantidade de ciclos de imersão.

Tabela 3.1. Nomenclatura das amostras de vermiculita recobertas com carbono com diferentes ciclos de imersão na dispersão de NCCs.

Nome da amostra	Concentração da dispersão de NCCs / %	Ciclos de imersão realizados
VE/CA-NCC1	0,86	1
VE/CA-NCC4	0,86	4

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos num espectrômetro Nicolet 380 FT-IR, disponível no Laboratório 173 do NIEAMBAV (Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados) do Departamento de Química da UFMG.

Para caracterização da ligação química entre os NCCs funcionalizados com CMA e a quitosana (Capítulo VI), os filmes obtidos no item 3.1.3.2.2 foram seccionados e novamente dispersos em solução de ácido acético 5% (v/v) durante 5 dias. A suspensão obtida foi centrifugada e novamente dispersas em ácido acético 5% (v/v) por mais 24 horas. Após este tempo a suspensão foi novamente centrifugada, re-dispersa em água destilada e novamente centrifugada. Este ciclo lavagem/centrifugação foi repetido mais duas vezes com água destilada e mais três vezes com acetona.

Para os nanocompósitos QT/NCC (Capítulo VII) obtidos pela técnica de deposição camada por camada os espectros foram obtidos usando o acessório tradicional de transmissão com os filmes preparados sobre o substrato de ZnSe.

3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um equipamento Senterra da Bruker com microscópico acoplado com resolução de 4cm^{-1} . Os lasers de excitação utilizados foram o de 633 (vermelho) e 785 nm (infravermelho próximo) focados com uma objetiva com aumento de 20x. A potência do laser utilizado variou de 2 a 10 mW dependendo da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório 141 do GTA (Grupo de Tecnologias Ambientais) do Departamento de Química da UFMG.

3.2.3 Espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível foi utilizada num primeiro momento para monitorar o crescimento dos filmes preparados pela técnica de deposição camada por camada. Num segundo momento a técnica foi utilizada para monitorar a capacidade de adsorção de bisfenol A. Os espectros foram obtidos na região espectral do UV-Vis de 190 a 400nm. Todas as medidas foram realizadas num espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU UV 2550 lotado no Laboratório 141 do GTA (Grupo de Tecnologias Ambientais) do Departamento de Química da UFMG.

3.2.3.1 Determinação da absorvidade molar da quitosana

Para determinação da absorvidade molar (ϵ) da quitosana em 194nm foram utilizadas soluções com diferentes concentrações em ácido acético 5%. Todos os espectros foram obtidos utilizando um célula de quartzo de 1cm e o valor de ϵ foi determinado de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

3.2.3.2 Estudo da cinética de deposição de Quitosana sobre o substrato de quartzo

Antes do crescimento dos filmes de QT/NCC foi realizado um estudo cinético para determinação do tempo de equilíbrio da quantidade de material depositado sobre o substrato. A cinética de deposição dos materiais sobre o substrato de quartzo foi avaliada em diferentes intervalos de tempo, especificamente, 0,5; 1; 2; 5; 10 e 15 minutos com o objetivo de determinar o tempo mínimo necessário para que o equilíbrio de adsorção de quitosana sobre o substrato fosse alcançado. Neste estudo, para cada um dos tempos supracitados, dez bicamadas de QT/NCC foram depositadas com os espectros sendo obtido a cada duas bicamadas.

3.2.3.3 Monitoramento do crescimento do filmes automontados de QT/NCC

Após a determinação do “tempo ótimo” de deposição (10 minutos), o crescimento dos filmes automontados QT/NCC sobre um substrato de quartzo foi monitorado através da obtenção dos espectros UV-Vis a cada deposição de duas

bicamadas de quitosana/NCC. A quantidade de quitosana depositada em cada ciclo (cada bicamada) foi obtida utilizando o procedimento descrito por Benedetti e colaboradores [235].

3.2.3.4 Determinação da capacidade de adsorção do Bisfenol-A

A espectroscopia de absorção molecular foi também utilizada na determinação da concentração analítica do bisfenol A nos experimentos de adsorção. As soluções de bisfenol A com diferentes concentrações foram analisadas no comprimento de onda de 276 nm.

3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD6000 usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm) filtrada com Ni. As análises foram realizadas com tensão de 30kV e corrente de 30mA. O ângulo de incidência variou de 5 a 70° 2 θ com velocidade de 2° min⁻¹ e resolução de 0,02°. As análises foram realizadas no Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ).

O índice de cristalinidade dos NCCs de celulose foi estimado através da Equação 3.1.

$$X_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad 3.1$$

Onde I_{002} é a intensidade do pico localizado em ~23° 2 θ e I_{am} é a intensidade do pico centrado ao redor de ~18° 2 θ [236, 237]. Para determinação das intensidades as linhas bases dos difratogramas foram previamente corrigidas com o auxílio do software PowderX, sempre utilizando as mesmas condições.

Já a estimativa da dimensão do cristal perpendicular ao plano de difração (D_{hkl}) com os índices de Miller hkl foi avaliada através da equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} \quad 3.2$$

Na qual θ é o ângulo de difração, λ o comprimento de onda do raio X e $\beta_{1/2}$ a largura a meia altura dos picos de difração observados [238].

3.2.5 Titulação potenciométrica

As curvas de titulação foram obtidas a 25°C utilizando um titulador automático Mettler 670 disponível no Laboratório 279 do Departamento de Química da UFMG. A seguir é descrito um típico procedimento realizado. 50,0mg das amostras foram dispersas, diretamente na célula eletroquímica, em 25mL de uma solução de HCl 0,00117molL⁻¹ e tituladas com solução de NaOH (0,0524 molL⁻¹) isenta de CO₂. Essa solução foi preparada através da diluição de uma solução de NaOH 15molL⁻¹ em água fervente e padronizada com biftalato de potássio (Synth). Todos os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (purga com N₂) para diminuir a contaminação das soluções com carbonatos.

A quantidade de grupos ácidos foi determinada através do ajuste dos dados experimentais utilizando um programa de regressão não linear [239-242]. Este ajuste foi realizado através da resolução da equação geral (Equação 3.3) que descreve a titulação de um ácido forte com n ácidos fracos.

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) - \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}})Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad 3.3$$

Nesta equação é necessário fornecer os valores de pH e volume de titulante adicionado (V_i), o volume inicial presente na célula de titulação (V_0), o valor de K_w na respectiva força iônica, o número de grupos funcionais estimados bem como seus respectivos valores de K_{HA_n} e V_{HA_n} , que serão os parâmetros ajustados no cálculo. O ajuste das constantes de ionização e volumes de equivalência (K_{HA_n} and V_{HA_n}) são obtidos pelo método matemático conhecido como Levenberg-Marquardt [243].

3.2.5.1 Ponto de Carga Zero (PZC)

Para determinação do ponto de carga zero dos materiais de carbono uma titulação potenciométrica linear (mesmo volume de injeção de titulante) foi realizada. Tipicamente 50mg das amostras de carbono foram dispersas em 25mL de uma solução de HCl (0,0011 molL⁻¹) na presença de KNO₃ (0,040 molL⁻¹). Essa suspensão foi então titulada com NaOH (0,0524 molL⁻¹) com injeções de volumes de 0,100 mL durante todo o procedimento. Uma titulação sem a presença dos materiais carbonosos foi também

realizada. Para determinação do PZC a curva de titulação obtida foi convertida em uma isoterma de adsorção de prótons utilizando a Equação 3.4 [244].

$$q = \frac{V_0 + V_t}{m} ([H^+]_i - [OH^-]_i - [H^+]_f + [OH^-]_f) \quad 3.4$$

onde V_0 e V_t são respectivamente, o volume inicial presente na célula de titulação e o volume de titulante adicionado. m é a massa de material titulada e os subscritos “ i ” e “ f ” se referem às soluções de HCl (branco) e solução contendo o material de carbono, respectivamente. O valor do PZC é estabelecido em $q = 0$.

3.2.6 Potencial Zeta (ζ)

Para realização das medidas de potencial zeta foram preparadas soluções aquosas diluídas de NCCs e quitosana. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, UK) e os valores reportados são uma média de 10 medidas.

3.2.7 Análise térmica

As análises de termogravimetria (TGA/DTA) foram realizadas no Laboratório 141 do GTA (Grupo de Tecnologias Ambientais) do Departamento de Química da UFMG em um equipamento da marca SHIMADZU modelo DTG60. As curvas foram obtidas com uma taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ com um fluxo de N_2 ou ar sintético de 200 mLmin^{-1} . Nestas análises foram utilizadas amostras com massas ao redor de 5,00 mg. Como referência para o DTA foi utilizado o α -alumina.

3.2.8 Análise elementar

A determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais produzidos neste trabalho foi realizada em um analisador CHN Perkin-Elmer 2400 da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

3.2.8.1 Determinação do grau de substituição de hidroxilas nos NCCs funcionalizados com CMA

Os resultados da análise elementar foram usados para determinar o grau de substituição (GS, número de hidroxilas substituídas pelo grupo formado pelo CMA por unidade de glicose). O GS foi determinado utilizando a Equação 3.5 [245].

$$GS = \frac{72,07 - (C \times 162,14)}{(143,15 \times C) - 84,08} \quad 3.5$$

Nesta equação C é o teor de carbono relativo na amostra e 72,07, 162,14, 143,15 e 84,08 correspondem respectivamente, a massa relativa de carbono presente em um mol de anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$), a massa molecular da anidroglicose, a massa molecular do grupamento de CMA ligado a estrutura da unidade de anidroglicose e a massa de carbono presente neste grupamento de CMA. É importante destacar que para utilização da Equação 3.5 o NCC precursor foi tratado como celulose pura que implica em um teor de carbono de 44,44%. Assim o valor de carbono obtido experimentalmente para o NCC precursor foi convertido para este valor e o mesmo fator de conversão utilizado para converter o teor de carbono dos nanocristais de celulose funcionalizados. Os valores obtidos são uma média de duas medidas.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG usando um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo Quanta 200 FEG (FEI).

Para obtenção das imagens da superfície da fraturas dos filmes de quitosana e bionanocompósitos QT-NCC, QT-c08-NCC e QT-c19-NCC foi utilizado o microscópico da JEOL modelo JSM 6360LV.

As amostras não condutoras foram preparadas para o estudo da morfologia da superfície e da seção transversal com um revestimento de ouro de 2 nm usando um pulverizador catódico BAL-TEC MC5 010.

3.2.10 Microanálise com Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Análises por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e mapas de EDS foram obtidas com um equipamento da marca JEOL-JXA-8900 RL com tensão de 5kV lotado Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.11 Microscopia eletrônica de Transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de 120kV Tecnai G2-12 Spirit (FEI) lotado no Centro de Microscopia da UFMG.

Para obtenção das imagens dos NCCs, as amostras foram preparadas através da deposição das nanopartículas, presentes em dispersões aquosas com concentrações ao redor de 0,01% (m/v), em grades de transmissão de cobre recobertas com *Formvar* constratadas com uma solução de acetato de uranila 2% (m/v). Já as amostras de carbono puro foram dispersas em etanol com auxílio de um banho de ultrassom e a seguir depositadas sobre grades de transmissão recobertas com *holey-carbon*.

3.2.12 Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta Resolução

As análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de 200kV Tecnai – G2-20 (FEI) lotado no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram depositadas em grades de cobre recobertas com *Holey-carbon*.

3.2.13 Microscopia de força atômica

Neste trabalho a microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada para avaliar topografia dos filmes finos produzidos e o diâmetro dos NCCs preparados. Algumas medidas foram realizadas na Universidade de Grenoble-França (CERMAV - Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales) em um microscópio de força atômica Picoplus (Molecular Imaging). Outras medidas foram em um microscópio pertencente ao Laboratório de Nanoscopia do Centro de desenvolvimento tecnológico Nuclear (CDTN). As imagens foram geradas pelo modo de contato intermitente (do inglês *tapping*), usando uma ponta de silício. As imagens e medidas dos diâmetros dos NCCs foram obtidas através da deposição dos NCCs sobre mica. Para a obtenção das imagens topográficas, os filmes automontados de QT/NCC foram crescidos sobre a superfície de uma lâmina de vidro.

3.2.14 Área superficial e porosidade

Os valores de área superficial específica e volume de poros foram obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, das amostras previamente degaseificadas a 150 °C, utilizando um equipamento Autosorb 1 Quantachrome lotado no Laboratório 141 do GTA (Grupo de Tecnologias Ambientais) do Departamento de Química da UFMG. Para determinação da área superficial específica foi utilizado o modelo BET e para a determinação dos volumes de microporos foi utilizados o modelo de Dubinin-Radushkevich (DR). Já o volume de mesoporos foi estimado a partir da diferença entre o volume total de poros na pressão de saturação e o volume de microporos.

3.3 Caracterização das propriedades e aplicações

3.3.1 Birrefringência de fluxo

Para visualização das imagens iridescentes das suspensões de NCCs devido à birrefringência de fluxo uma suspensão com concentração em torno de 2% (m/v) de NCCs foi preparada, agitada e fotografada com uma câmera digital Sony modelo DSC-S3000S entre dois polarizadores cruzados.

3.3.2 Estabilidade dos NCCs em diferentes solventes

Suspensões de NCCs e NCC-c19 0,01% (m/v) foram preparadas através da dispersão em banho de ultrassom, por dois minutos, em diferentes solventes: água, dimetilformamida (DMF) acetona, acetato de etila, tetrahidrofurano (THF) e tetracloreto de carbono. Decorridos 15 minutos após a preparação, imagens das suspensões foram capturadas com uma câmera digital Sony modelo DSC-S3000S .

3.3.3 Ensaios Mecânicos

Os testes de tensão foram realizados utilizando uma máquina de ensaio universal EMIC, linha DL, lotado no Laboratório 237 do Departamento de Química da UFMG, usando uma célula de carga de 5kN. As medidas foram realizadas com uma velocidade de 3 mm/min. Para todas as amostras foram realizadas no mínimo três ensaios e o valor de módulo de elasticidade e resistência máxima a tração são uma média de no mínimo três medidas.

3.3.4 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos nanocompósitos preparados com NCCs, NCC-c08 e NCC-c19 foi determinada através da Equação 3.6.

$$\omega (gg^{-1}) = \frac{PF - PI}{PI} \quad 3.6$$

Nesta equação PF é o peso dos filmes após 48 horas de imersão na água e PI o peso do filme seco. A capacidade de absorção de água (ω) foi convertida em capacidade de absorção de água relativa através da Equação 3.7.

$$\omega_r = \frac{\omega}{\omega_{QT}} \times 100 \quad 3.7$$

Na qual ω é a capacidade de absorção de água do bionanocompósito e ω_{QT} a capacidade de absorção de água do filme de quitosana puro.

3.3.5 Adsorção de Bisfenol-A

3.3.5.1 Curva de calibração analítica

A partir de uma solução estoque de 1000ppm de Bisfenol A (Aldrich, 99%) preparada em acetonitrila (VETEC) foram preparados soluções aquosas de 0, 5, 10, 20, 30 40 e 50 ppm e analisadas por espectroscopia na região do UV/Vis. Na Figura 3.S1 (Anexo I) é mostrada uma típica curva de calibração analítica obtida para as soluções de bisfenol A com essas concentrações.

3.3.5.2 Avaliação da capacidade de adsorção das amostras CANCC300, CANCC600, CANCC900

Para determinação do material com maior capacidade de adsorção do bisfenol A um estudo de adsorção comparativo foi realizado. Neste experimento, 1 mg das amostras de carbono foram adicionados a 25mL de um solução de bisfenol A de 20ppm e agitado durante 24 horas. Logo após as amostras foram filtradas e concentração da fase líquida determinada.

3.3.5.3 Cinética de adsorção do bisfenol A pela amostra CANCC900

Para determinação da cinética de adsorção do bisfenol A, 10mg de carbono foi colocado em contato com 200 mL de solução de Bisphenol A 20 ppm sob agitação

magnética. Alíquotas das soluções foram retiradas e analisadas após 0, 5, 10, 20, 30 minutos de contato do material carbonoso.

3.3.5.4 Isoterma de adsorção de bisfenol A

Neste experimento, 1 mg das amostras de carbono foram adicionados a 25mL de soluções de bisfenol A com concentrações variado de 0 a 500 ppm e agitados durante 24 horas. Logo após as amostras foram filtradas e concentração da fase líquida determinada para construção das isotermas de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi determinada através do ajustes dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir (Equação 3.8).

$$q = Q \frac{K_l c_e}{(1 + K_l c_e)} \quad 3.8$$

Na qual Q é a capacidade máxima de adsorção, c_e a concentração de equilíbrio na fase líquida e K_l a constante de equilíbrio.

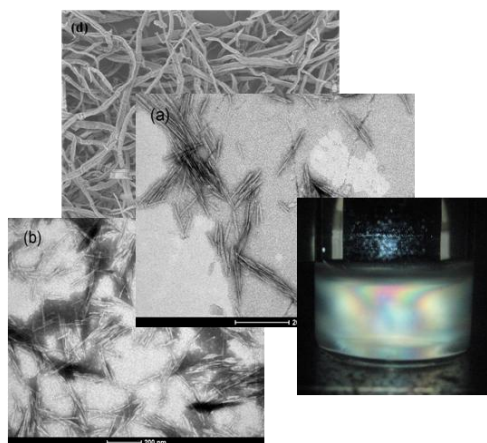
3.3.6 Absorção de óleo de soja e óleo de motor

Para os testes de absorção de óleo 0,5 g de vermiculita e vermiculitas recobertas com carbono foram imersas durante 3 minutos em óleo de soja e óleo de motor. Após este tempo os materiais foram suspensos, o excesso de óleo da superfície removido e novamente pesados para determinação do teor de óleo absorvido. Todos os testes de absorção foram realizados em triplicata.

Capítulo IV

Caracterização dos nanocristais de celulose preparados com polpa de eucalipto

A Celulose, sendo o material mais abundante do planeta e também um recurso renovável, é, naturalmente, o principal candidato para substituir as matérias-primas não-renováveis. Todavia, os materiais tradicionais de celulose apresentam grandes limitações, principalmente quando são consideradas as novas demandas da sociedade



[3]. Felizmente, as regiões amorfas das fibras de celulose podem ser removidas através de hidrólise ácida, gerando os nanocristais de celulose (NCCs). Esta remoção das regiões defeituosas melhoram significativamente as propriedades do material, como força mecânica, e ainda introduz outras até então não apresentadas pelas tradicionais fibras, como o comportamento líquido cristalino, abrindo

novas fronteiras para a aplicação destes materiais. Os NCCs podem ser preparados a partir de diferentes fontes vegetais, animais e bacterianas [246]. Todavia, tendo em vista uma futura aplicação industrial, é importante considerar as principais fontes de celulose utilizadas pela indústria de papel e celulose. Dessa forma, nesta tese de doutoramento os NCCs foram preparados a partir de polpa de eucalipto através da hidrólise com H_2SO_4 . Neste capítulo são apresentadas as propriedades e características físico-químicas, incluindo cristalinidade, morfologia e razão de aspecto dos NCCs obtidos com essa fonte.

4.1 Caracterização do NCCs preparados a partir de polpa de eucalipto

4.1.1 Birrefringência da suspensão de NCCs

As propriedades ópticas apresentadas pelos NCCs são uma das suas mais importantes características. A observação de imagens birrefringentes da suspensão de NCCs sobre dois polarizadores cruzados é a primeira evidência do sucesso da preparação das nanoestruturas com comportamento anisotrópico. Na Figura 4.1 é mostrada a imagem obtida de uma suspensão de NCCs, preparados com polpa de eucalipto, visualizada entre dois polarizadores cruzados. A imagem birrefringente é o primeiro estágio da organização dos nanocristais de celulose num arranjo anisotrópico líquido-cristalino nemático quiral [64, 247]. O arranjo é formado devido à presença de cargas na sua superfície, que criam uma tensão na estrutura gerando um centro quiral responsável pela organização das partículas.

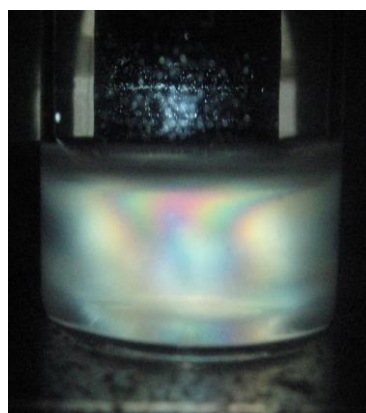


Figura 4.1. Birrefringência de fluxos de uma suspensão de NCCs 1,4%(m/v) extraídos de polpa de eucalipto.

4.1.2 Morfologia, dimensão e razão de aspecto dos NCCs de polpa de eucalipto

Apesar da verificação das imagens birrefringentes da suspensão de NCCs ser uma forte evidência da obtenção das nanoestruturas de celulose, a confirmação é feita com microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figuras 4.2a, b, c são mostradas imagens obtidas com MET para os NCCs preparados com polpa de eucalipto. Para fins de comparação, na Figura 4.2d é mostrada uma imagem das fibras de celulose precursoras obtidas com microscopia eletrônica de varredura (MEV). Durante a reação com ácido sulfúrico as regiões amorfas das fibras são rapidamente hidrolisadas em comparação com as regiões cristalinas gerando os NCCs [5]. As imagens de NCCs

obtidas de suspensões diluídas (perto de 0,01% m/v) mostram nanocristais individuais e alguns agregados. O aparecimento de cristalitos agregados em imagens de MET é esperado devido à elevada área específica das nanoestruturas e as fortes ligações de hidrogênio estabelecidas entre as nanopartículas. Estes agregados podem existir até mesmo na suspensão, mas, quando o meio de dispersão é removido (a água), como no caso da preparação das amostras para MET, agregados de NCCs podem ser ainda mais numerosos do que as partículas isoladas [45]. Através de várias imagens de MET (~50), valores médios do comprimento (L) e diâmetro (D) do NCCs isolados foram determinados como sendo 145 ± 25 nm e $6 \pm 1,5$ nm, respectivamente, resultando em uma relação (L/D) em torno de 24 (razão de aspecto). Os valores de diâmetro de NCCs obtidos com MET normalmente são maiores que os valores de altura obtidos a partir de medições realizadas com Microscopia de Força Atômica (MFA). Esta diferença tem sido atribuída à agregação lateral de 2 ou mais NCCs. Sendo assim, imagens topográficas de MFA foram utilizadas a fim de determinar, com maior precisão, o diâmetro dos NCCs de polpa de eucalipto (Figura 4.3a). O valor da altura média determinado por MFA através de várias medidas foi de $4,6 \pm 0,5$ nm (Figura 4.3b).

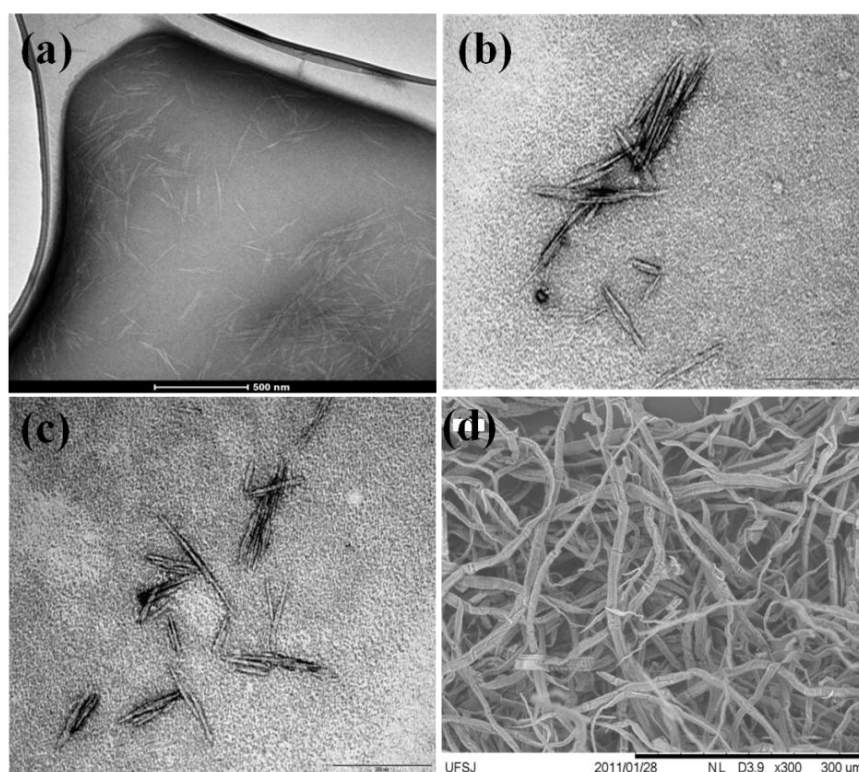


Figura 4.2: (a, b, c) Imagem de MET dos NCCs preparados com polpa de eucalipto. (d) Imagem das fibras de celulose obtidas com MEV. A barra de escala é de 500 nm em (a) e 200nm em (b) e (c).

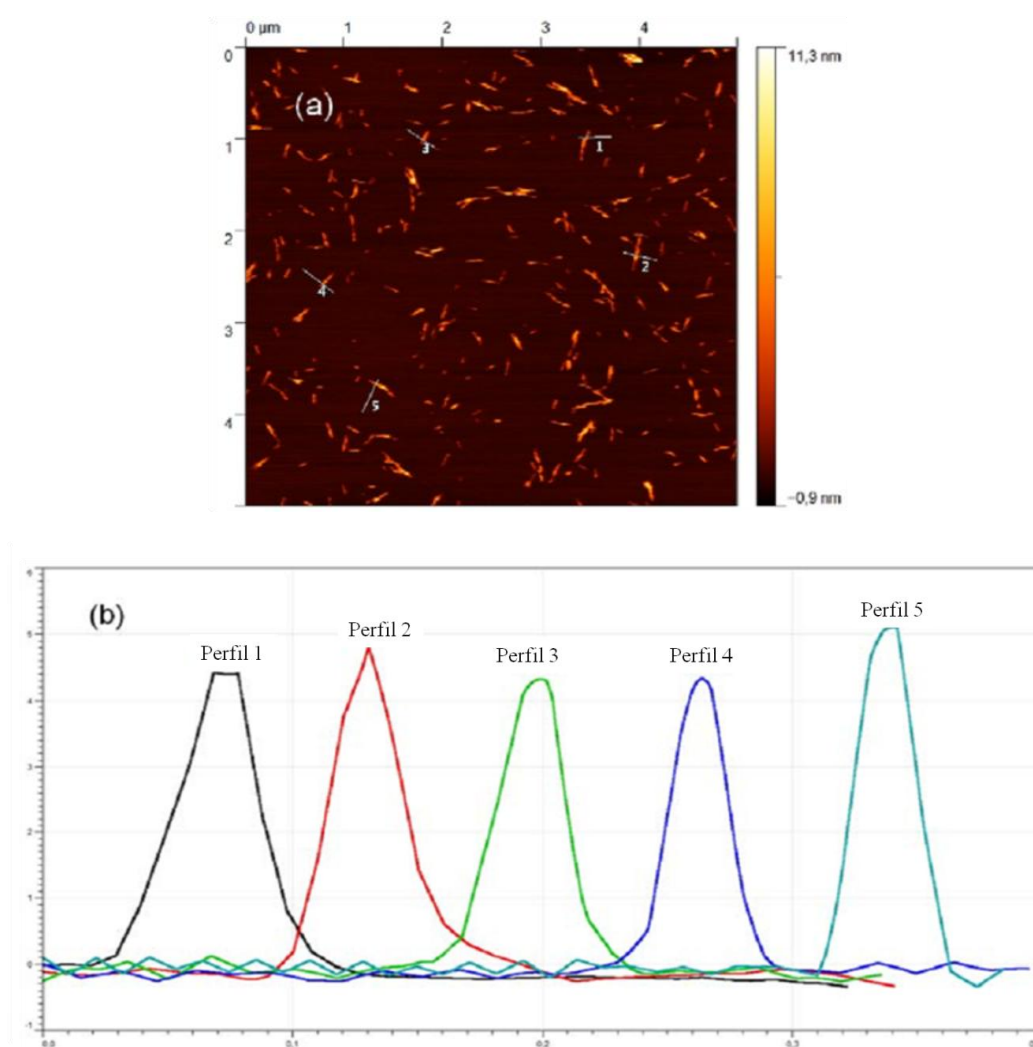


Figura 4.3. a) Imagens topográficas obtidas com MFA em modo *tapping* para os NCCs de polpa de eucalipto (5 μm x 5 μm). Os perfis de altura ao longo das linhas indicadas em (a) são mostradas em (b).

Na Tabela 4.1 os resultados de comprimento, largura e razão de aspecto são comparados com outras fontes precursoras de celulose. É importante destacar que as dimensões dependem não só da fonte precursora, mas também das condições de preparação (temperatura, tempo de hidrólise, ácido). Todavia, pode-se concluir, de um modo geral, que a razão de aspecto obtida para os NCCs preparados com polpa de eucalipto é semelhante à observada para outras fibras vegetais como algodão e curauá, e bem menor quando comparado com NCCs preparados com tunicata.

Tabela 4.1. Comparação entre comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) dos NCCs preparados neste trabalho com os NCCs obtidos de outras fontes de celulose.

Fontes de celulose	L / nm	D / nm	L/D	Referência
Polpa de eucalipto	145	6	24	Desta Tese
Polpa de eucalipto	147	4,8	31	[232]
Madeira	150	4	37	[40]
Sisal	210	5	42	[59]
Curauá	130	8	16	[248]
Algodão	250	8	31	[51]
	135	14	10	[249]
Tunicata	1160	16	72	[60]

4.1.3 Estrutura cristalina e índice de cristalinidade

Na Figura 4.4 são mostrados os padrões de difração de raios X (DRX) obtidos para as fibras de celulose e NCCs. Ambas as amostras apresentam um padrão de difração característico de celulose I [23, 45] com picos bem definidos em $22,5^\circ$ (200) e $34,5^\circ$ (040) 2θ . Entretanto, enquanto as fibras de celulose apresentam picos sobrepostos localizados ao redor de $14,8^\circ$ (110) e $16,7^\circ$ (110) 2θ , nos NCCs estes picos estão relativamente bem definidos. O difratograma de raios X dos NCCs apresenta ainda um ombro ao redor de 21° (102/012) 2θ . Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas mostrados na Figura 4.4.

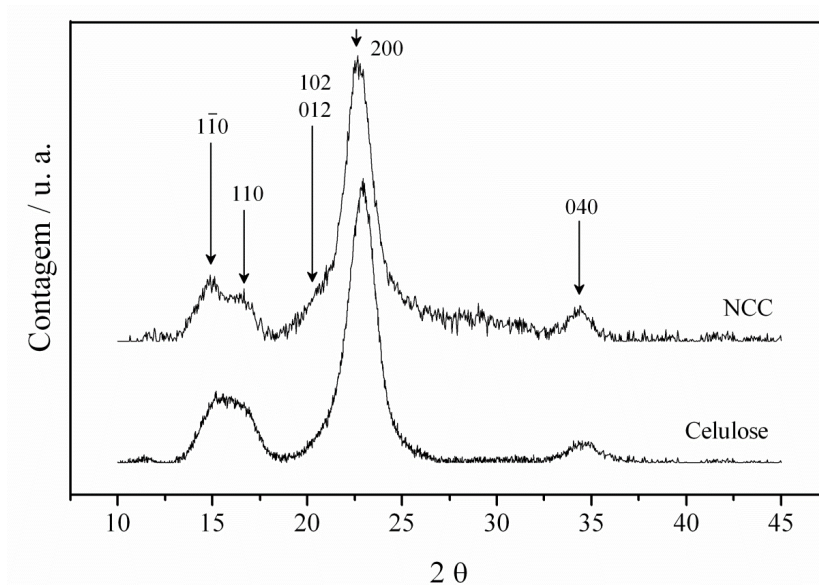


Figura 4.4. Difratogramas de raios X obtidos para as fibras de celulose de polpa de eucalipto e NCCs preparados.

Tabela 4.2. Parâmetros cristalográficos: tamanho de cristalito (D_{hkl}) e cristalinidade (X_c) obtidos para as fibras de celulose de polpa de eucalipto e NCCs.

Amostra	Dimensão dos cristalitos			X_c / %
	D_{200} / nm	D_{110} / nm	D_{110} / nm	
Fibras de celulose	4,8	4,3	4,5	79
NCCs	5,2	4,8	4,5	85

De acordo com a Tabela 4.2 os tamanhos de cristalito observados para os NCCs e fibras celulósicas são semelhantes, enquanto a cristalinidade aumenta nos NCCs. Uma vez que durante a reação com ácido sulfúrico as regiões amorfas são hidrolisadas o aumento de cristalinidade verificado, após a reação, é esperado. Entretanto, é importante ressaltar que o método superestima a cristalinidade dos NCCs e na prática não é interpretado como um valor específico, absoluto [250].

4.1.4 Espectrometria da região do infravermelho dos NCCs

Na Figura 4.5a são mostrados os espectros na região do infravermelho obtidos para os NCCs e fibras de celulose. Na Tabela 4.3 são mostradas as principais energias de absorção de celulose I e II com a atribuição da respectiva ligação química [251]. De acordo com a Tabela 4.3, conclui-se que ambos os espectros são característicos de celulose I, uma vez que o ν O-H, ν C-H e deformação de grupos $-\text{CH}_2$ estão respectivamente centrados em 3340, 2899 e 1431 cm^{-1} . Estas principais bandas de absorção estão muito próximas dos valores característicos da celulose I. As absorções localizadas entre 1200 e 1000 cm^{-1} são atribuídas à estrutura sacarídea e é mostrada com maiores detalhes na Figura 4.5b. Como pode ser verificado, há uma diferença significativa nas intensidades relativas, nos espectros obtidos para as fibras de celulose e NCCs, das bandas localizadas nesta região. As absorções dos grupos éster-sulfatos introduzidos na superfície dos NCCs, durante a hidrólise com H_2SO_4 , em geral são muito pequenas (da ordem de grandeza de mmolKg^{-1}) e nenhuma banda característica é observada no espectro. No entanto, a quantidade é suficiente para alterar as intensidades relativas das bandas localizadas nesta região uma vez que, esta é também a região de absorção de ligações S=O e S-O, características destes grupos [252]. O grau de cristalinidade das estruturas celulósicas pode também ser estimado através da razão

entre as absorvâncias das bandas centradas em 1430 cm^{-1} e 897 cm^{-1} [251]. Os valores obtidos para as fibras de celulose e NCCs são, respectivamente 56 e $\sim 100\%$. Este resultado confirma a maior cristalinidade dos NCCs em relação ao material precursor.

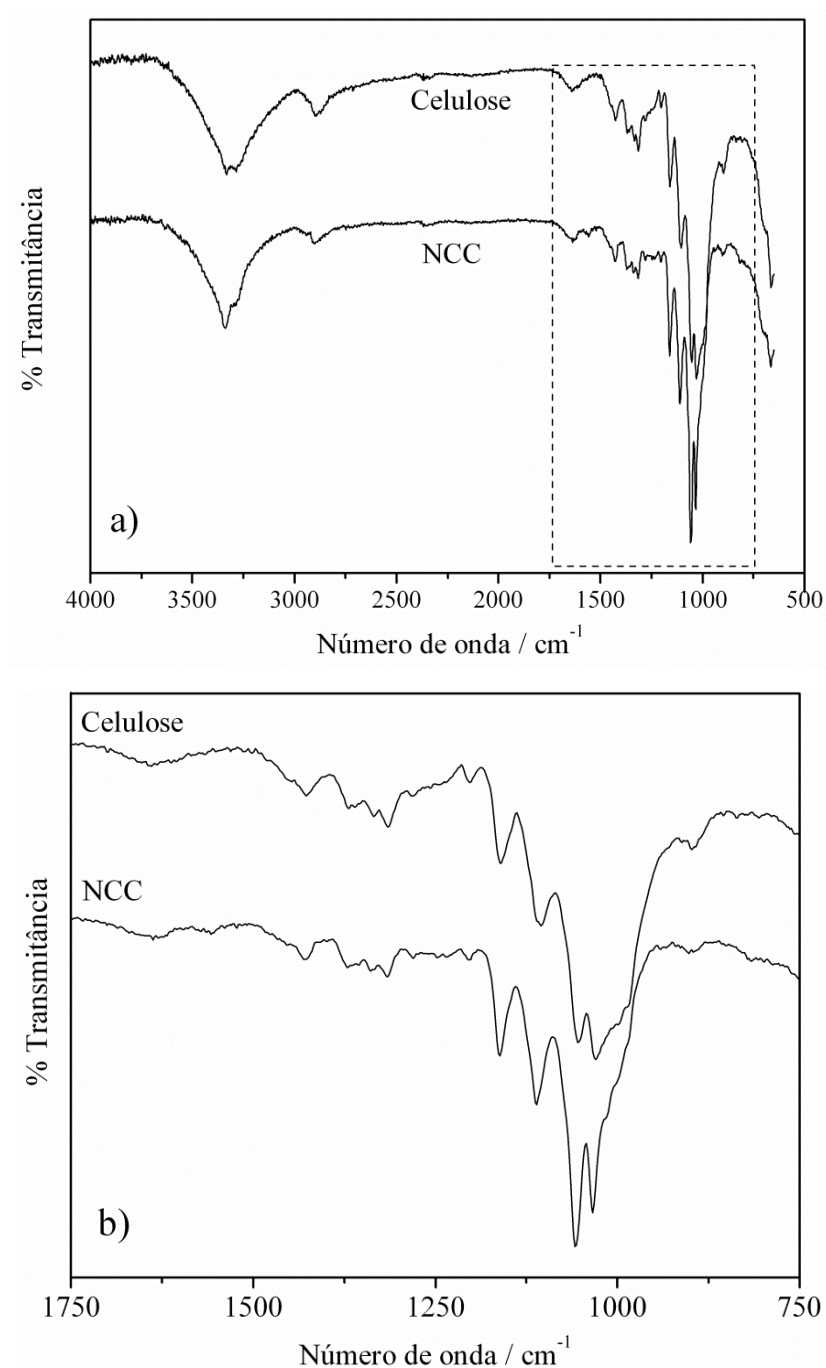


Figura 4.5. a) Espectros FT-IR das fibras de celulose e NCCs preparados. b) detalhe da região localizada entre 1750 e 750 cm^{-1} .

Tabela 4.3. Localização das bandas de absorção características de celulose I e II com suas respectivas ligações químicas. Adaptado da referência [251].

Absorções / cm^{-1}			Ligações químicas
Celulose I	Celulose II	Celulose / NCCs	
3352	3447	3340	ν O-H (ligação de Hidrogênio)
2901	2892	2899	ν C-H
1431	1419	1429	δ CH ₂ (simétrica em C6)
1373	1376	1371	δ C-H
1319	1317	1315	δ CH ₂
1282	1278	1282	δ C-H
1236	1228		δ COH no plano em C6
1202	1200	1205	δ COH no plano em C6
1165	1162	1161	δ COC na ligação β (1-4)
1032	1019	1033	ν CO em C6
983	993		ν CO em C6
897	894	901	ν COC na ligação β (1-4), ν COC, ν CCO e ν CCH em C5 e C6

4.1.5 Caracterização das cargas superficiais dos NCCs

Durante a hidrólise com H_2SO_4 , além de grupos éster-sulfatos (em maior quantidade) outros grupos funcionais ácidos, como os carboxílicos, podem ser introduzidos na superfície dos NCCs [40]. Ambos os grupos são responsáveis pela densidade de carga negativa, característica dos NCCs preparados com este ácido e esta densidade de carga é responsável pela estabilidade das suspensões aquosas destes materiais. Dessa forma, é importante determinar a quantidade de grupos ácidos presentes na estruturas das nanopartículas e a titulação potenciométrica é a principal técnica utilizada para esse fim. Na Figura 4.6, a curva de titulação potenciométrica obtida para os NCCs é mostrada. Pelo ajuste dos dados experimentais através da Equação 3.3 o montante de grupos ácidos superficiais obtidos foi de 141 mmolKg^{-1} (Tabela 4.4). Este valor é semelhante aos verificados por outros autores [40, 41] e apesar de bem pequeno é suficiente para gerar um potencial ζ de -32mV. Este valor de

potencial ζ obtido para os NCCs, em água, é semelhante ao encontrado por Hasani *et al.* para NCCs obtidos com algodão (-39 mV) [253] e indica uma suspensão estável. Com o tamanho médio de partícula do NCCs e a quantidade de grupos aniônicos, determinados através da titulação potenciométrica, é possível determinar o valor da densidade carga dos NCCs. O valor calculado foi estimado em $0,20 \text{ e.nm}^{-2}$ (Tabela 4.4) e é menor que o observado por Beck-Candanedo *et al.* [232] para NCCs preparados com polpa de eucalipto ($0,29 \text{ e.nm}^{-2}$), pinheiro ($0,33 \text{ e.nm}^{-2}$) e por Hasani *et al.* [253], que determinaram um valor de $0,41 \text{ e.nm}^{-2}$ para NCCs preparados com algodão.

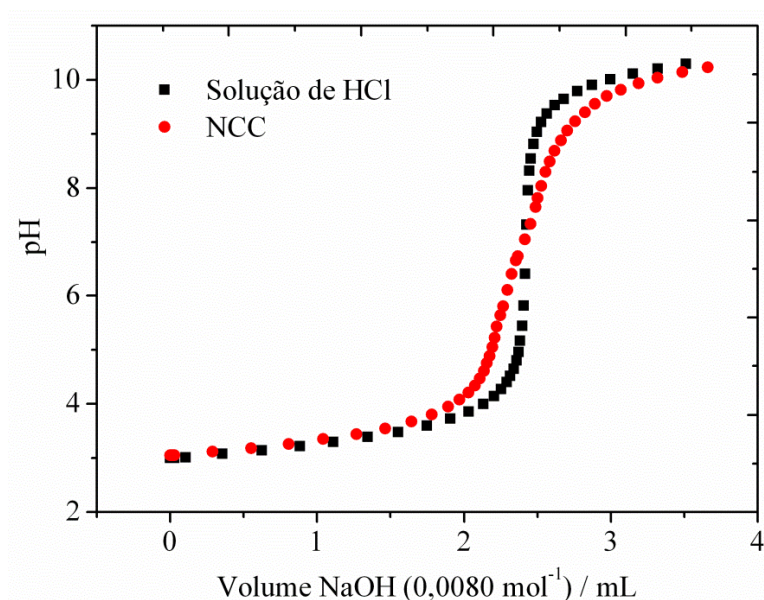


Figura 4.6. Curva de titulação potenciométrica obtida para os NCCs.

Tabela 4.4. Caracterização das propriedades eletrostáticas dos NCCs. A densidade de carga foi obtida a partir da quantidade de grupos funcionais ácidos obtidos com a titulação potenciométrica. Os cálculos são mostrados no material suplementar.

Parâmetros eletrostáticos	Valor
Total de sítios aniônicos / mmol kg^{-1}	141
Potencial ζ / mV	-32
Densidade de Carga * / e.nm^{-2}	0,20

* Os valores de densidade de carga foram obtidas considerando os NCC como cilindros de 145nm de comprimento por 6nm de diâmetro.

4.1.6 Propriedades térmicas

A estabilidade térmica dos nanocristais é uma característica muito importante a ser avaliada, pois o uso dos NCCs com reforço em nanocompósitos depende muito desta variável, uma vez que a nível industrial, os polímeros são processados em temperaturas ao redor de 200 °C [227, 254]. A Figura 4.7 mostra as curvas TG e DTG obtidas para as fibras de celulose e NCCs. Como pode ser observado, os NCCs apresentam uma estabilidade térmica menor em comparação as fibras de celulose precursora. Para os NCCs, a temperatura de início da degradação é de 230°C, enquanto que para as fibras de celulose a degradação inicia-se em 270°C. Além disso, a temperatura onde a velocidade de degradação é máxima foi de 273 e 352°C para os NCCs e fibras de celulose, respectivamente. A baixa estabilidade térmica dos NCCs preparados com H₂SO₄ foi sistematicamente estudada por Roman *et al.* [41]. De acordo com estes autores a diminuição da estabilidade térmica nos NCCs está diretamente relacionada com a presença de grupos sulfatos introduzidos na superfície das nanopartículas durante a hidrólise com ácido sulfúrico. Estes grupos seriam responsáveis por facilitar reações de desidratação diminuindo assim a estabilidade térmica dos NCCs preparados com este ácido. De fato, NCCs preparados com HCl são termicamente mais estáveis [37]. Na Figura 4.7b, pode ser verificado ainda a presença de mais um evento térmico, tanto para as fibras de celulose (~530°C) quanto para os NCCs (~350°C). Para os NCCs os eventos térmicos em regiões distintas têm sido atribuído a diferentes graus de sulfonação das nanoestruturas [248]. Já para a fibra de celulose as diferentes temperaturas de degradação podem estar relacionadas com diferentes graus de cristalinidade.

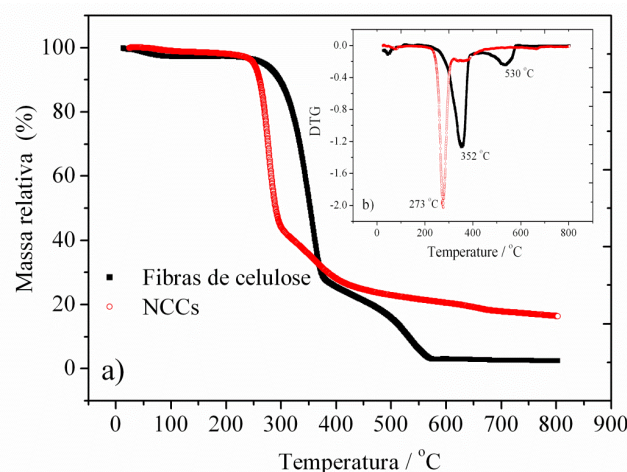


Figura 4.7. Comparação entre a estabilidade térmica em atmosfera de N₂ das fibras de celulose de eucalipto e NCCs preparados. (a) TG e (b) DTG.

4.2 Conclusões Parciais

NCCs de polpa de eucalipto foram obtidos com 145 ± 25 nm e $6\pm 1,5$ nm de comprimento e diâmetro, respectivamente.

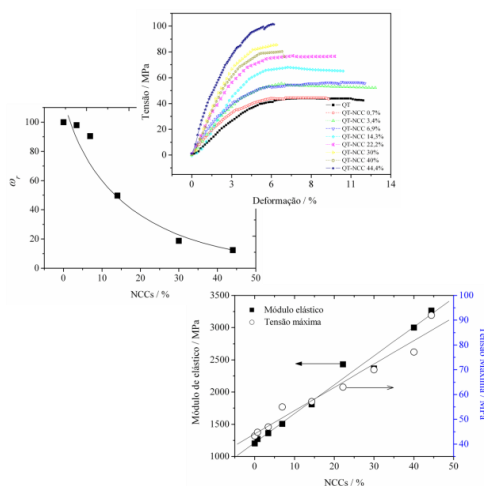
Diante dos resultados obtidos com DRX e FT-IR foi possível verificar que os NCCs apresentam cristalitos com dimensões aproximadas de ~ 5 nm e um maior índice de cristalinidade com relação às fibras de celulose precursoras.

Durante a hidrólise com H_2SO_4 , 141mmolKg^{-1} de grupos funcionais ácidos, principalmente éster-sulfatos, foram introduzidos na superfície dos NCCs. Esses grupos geraram um potencial ζ de -32mV que foi suficiente para manter a suspensão de NCCs estável. Por outro lado, estes grupos foram os principais responsáveis pela menor estabilidade térmica verificada para os NCCs em relação às fibras celulósicas.

Capítulo V

Caracterização e propriedades dos bionanocompósitos QT-NCC

Os NCCs apresentam excelentes propriedades mecânicas que aliado ao fato de eles serem de baixo custo, biodegradáveis, renováveis, biocompatíveis e de fácil preparação e modificação química, faz com que estes materiais despertem grande interesse na comunidade científica para desenvolvimento de bionanocompósitos. Soma-se a essas características dos NCCs, o fato dos biopolímeros, de um modo geral, apresentarem



baixa resistência mecânica e inerente sensibilidade a água o que dificulta a sua aplicação em diferentes campos. Dentre os biopolímeros, a quitosana é um dos mais estudados. Ela é o principal derivado da quitina, o segundo mais abundante composto orgânico produzido na crosta terrestre. Atualmente, a quitosana é produzida em larga escala em muitos países e devido à relativa facilidade de

obtenção do polímero em diferentes formas físicas, muitas aplicações industriais têm sido consideradas [255]. O grande interesse por este polímero é devido principalmente a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, não-toxicidade e às propriedades antibacterianas, tornando-o adequado para aplicações biomédicas e em embalagens para alimentos [135, 256]. Neste Capítulo, os NCCs foram utilizados como reforço na preparação de bionanocompósitos com o biopolímero quitosana. Na primeira parte do Capítulo são apresentados os resultados da caracterização do biopolímero e, na segunda, os resultados obtidos com a caracterização e propriedades, mecânicas e de absorção de água, dos bionanocompósitos preparados.

5.1 Caracterização do biopolímero

A caracterização do biopolímero quitosana baseia-se principalmente na determinação do seu grau de acetilação ou desacetilação (com desacetilação maior que 60% o material é denominado quitosana, abaixo deste valor, ainda é considerado quitina). Para tal caracterização, diferentes técnicas têm sido utilizadas [257]. Neste trabalho titulação potenciométrica, espectrometria FT-IR e RMN ^1H foram empregadas.

Na Figura 5.1 é mostrado o espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de quitosana. O espectro na região do infravermelho da quitosana apresenta três regiões importantes de absorção. A primeira, localizada ao redor de 1100 cm^{-1} é proveniente da estrutura sacarídea do polímero. A segunda é devido à deformação N-H dos grupos amida e amina localizados ao redor de 1550 cm^{-1} e ao estiramento C=O, proveniente dos resíduos de grupos acetamido. A terceira localiza-se na região de alta frequência devido ao estiramento O-H e N-H.

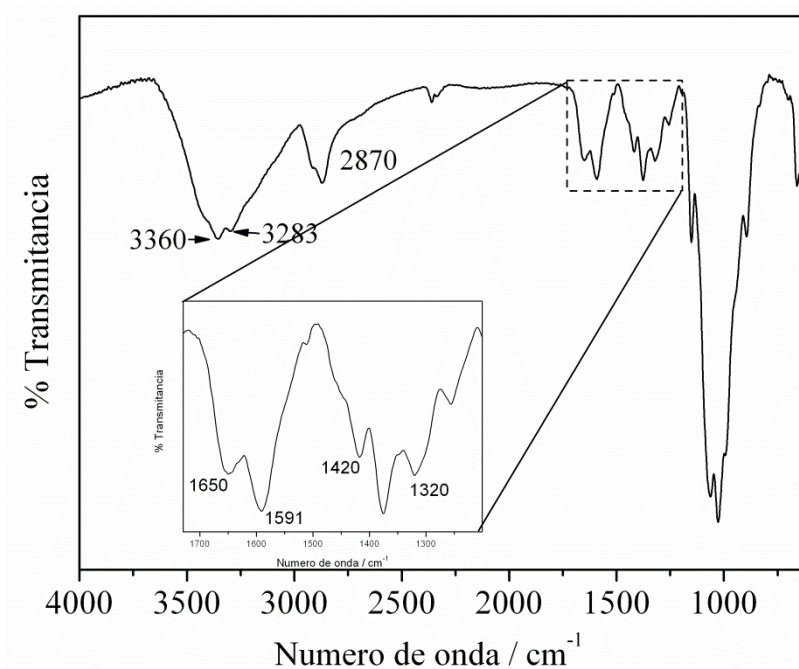


Figura 5.1. Espectro da região do infravermelho (FTIR) obtido para a amostra de quitosana.

Para determinação do grau de acetilação (GA) da amostra por FT-IR foi utilizada a equação descrita no trabalho de Brugnerotto *et al.* [258]:

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0,3822 + 0,03133.GA \quad 5.1$$

Onde A_{1320}/A_{1420} é a razão dos valores de absorbâncias para as bandas de absorção localizadas em 1320 e 1420 cm^{-1} .

Na Figura 5.2a as curvas de titulação potenciométricas obtidas para a amostra de quitosana são mostradas. O grau médio de desacetilação foi obtido através da Equação 5.2 [233]:

$$\%GD = \frac{16,1 \cdot [NaOH] \cdot (V_2 - V_1)}{m} \quad 5.2$$

Nesta equação, GD é o grau médio de desacetilação, V_1 é o volume de base usado para a neutralização do HCl em excesso (mL); $V_2 - V_1$ é o volume de base usado para a neutralização dos grupos ácidos da quitosana (mL); $[NaOH]$ é a concentração da base usada e m é a massa da amostra de quitosana.

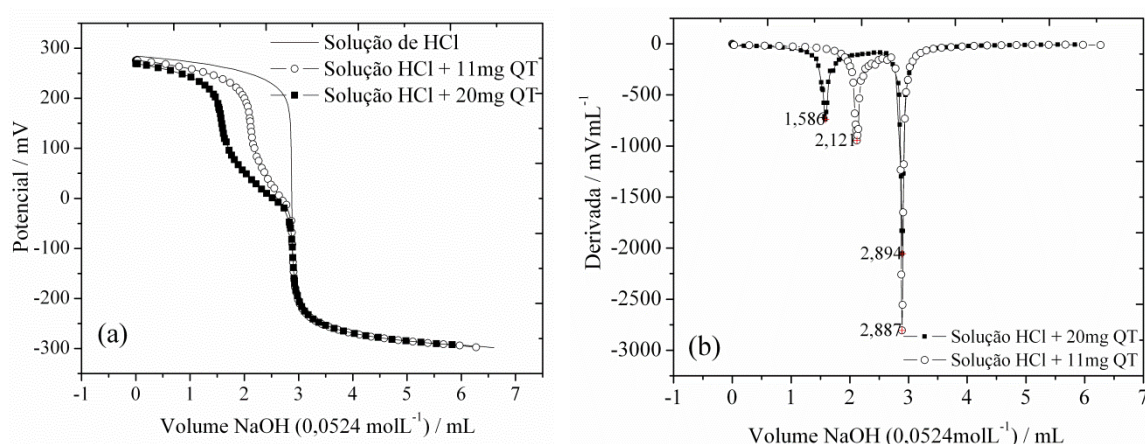
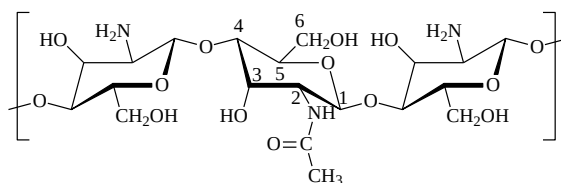


Figura 5.2. Curvas de titulação potenciométrica obtidas para a quitosana (a). Primeira derivada das curvas mostradas em (a) indicando os volumes de equivalência obtidos (b).

Para determinação do GD com a técnica de RMN de ^1H utilizou-se a região do espectro mostrada na Figura 5.3. A atribuição dos sinais foi feita de acordo com a literatura [259]. O grau de acetilação foi determinado a partir da relação entre a intensidade dos sinais correspondentes aos grupos metílicos da acetamida com a intensidade do próton do anel glicosídico ligado ao carbono 2:



Estas áreas foram escolhidas por estarem relativamente livres das influências do pico de HOD. O grau de desacetilação foi obtido usando a expressão:

$$GD = 100 - GA = 100 - \left[\frac{I_{CH_3}}{I_{H2}} \times 3 \right] \times 100 \quad 5.3$$

Onde GA é o grau de acetilação.

Os resultados obtidos para GD a partir das diferentes técnicas encontram-se resumidos na Tabela 5.1. Existe uma diferença nos valores obtidos para as diferentes técnicas, sendo a diferença mais significativa com relação ao valor obtido por FT-IR. De fato, o resultado obtido por esta técnica é menos confiável, pois os valores da Equação 5.1 não foram determinados neste trabalho e as prováveis diferenças nas condições experimentais e instrumentais tornam os resultados menos precisos.

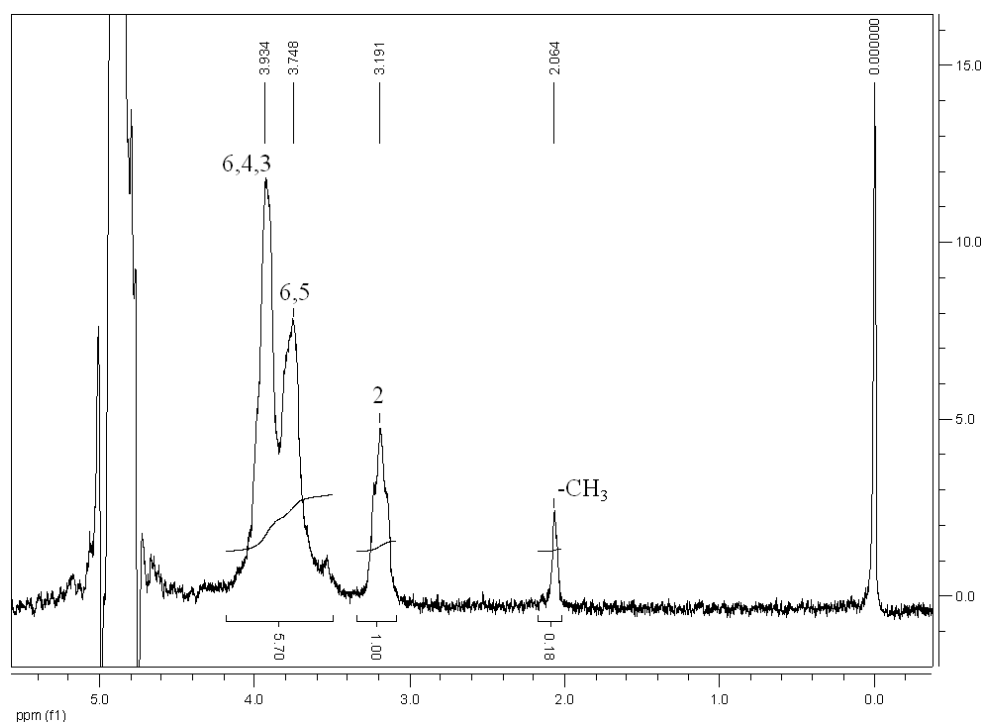


Figura 5.3: Espectro de RMN ^1H obtido para a quitosana. A área sob os picos está normalizada com relação ao pico centrado em $\delta 3,19$ ppm.

Tabela 5.1: Graus de desacetilação da quitosana utilizada neste trabalho, obtidos através das diferentes técnicas.

	<i>RMN ^1H</i>	<i>FT-IR</i>	<i>Titulação potenciométrica</i>
Grau de desacetilação / %	93	78	85

5.2 Caracterização dos bionanocompósitos QT-NCC

Na Figura 5.4a são mostrados os espectros FT-IR obtidos para os bionanocompósitos QT-NCC com diferentes concentrações de NCC na composição do material. Os espectros mostram que com o aumento da quantidade de NCC na composição do filme ocorre uma significativa diminuição na largura da banda centrada ao redor de 3300cm^{-1} da quitosana bem como um deslocamento da absorção máxima dessa banda para maiores números de onda (Figura 5.4b). Esse resultado é indicativo de uma diminuição das ligações de hidrogênio existentes na estrutura cristalina do biopolímero e o surgimento de fortes interações através de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre os grupos superficiais dos NCCs, especificamente $-\text{OH}$ e $-\text{O}-\text{SO}_3^-$, e os grupos funcionais característicos das cadeias poliméricas da quitosana, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{NH}_3^+$.

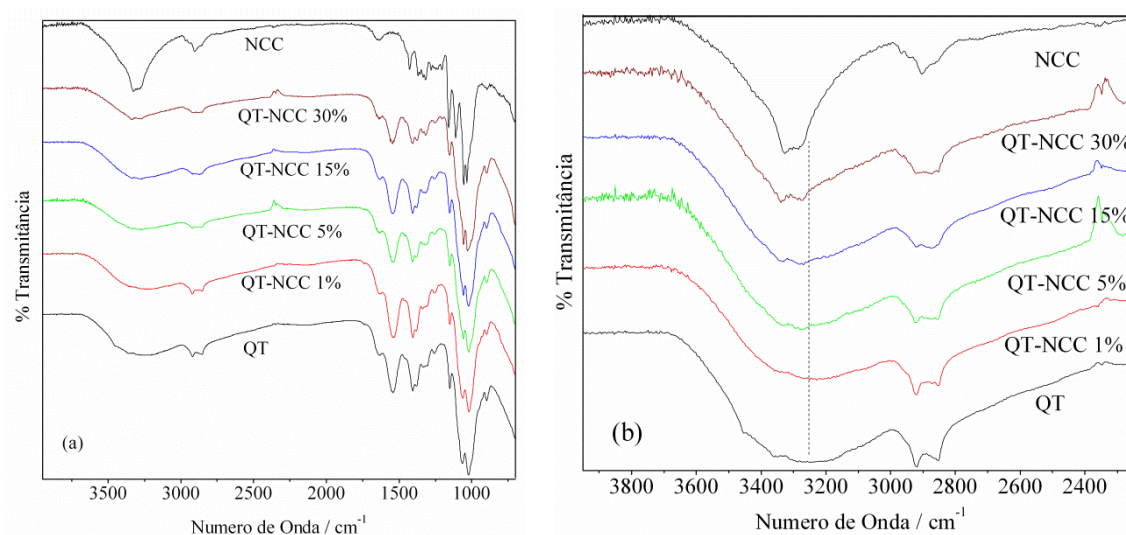


Figura 5.4: Espectros FT-IR (a) e da região de alta frequência (b) obtidos para os bionanocompósitos (QT-NCC) com diferentes concentrações de NCCs.

O efeito da incorporação das nanocargas na cristalinidade dos filmes QT-NCC foi analisado por difração de raios X. Os padrões de difração para os filmes de quitosana puro, NCCs e bionanocompósitos QT-NCC são mostrados na Figura 5.5. O filme de NCC e de quitosana puros apresentam seus típicos picos de difração, respectivamente em $2\theta=36, 22, 14, 17^\circ$ e $2\theta=26,5, 21, 18, 12^\circ$ [260]. Entretanto, o resultado sugere uma menor cristalinidade relativa do filme de quitosana pura, enquanto os NCCs apresentam uma cristalinidade maior. Os bionanocompósitos apresentam padrões de difração

característicos de ambos os materiais e como pode ser verificado o aumento da quantidade de NCC na composição do compósito aumenta significativamente a cristalinidade do material resultante.

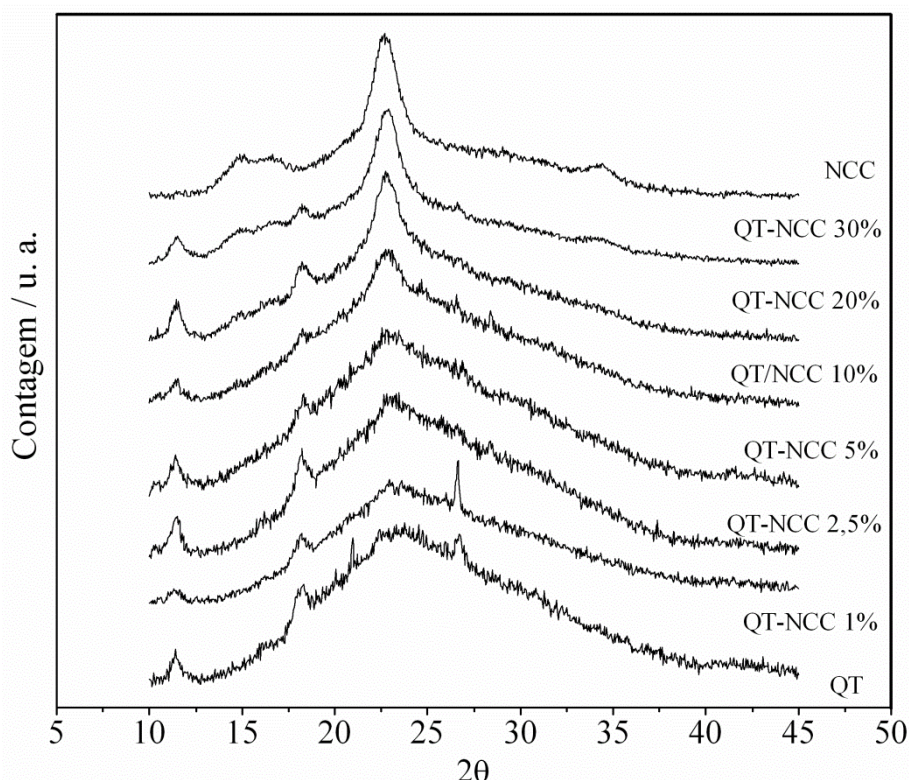


Figura 5.5. Difrátogramas de raios X obtidos para os filmes de quitosana pura, NCC puro e amostras QT-NCC.

Na Figura 5.6a são mostradas as curvas termogravimétricas obtidas para os NCCs, a QT, de onde se avaliou o efeito da concentração de NCCs nas propriedades térmicas deste biopolímero. Exceto para os NCCs, todas as outras curvas apresentam uma perda significativa de massa ao redor de 100 °C devido à desidratação dos materiais. Além disso, pode ser verificado que os NCCs apresentam uma estabilidade térmica menor que a QT (Figura 5.6b). Esta menor estabilidade faz com que os bionanocompósitos QT-NCCs apresentem temperaturas de degradação intermediárias. Além disso, um terceiro evento térmico é observado entre 320 e 400 °C para os bionanocompósitos. Este evento é proporcional à concentração de NCCs nas amostras, indicando que esta perda de massa é característica dos NCCs. De fato essa região de perda de massa é devida somente aos NCCs como mostra a ampliação da região de 320 a 400 °C da DTG dos nanocristais de celulose (Figura 5.6b). Estes dois eventos térmicos

observados nos NCCs são devido principalmente a presença de grupos ester-sulfatos que, além disso, diminuem a estabilidade térmica das nanoestruturas [41].

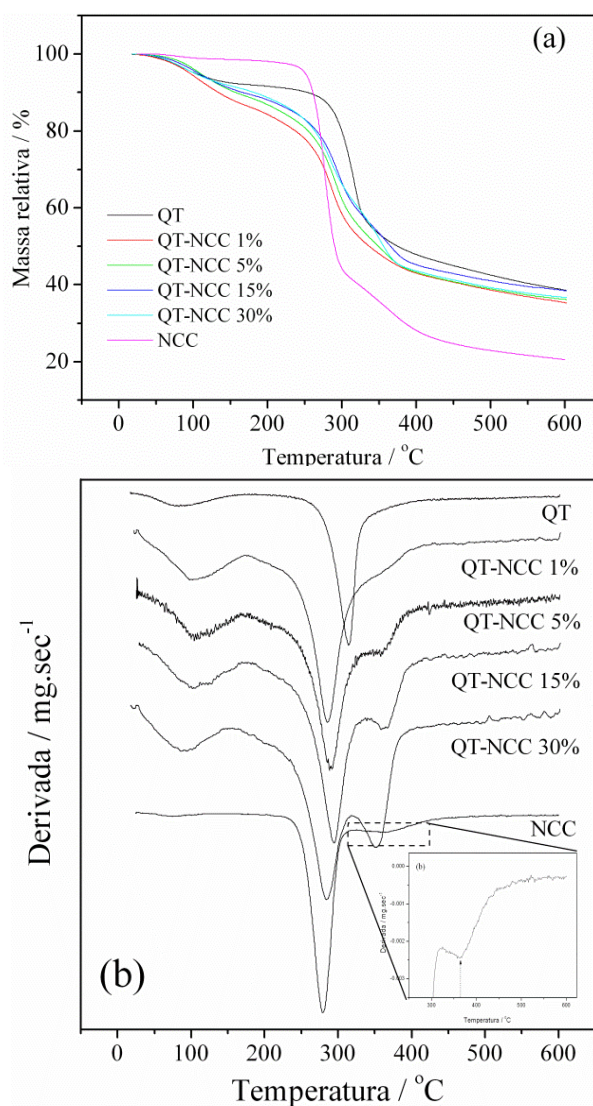


Figura 5.6: Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de N₂ para os NCCs, QT e bionanocompósitos QT-NCC (a). Derivada da análise termogravimétrica obtidas para os bionanocompósitos QT-NCC (b). (Abaixo canto direito) Amplificação da região tracejada em (b).

Na Figura 5.7 as imagens da fratura dos filmes de quitosana pura e bionanocompósitos são mostradas. A superfície do filme de quitosana apresenta-se suave, homogênea e uniforme. Por outro lado, a superfície dos bionanocompósitos é mais irregular, porém também é uniforme e sem a presença de aglomerados de NCC, sugerindo que os NCCs encontram-se bem dispersos pela matriz polimérica.

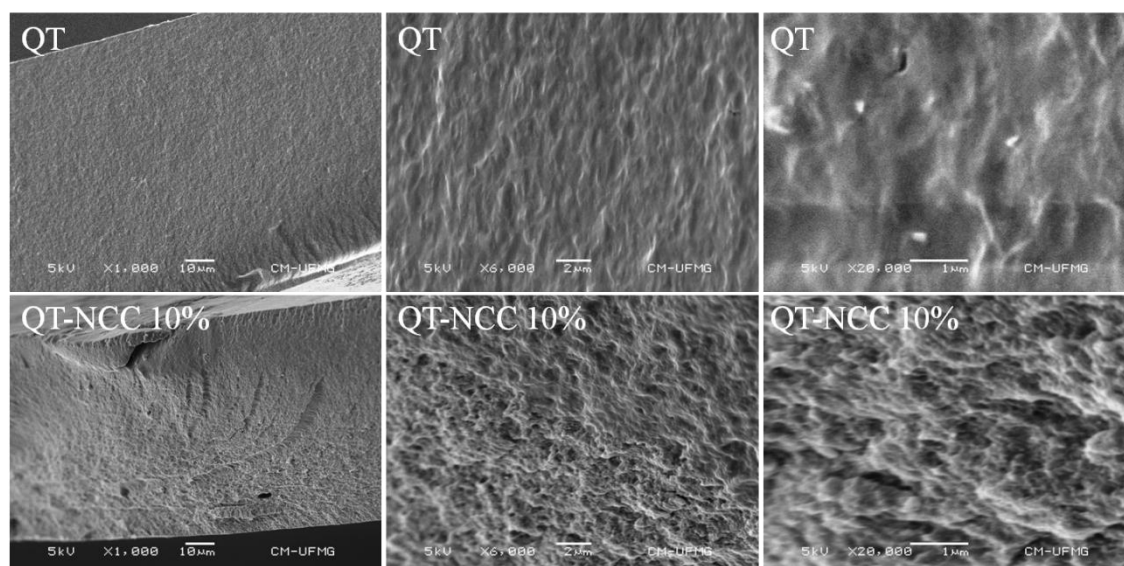


Figura 5.7. Imagens obtidas com MEV da fratura dos filmes de QT pura e bionanocompósitos QT-NCC preparados com 10% de nanocristal de celulose.

5.2.1 Propriedades mecânicas

O efeito da quantidade de NCC presente nos bionanocompósitos QT-NCC nas curvas de tensão-deformação são mostrados na Figura 5.8. Pode-se observar que a presença dos NCCs modifica profundamente as propriedades mecânicas dos compósitos. De um modo geral, uma diminuição da capacidade de deformação das matrizes poliméricas é esperado, uma vez que os NCCs normalmente aumentam a sua rigidez [95]. A partir da 14,3% de NCCs observa-se uma tendência de diminuição da deformação dos filmes (Figura 5.S1 – Anexo 1). No entanto, o efeito da presença dos NCCs nesta propriedade mecânica tem variado de polímero para polímero. Li *et al.*[92] verificaram um decréscimo bastante significativo na deformação de compósitos de quitosana preparados com NCC de algodão. De Menezes *et al.* [57] verificaram um aumento da capacidade de deformação de polietileno reforçado com NCC funcionalizado com cloretos de acila, proporcionalmente à concentração de NCCs nos compósitos. Por outro lado, pode ser verificado na Figura 5.8, um aumento significativo na resistência a tração (tensão máxima suportada pelo material) e no módulo elástico (inclinação das curvas, mostrado em detalhes na Figura 5.9) dos bionanocompósitos, proporcional a concentração de NCCs. Os resultados de módulo e tensão máxima em função da concentração de NCCs são apresentados na Figura 5.10.

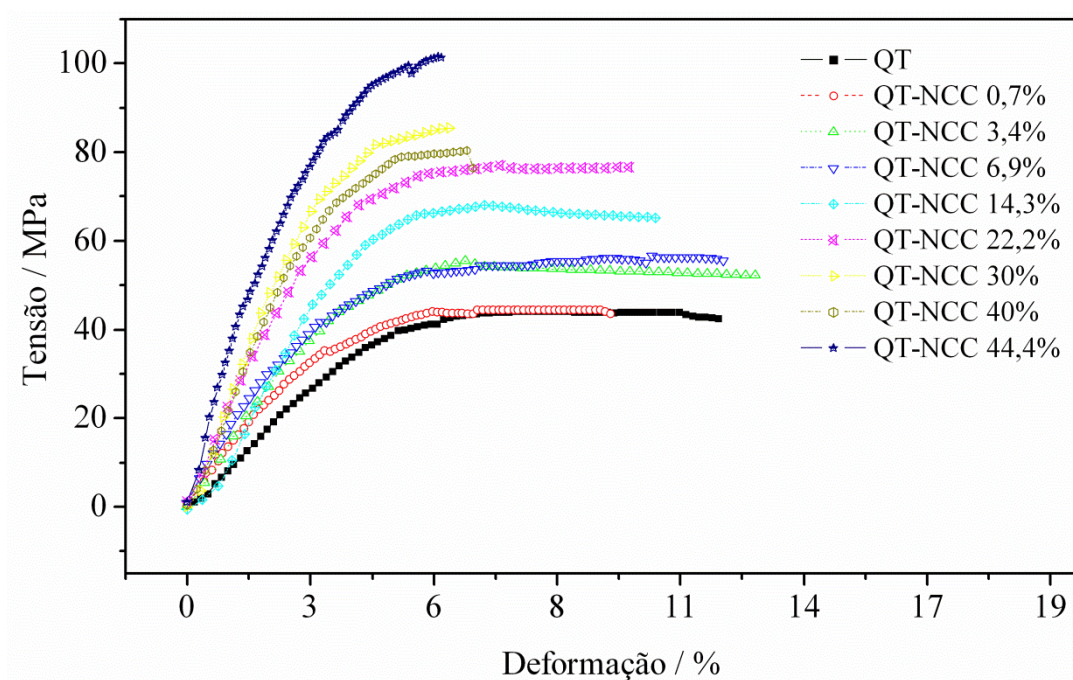


Figura 5.8. Efeito da concentração de NCCs nas curvas de tensão-deformação obtidas para os bionanocompósitos QT-NCC.

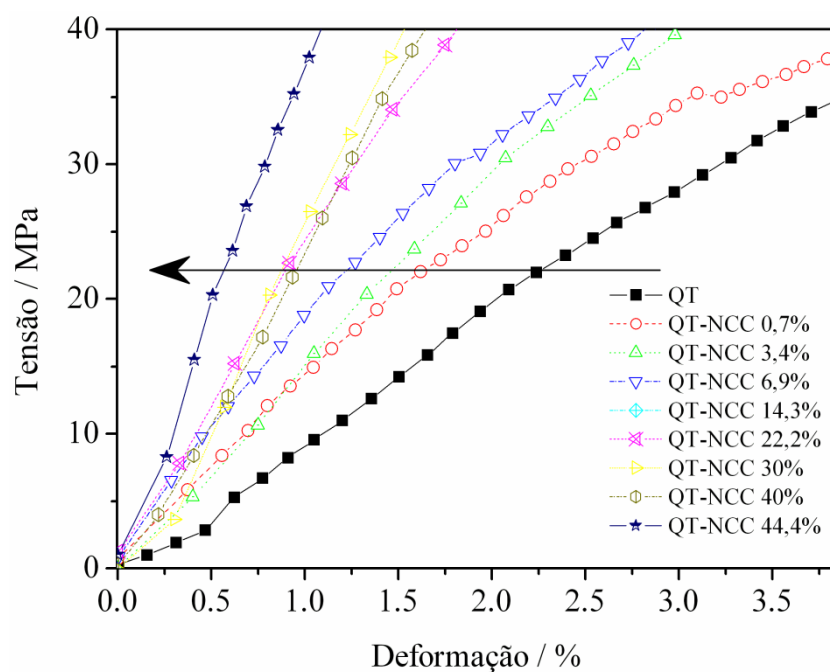


Figura 5.9. Ampliação da região de baixa tensão-deformação da Figura 5.8 mostrando a variação do módulo elástico com a concentração de NCCs. O valor do módulo elástico é obtido através do coeficiente angular da curva nesta região. A seta indica o aumento do coeficiente angular proporcional à concentração de NCCs.

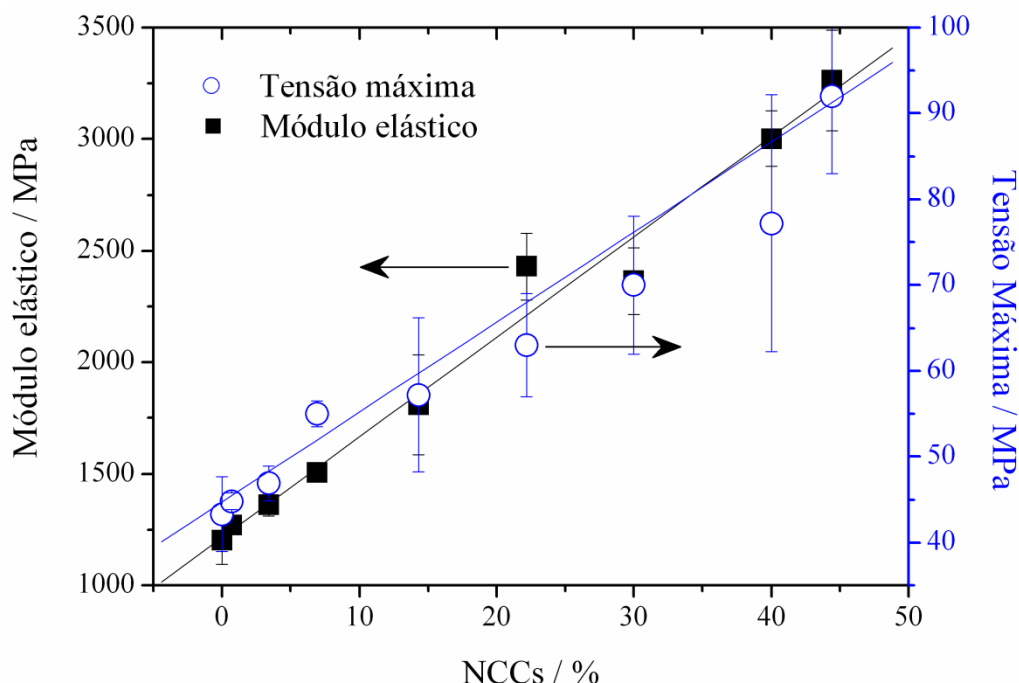


Figura 5.10. Efeito da concentração de NCCs nas propriedades mecânicas, módulo de Young (E) e resistência a tração (σ_T), dos bionanocompósitos QT-NCC.

O módulo elástico ou módulo de *Young* é definido de acordo com a Equação 5.4. Nesta equação, σ_T é a tensão aplicada no material (força por unidade de área) e ε_D é a deformação longitudinal (deformação relativa ao comprimento inicial, sofrida pelo material sob a ação da força). O módulo de *Young* é uma medida da rigidez do material, ou melhor, à resistência do material em se deformar sob a ação de uma força.

$$E = \frac{\sigma_T}{\varepsilon_D} \quad 5.4$$

De acordo com a Figura 5.10, na janela de concentrações de NCCs estudada (0-44% em massa), um aumento aproximadamente linear tanto do módulo de elasticidade quanto da resistência à tração foi verificado. Através da regressão linear é possível estimar um aumento de ~1MPa na resistência a tração e de ~40MPa no módulo de *Young* para cada incremento de 1% de NCCs na composição do bionanocompósito. Melhorias de até ~115% para a resistência à tração e de ~160% para o módulo foram obtidas com o bionanocompósito QT-NCC preparado com 44% de NCC. Isto indica que a incorporação dos NCC na matriz de quitosana resulta em fortes interações entre as nanocargas e a matriz, como indicado pelos espectros FT-IR obtidos para as amostras. Essa interação restringe o movimento das cadeias da matriz tornando o material mais rígido e resistente. Melhorias semelhantes foram observadas por Li *et al.* [92]. Todavia

neste trabalho estes resultados foram obtidos com 5 e 10 % de NCCs preparados com algodão. A partir de 20% os autores verificaram um decréscimo na melhora das propriedades, provavelmente devido à formação de agregados que geram pontos frágeis no filme.

Na Tabela 5.2 as propriedades mecânicas de nanocompósitos de quitosana preparados com outros reforços são apresentadas. De acordo com esta Tabela, os resultados obtidos nesta tese são semelhantes, com relação a resistência a tração, aos observados com nanofibrilas de celulose e grafeno. Com relação ao módulo de *Young* as melhorias obtidas são semelhantes às observadas em nanocompósitos preparados com nanofibrilas de celulose e melhor que os resultados obtidos com nanotubos de carbono com concentração de 0,8%(m/m).

Tabela 5.2. Melhorias observadas por outros autores nas propriedades mecânicas de quitosana com diferentes nanocargas.

<i>Nanocarga</i>	<i>Concentração da nanocarga / % (m/m)</i>	<i>Melhora do módulo de Young / %</i>	<i>Melhora na resistência a tensão / %</i>	<i>Referência</i>
NCCs	44	160	115	Esta tese
NCCs de algodão	20	***	42	[92]
Nanotubos de carbono	0,8	93	99	[144]
Grafeno	1	64, 230	122	[145, 261]
Montmorilonita	3	***	61	[152]
Nanocristais de quitina	2,96	***	31	[143]
Nanofibrilas de celulose ^a	20	75	65	[159]
Nanofibrilas de celulose ^b	60	211	117	[159]

^a quitosana de alto massa molecular, ^b quitosana de baixa massa molecular.

5.2.2 Capacidade de absorção de água

A afinidade por água é um parâmetro de extrema importância para desenvolvimento de bionanocompósitos, uma vez que a maioria dos biopolímeros têm suas propriedades mecânicas comprometidas em ambientes úmidos [5]. Na Figura 5.11 é mostrado o efeito dos NCCs na capacidade de absorção de água obtidas para as amostras QT-NCC com diferentes concentrações de NCC. Como pode ser verificado, tem-se um decréscimo de até ~85% na capacidade de absorção de água na amostra com

44% de NCCs. Outros autores tem também observado que os NCCs diminuem de forma significativa a afinidade de polímeros hidrofílicos por água [104, 133, 262]. Uma provável explicação é que a alta cristalinidade dos NCCs que dificulta o acesso da água à sua estrutura interna, que encontra-se altamente empacotada devido as intensas ligação de hidrogênio. Além disso, suas semelhanças estruturais com a quitosana, que possui grandes quantidades de grupos capazes de realizar ligações de hidrogênio, facilita a interação entre os materiais e assim os NCCs impedem que moléculas de água se liguem a estrutura do biopolímero. Este resultado é bastante interessante uma vez que a degradação de quitosana está diretamente relacionada à capacidade de absorção de água. Essa maior absorção de água possibilita uma maior acessibilidade às cadeias moleculares mais internas acelerando o processo de degradação [263, 264]. Dessa forma, a diminuição na capacidade de absorção de água pode desacelerar a degradação do biopolímero [263] e, conseqüentemente diminuir o efeito negativo nas propriedades mecânicas [92], pois tanto a degradação polimérica quanto a água adsorvida afetam negativamente estas propriedades.

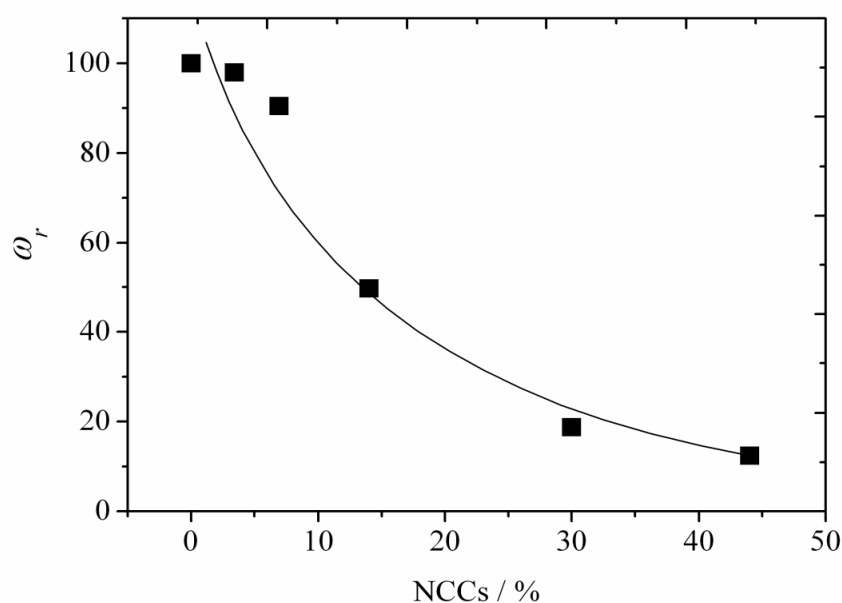


Figura 5.11. Efeito da concentração de NCCs na capacidade de absorção de água relativa dos bionanocompósitos QT-NCC.

5.3 Conclusões parciais

Bionanocompósitos QT-NCC foram preparados com sucesso através do método de evaporação do solvente. A morfologia da fratura dos bionanocompósitos apresentou-

se homogênea e uniforme sugerindo que os NCCs encontram-se bem distribuídos pela matriz.

Por meio da espectrometria FT-IR pode se verificar que fortes interações ocorrem entre os NCCs e as cadeias poliméricas da quitosana. Essas interações são maximizadas pela morfologia dos NCCs e a semelhança estrutural com o biopolímero, pois ambos apresentam grupos funcionais superficiais capazes de realizarem ligações de hidrogênio.

A boa distribuição dos NCCs pela matriz aliada as fortes interações entre os materiais resultaram em significativas melhorias nas propriedades mecânicas dos biopolímeros. Melhoras de até 160% e 115% foram obtidas para o módulo de elasticidade e a resistência a tração, respectivamente. Além disso, uma significativa diminuição na absorção de água foi verificada.

5.4 Perspectivas para trabalhos futuros

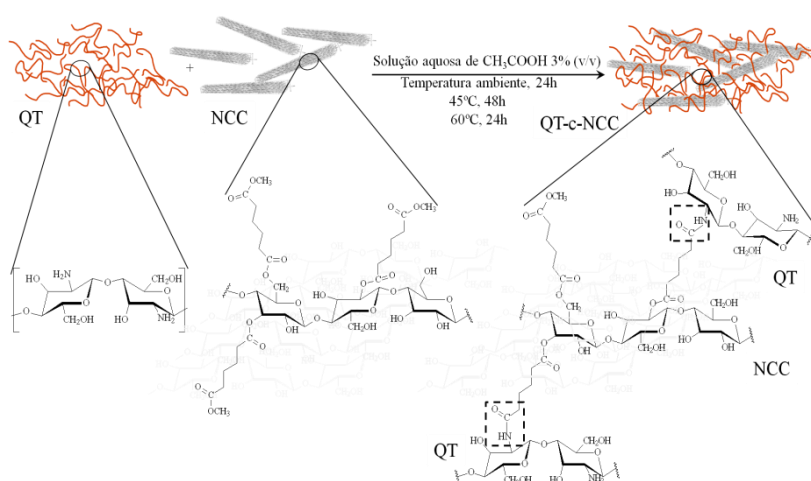
Diante dos resultados aqui apresentados algumas observações devem ser melhor compreendidas e algumas propriedades melhoradas. A seguir estes pontos são destacados:

- i) Compreender melhor o porque do grande decréscimo de absorção de água na presença dos NCCs.
- ii) Avaliar o efeito os NCCs na cinética de degradação do bionanocompósitos usando o método de *Sturn* [265] e o método enzimático [263].
- iii) Avaliar o efeito de diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol, PEG) nas propriedades mecânicas (principalmente capacidade de deformação) e de absorção de água dos bionanocompósitos QT-NCC.

Capítulo VI

Caracterização e propriedades de bionanocompósitos de quitosana covalentemente ligada a NCCs

A ligação covalente entre carga e matriz tem sido uma estratégia amplamente utilizada para melhorar ainda mais a transferência de propriedades em nanocompósitos [95]. Neste sentido, duas estratégias têm sido frequentemente utilizadas. A primeira baseia-se na introdução das nanocargas durante a reação de polimerização (*do inglês: “grafting from”*). Na segunda, o polímero já sintetizado é covalentemente ligado a superfície das



nanocargas utilizando um reagente bifuncional (*do inglês: “grafting to”*). Neste Capítulo, os NCCs foram funcionalizados com cloreto de metil-adipoíla (CMA) e covalentemente ligados

à matriz quitosana. O efeito desta estratégia na capacidade de absorção de água e propriedades mecânicas dos bionanocompósitos obtidos são apresentados, discutidos e comparados com os resultados obtidos com os bionanocompósitos QT-NCC, apresentados no capítulo anterior.

6.1 Caracterizações dos NCCs funcionalizados com cloreto de metil-adipoíla

A fim de preparar os nanocompósitos de quitosana covalentemente ligada aos NCCs, primeiramente os NCCs foram modificados usando um reagente bifuncional, o cloreto de metil-adipoíla. Este composto orgânico foi criteriosamente escolhido com base nos grupos funcionais dos NCCs ($-OH$), da quitosana (principalmente o $-NH_2$) e também na solubilidade do polímero. A solubilidade da quitosana varia com o tamanho da cadeia e com o grau de desacetilação e na maioria das vezes os solventes utilizados são soluções aquosas ácidas diluídas. Dimetilformamida (DMF) com LiCl também tem sido utilizado em reações homogêneas de modificação de quitosana [266]. No entanto, nesta tese o objetivo não é somente ligar quimicamente os dois materiais mas também a obtenção de filmes para caracterização do efeito da ligação nas propriedades mecânicas e de absorção de água. Sendo assim, e como a DMF tem um ponto de ebulição relativamente alto, que dificulta a preparação de filmes pelo método de evaporação do solvente², era necessário que a reação de ligação entre a QT e os NCCs fosse feita, obrigatoriamente, em solução aquosa.

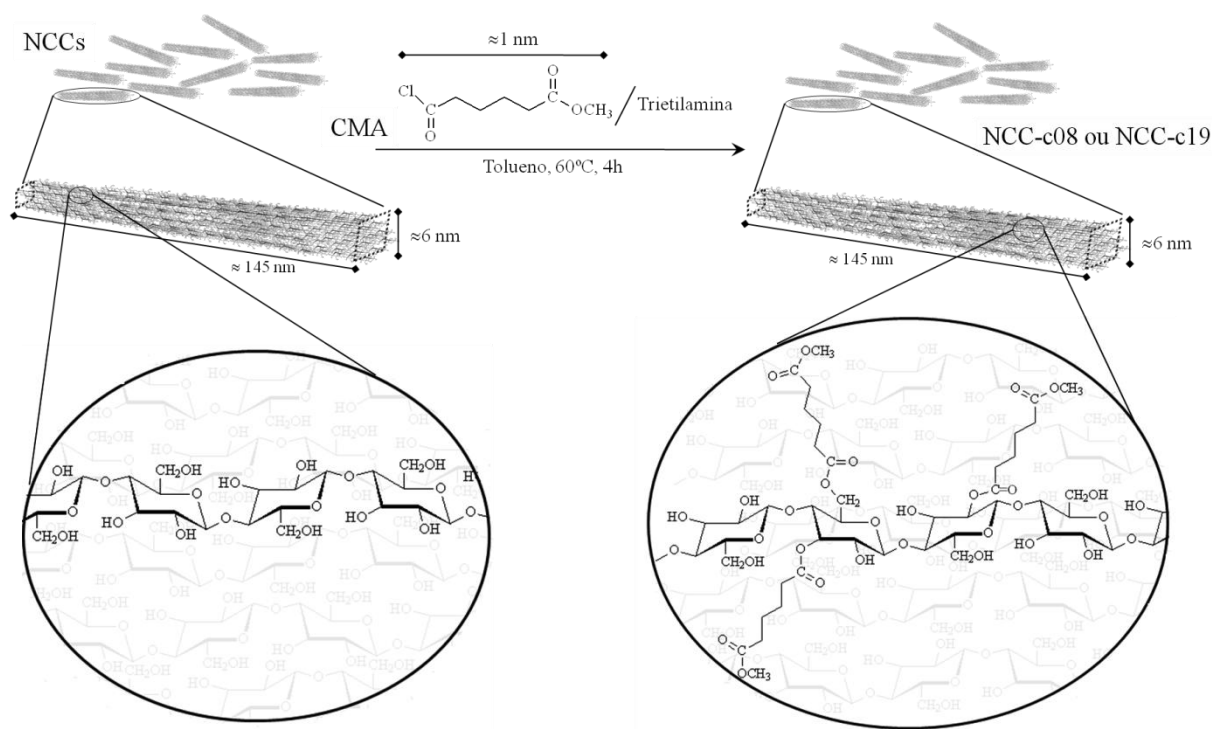


Figura 6.1. Representação da reação realizada para funcionalizar os NCCs com os grupos funcionais éster terminal.

² A presença do LiCl é também seria um problema.

Dessa forma, primeiramente foi realizada a funcionalização seletiva dos NCCs, pela reação do grupo funcional mais reativo do CMA, a função de cloreto de acila, com os grupos hidroxila dos nanocristais, produzindo NCCs funcionalizados com um grupo metil-éster terminal. A reação aplicada para funcionalizar o NCCs é esboçada na Figura 6.1.

6.1.1 Caracterização da ligação do CMA com os NCCs

Para verificação do ancoramento da molécula de CMA na estrutura dos NCCs foi utilizada a espectrometria na região do infravermelho. Os espectros obtidos para as amostras NCC, NCC-c08 e NCC-c19 são mostrados na Figura 6.2.

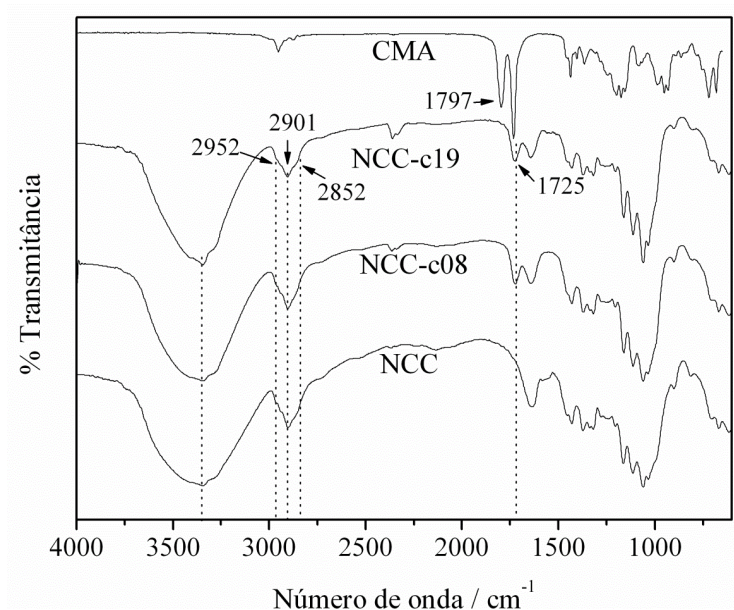


Figura 6.2. Espectros FT-IR obtidos para as amostras de NCC antes e após a funcionalização com CMA.

Comparando com o espectro obtido para o CMA pode se verificar que após a reação todos os grupos funcionais cloretos ácidos reagem com a estrutura dos NCCs ou são eliminados durante o processo de troca de solventes, pois a banda de absorção característica deste grupo (1797 cm^{-1}) desaparece [252]. Por outro lado, a banda centrada em 1725 cm^{-1} , característica de carbonila de éster, aparece nos espectros das mostras NCC-c19 e NCC-c08 que aliada ao estreitamento da banda característica do estiramento O-H, devido à diminuição das ligações de hidrogênio entre as partículas,

indicam o ancoramento das moléculas de CMA na superfície dos nanocristais. Além disso, absorções em 2952, 2901 e 2852 cm^{-1} , características de cadeias de alcanos ancoradas [57], podem ser verificados principalmente na amostra NCC-c19, como mostra a Figura 6.2.

6.1.2 Determinação do grau de substituição de hidroxilas por Análise elementar (CHN)

O grau de substituição (GS) das hidroxilas pelas cadeias carbônicas com grupo éster terminal foi realizado através dos resultados obtidos da análise elementar das amostras NCC, NCC-c19 e NCC-c08 (Tabela 6.1). Para determinação do GS, a amostra NCC foi considerada celulose pura e dessa forma, a quantidade de carbono obtida para a amostra foi convertida para o valor teórico, mostrado entre parênteses na Tabela 6.1. O fator de conversão ($f = 44,45/39,93$) obtido foi de 1,113. Este valor foi então utilizado para converter os valores de %C das amostras NCC-c19 e NCC-c08.

Tabela 6.1. Análise elementar dos nanocristais de celulose antes e após a funcionalização química com CMA.

Amostras	%C	%H	%O	%N	GS
NCCs	39,93 (44,45)	5,43 (6,05)	54.14 (49,5)	0,50 (0)	---
NCC-c19	42,28 (47,08)	5,49 (6,11)	52.14 (46,81)	0,09 (0)	(0,25)
NCC-c08	41,46 (46,15)	5,92 (6,59)	52.28 (47,26)	0,06 (0)	(0,15)

Como mostrado na Tabela 6.1, após a funcionalização a quantidade de carbono nas amostras aumentam proporcionalmente à quantidade de CMA utilizado na reação, indicando diferentes GS. Através da Equação 3.5 os valores obtidos foram de 25% e 15% para as amostras NCC-c19 e NCC-c08, respectivamente. Estes GS's indicam que a quantidade de resíduos de CMA, para cada 100 unidades de anidroglicose, foi de 15 para o NCC-c08 e 25 para a amostra NCC-c19 [245]. Considerando a quantidade de grupos hidroxila em cada unidade de anidroglicose, os valores de hidroxilas substituídas nos NCCs por resíduos de CMA foram de ~5% e ~8%. Entretanto, considerando que a funcionalização química dos nanocristais foi apenas na superfície das nanopartículas (como será discutido com os resultados de MET e DRX), podemos concluir que a quantidade de grupos de hidroxila na superfície que efetivamente reagiu

com o reagente foi superior a 5% para a amostra NCC-c08 e 8% para a amostra NCC-c19. Além disso, este resultado indica que a quantidade de cadeias carbônicas com grupos funcionais terminais metil-éster podem ser ancorados de forma controlada na superfície dos materiais e dessa forma, manipular diferentes propriedades das nanoestruturas como por exemplo, o caráter hidrofóbico/hidrofílico.

6.1.3 Caracterização estrutural e morfológica dos NCCs funcionalizados com CMA

Os principais desafios da funcionalização química de NCCs é conduzir o processo de tal forma que somente a superfície dos NCCs seja alterada. Dessa forma, a morfologia original é preservada e a conversão polimórfica evitada, mantendo a integridade do cristal [5]. Como mostrado na Figura 6.3 a funcionalização com CMA não altera a morfologia dos NCCs, os quais mantêm as mesmas dimensões (145 ± 25 nm de comprimento e $6 \pm 1,5$ nm de diâmetro) e, conseqüentemente, a mesma razão de aspecto dos NCCs não funcionalizados ($L/D = 24$).

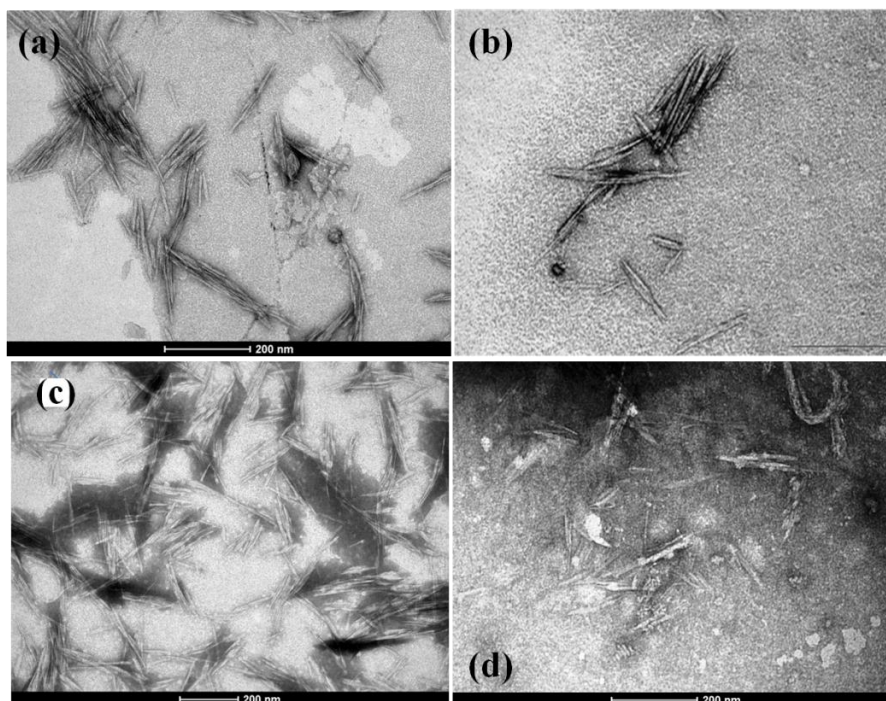


Figura 6.3. Imagens obtidas com MET para os NCCs preparados com polpa de eucalipto (a, b), e funcionalizados com CMA, amostra NCC-c08 (c) e NCC-c19 (d). A barra de escala em todas as imagens é de 200nm.

Na Figura 6.4 os padrões de difração obtidos para os NCCs e NCCs funcionalizados com diferentes graus de substituição são apresentados. Os padrões

apresentados são típicos de celulose nativa (celulose I) com picos de difração centrados em $14,8^\circ$; $16,5^\circ$; $22,6^\circ$ e $34,3^\circ$ 2θ [250]. Todos os difratogramas são bastante semelhantes e o grau de cristalinidade (X_c) obtidos não apresentaram alterações significativas. Os valores obtidos para as amostras NCC, NCC-c19 e NCC-c08 foram respectivamente 84, 84 e 82%. Diante destes resultados e das imagens obtidas com MET concluímos que os diferentes graus de substituição realizados com CMA ocorrem somente na superfície das nanopartículas sem alterar a morfologia, mantendo a estrutura cristalina dos NCCs intacta.

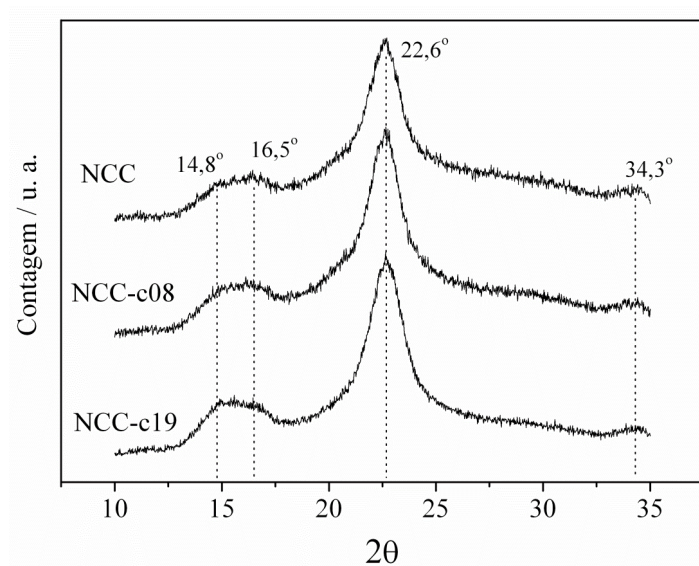


Figura 6.4. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras NCC, NCC-c08 e NCC-c19.

6.1.4 Estabilidade em solventes

Uma vez que grupos $-OH$ estão sendo substituídos por cadeias carbônicas com grupo funcional éster-terminal é esperado que as nanoestruturas funcionalizadas apresentem um maior caráter hidrofóbico. Com o objetivo de verificar este aumento de hidrofobia, os NCCs não funcionalizados e funcionalizados (NCC-c19) liofilizados foram re-dispersos através de sonicação por dois minutos em diferentes solventes com concentrações de 0.01% m/v. Após 15 minutos da preparação das dispersões, imagens foram obtidas e os resultados são apresentados na Figura 6.5. Os NCCs encontram-se altamente dispersos em água, enquanto que a dispersão aquosa da amostra NCC-c19 é relativamente turva. Em DMF, um solvente com alta polaridade ($\epsilon = 36.7$), ambas as amostras encontram-se relativamente bem dispersas. Todavia, em solventes orgânicos

moderadamente polares, como acetona ($\epsilon = 20.7$), THF ($\epsilon = 7.58$) e acetato de etila ($\epsilon = 6.0$), uma separação de fase é observada para as dispersões preparadas com NCCs não funcionalizados. Por outro lado, a dispersão dos NCCs funcionalizados com grupos funcionais terminais do tipo metil-éster encontram-se relativamente estáveis e com as nanoestruturas bem dispersas nestes solventes. Este resultado sugere uma diminuição do caráter hidrofílico dos NCCs após a funcionalização. Uma vez que a modificação química da superfície com CMA aumenta a dispersão das nanoestruturas em solventes orgânicos como acetona e acetato de etila, além do objetivo proposto nesta tese, as nanopartículas funcionalizadas podem ser utilizadas na preparação de nanocompósitos pelo método de evaporação do solvente para uma ampla gama de matrizes poliméricas solúveis nestes solventes [245].

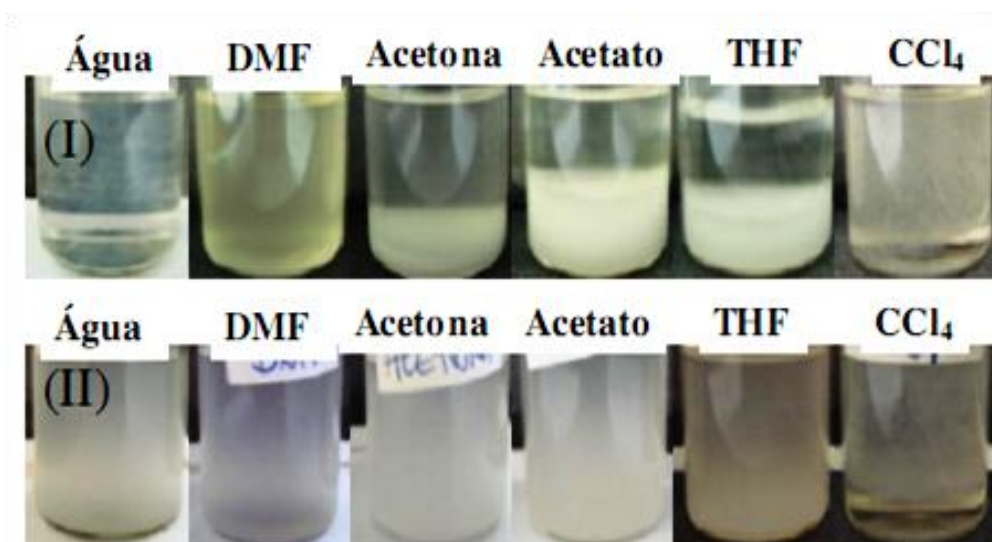


Figura 6.5. Imagens das suspensões de NCCs modificados e não modificados após 15 minutos da preparação das dispersões de NCC (I) e NCC-c19 (II). DMF = Dimetilformamida, THF = tetrahydrofurano, Acetato = acetato de etila.

6.1.5 Análise termogravimétrica

O efeito da funcionalização nas curvas termogravimétricas dos NCCs é mostrado na Figura 6.6a. Pode ser verificado que a estabilidade térmica dos NCCs decresce ligeiramente com o grau de funcionalização (Figura 6.6b). Outros autores também têm observado diminuição da estabilidade térmica de NCCs funcionalizados [57]. Uma vez que muitos dos grupos $-OH$ superficiais foram consumidos durante a funcionalização, o decréscimo da estabilidade térmica dos NCCs é possivelmente devido a diminuição das ligações de hidrogênio entre as nanopartículas. Além disso, a

massa residual de carbono também decresce proporcionalmente ao grau de funcionalização. Diferentemente da amostra NCC, a amostra NCC-c19 apresenta três eventos térmicos (240-280 °C; 290-390°C; 390-520°C) sendo que os dois primeiros também estão presentes na amostra NCC sugerindo que a terceira região de degradação está associada com a cadeia lateral introduzida na superfície das nanopartículas.

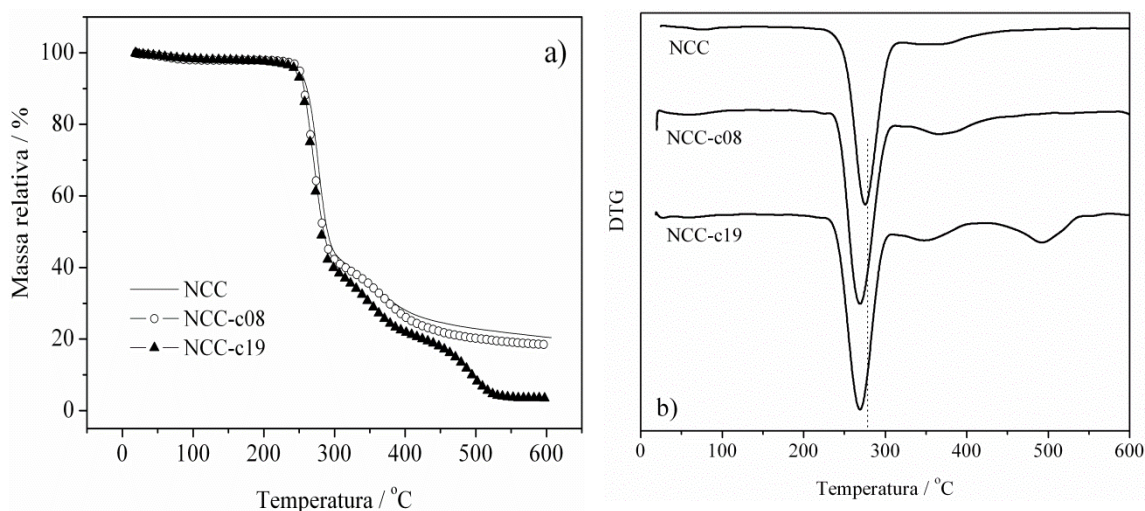


Figura 6.6. a) Curvas termogravimétricas obtidas em N₂ para os NCCs preparados com polpa de eucalipto antes e após a funcionalização com CMA. b) DTG.

6.2 Caracterização e propriedades dos bionanocompósitos QT-c-NCC preparados via *casting*

O principal foco do desenvolvimento de materiais compósitos é transferir efetivamente as excelentes propriedades, mecânicas, térmicas, etc., presentes nas nanocargas para a matriz polimérica. Dentro deste contexto os NCCs foram funcionalizados com CMA gerando uma interface capaz de se ligar covalentemente a matriz polimérica através da introdução de um grupo terminal reativo. Além disso, ao mesmo tempo a molécula de CMA ancorada na superfície dos NCCs atua como um “espaçador”, diminuindo o efeito estérico e facilitando a ligação dos NCCs com as cadeias poliméricas. Dessa forma, esperamos que melhorias na transferência de propriedades mecânicas ou qualquer outra propriedade, como por exemplo, a diminuição da capacidade de absorção de água seja observada. Na Figura 6.7 é mostrado um esquema da ligação formada entre os NCCs funcionalizados e a matriz quitosana, para formação dos bionanocompósitos com NCCs covalentemente ligados a matriz (QT-c-NCC).

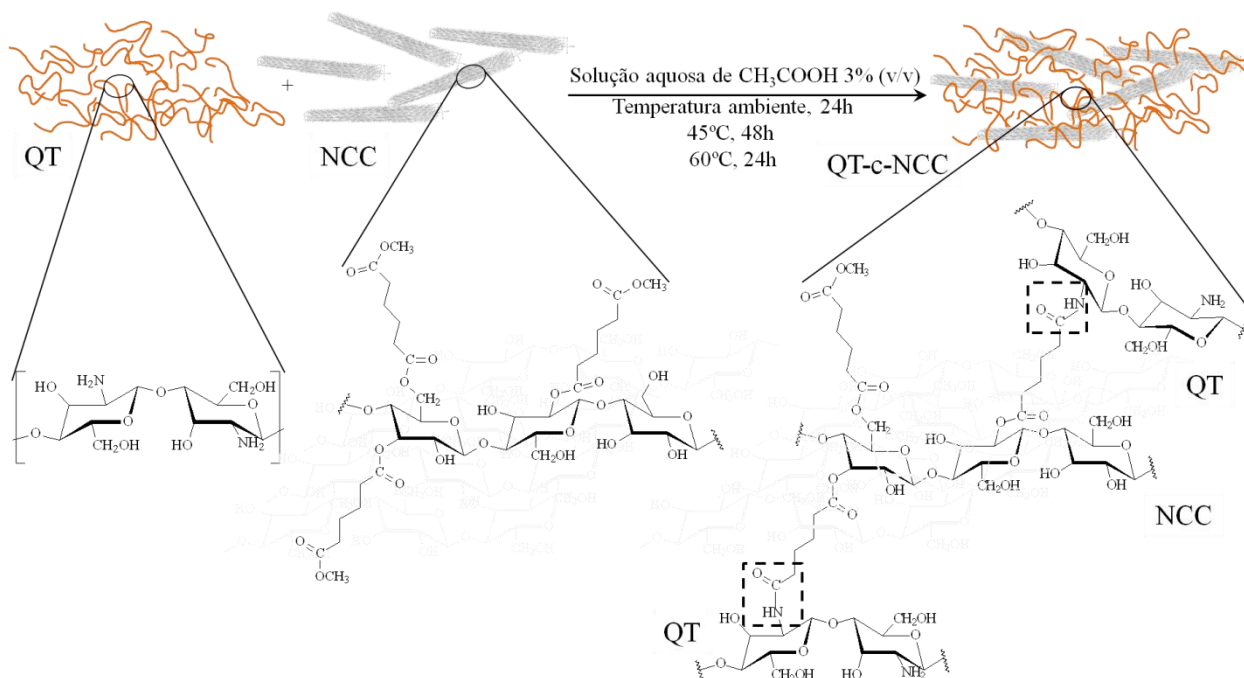


Figura 6.7. Representação esquemática da reação entre os grupos -NH₂ da quitosana com os grupos ésteres terminais ancorados na superfície dos NCCs.

Como mostrado na Figura 6.7, durante o tempo de reação e formação do filme através da evaporação do solvente é esperado que os grupos funcionais ésteres, ancorados na superfície dos NCCs, reajam com os grupos amina presentes na quitosana, formando grupos funcionais amida (detalhes quadriculados na Figura 6.7). Para identificar a formação desta ligação e comprovar o êxito da estratégia proposta nós utilizamos a espectrometria na região do infravermelho. Entretanto, uma vez que as regiões de absorção dos grupos formados na reação se sobrepõem aos grupos já presentes nos reagentes (acetamida e amino da quitosana), a identificação da ligação é um tanto complicada. De fato, como mostra a Figura 6.S1 (Anexo 1), os espectros da região do infravermelho dos bionanocompósitos QT-c19-NCC, preparados com diferentes concentrações de NCC-c19 são muito semelhantes ao obtido para o filme de quitosana pura. Assim, com o objetivo de isolar os NCCs presentes nos filmes e comprovar a formação da ligação covalente entre os dois materiais, os filmes QT-c19-NCC foram seccionados e re-dissolvidos em ácido acético 5% (v/v) durante 6 dias. Após todo o processo de purificação, realizado com ciclos de centrifugação e lavagens com água destilada, os espectros de infravermelho dos NCC-c19 com quitosana covalentemente ligada foram feitos. Na Figura 6.8 os espectros obtidos são mostrados, assim como o espectro da quitosana e do NCC-c19 antes da reação de preparação do filme.

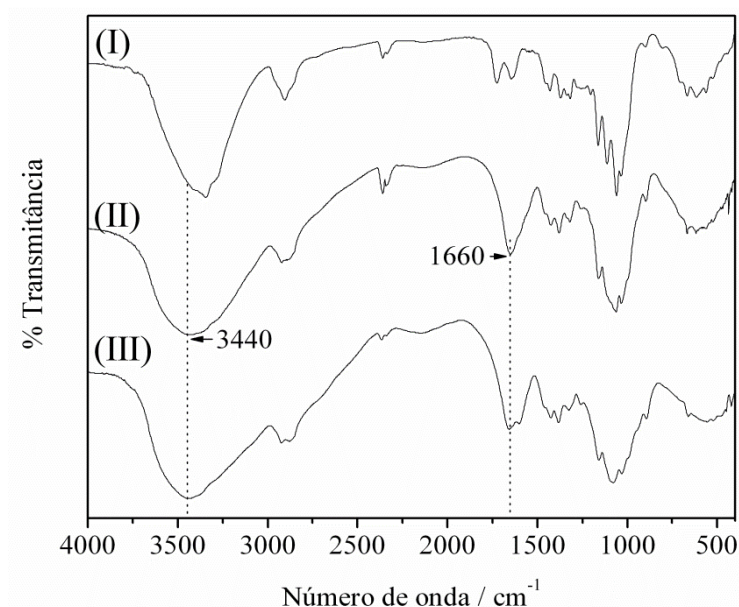


Figura 6.8. Espectros FT-IR obtidos para NCC-c19 (I), NCC-c19 com QT covalentemente ligada (II) e QT (III).

No espectro FT-IR pode ser verificado que as absorções dos NCC-c19 após a reação é bastante semelhante ao espectro da quitosana pura. Apesar da banda centrada em 3400 cm^{-1} e na região entre 800 e 1200 cm^{-1} serem mais estreitas, o que é característico do espectro da amostra NCC-c19 antes da reação. Todavia, a observação mais importante no espectro obtido é intensificação da absorção na região entre 1550 e 1750 cm^{-1} com o centro em 1660 cm^{-1} , que é a absorção característica de estiramento $\text{C}=\text{O}$ de amidas (Amida I) [267], comprovando a ligação covalente entre os NCCs funcionalizados com as cadeias poliméricas da quitosana. Para não deixar dúvidas quanto à formação da ligação covalente nos bionanocompósitos preparados com NCCs funcionalizados, a mesma estratégia de purificação foi realizada com os NCCs não funcionalizados e os espectros na região do infravermelho obtidos são mostrados na Figura 6.9. Diferentemente dos NCC-c19, os NCCs purificados dos filmes QT-NCCs, apresentam um espectro muito semelhantes aos NCCs antes da reação com quitosana, pois como nenhuma reação ocorre, durante os seis dias de re-dispersão, toda a quitosana presente nos filmes é dissolvida liberando os NCCs. Dessa forma, fica claro que nos bionanocompósitos preparados com os NCCs funcionalizados com CMA, as nanocargas estão covalentemente ligadas a matriz.

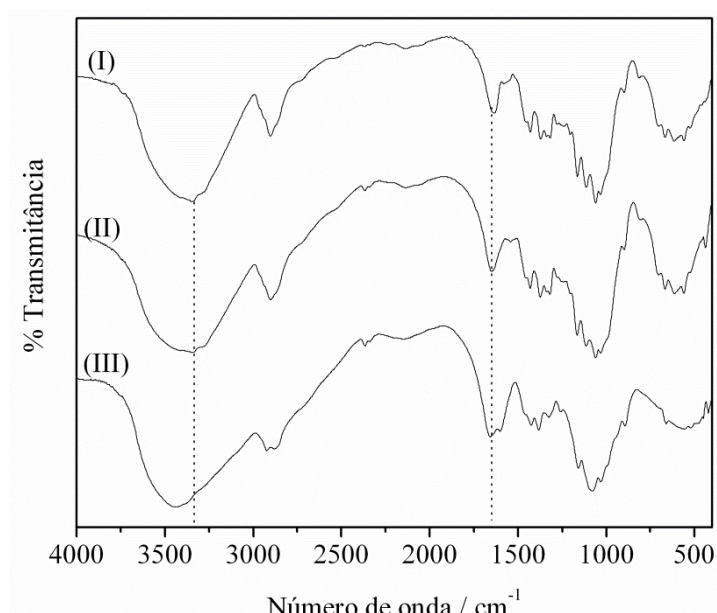


Figura 6.9. (a) Espectros FT-IR obtidos para NCC (I), NCC purificado após a reação com quitosana (II) e QT (III).

Na Figura 6.S2 (Anexo 1) a superfície da fratura dos bionanocompósitos preparados com os NCCs funcionalizados é mostrada. Ambas as amostras, QT-c08-NCC (10%) e QT-c19-NCC (7,3%) apresentam uma superfície semelhante à observada nos materiais preparados com os NCCs não funcionalizados, mais irregular em comparação com o filme de quitosana puro, porém homogênea e uniforme, sugerindo uma boa dispersão dos NCCs funcionalizados pela matriz, apesar do maior caráter hidrofóbico das amostras NCC-08 e NCC-19.

6.2.1 Propriedades mecânicas do bionanocompósitos QT-c-NCC

Neste tópico do Capítulo, o efeito da ligação covalente nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos preparados com NCC-c08 e NCC-c19 é analisado. Porém, primeiramente o efeito da reticulação das cadeias da quitosana com 1,6-diisocianato-hexano (HDI) será apresentado para justificar a utilização dos NCCs funcionalizados. Este reagente foi escolhido uma vez que a sua reação com quitosana já é bem estabelecida [263, 264, 268].

6.2.1.1 Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana reticulados com 1,6-diisocianato-hexano (HDI)

Para justificar a estratégia de ligar covalentemente os NCCs à matriz polimérica, filmes de quitosana foram reticulados com 1,6-diisocianato-hexano (HDI) sem a presença dos NCCs. As curvas de tensão-deformação obtidas são mostradas na Figura 6.10a. Como pode ser observado, o aumento do grau de reticulação altera pouco e até diminui a resistência a tração do material (Figura 6.10b).

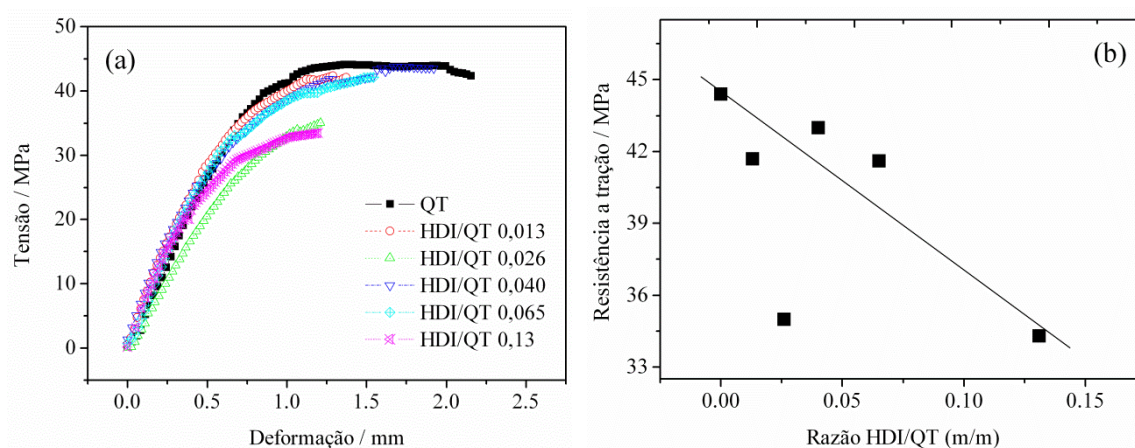


Figura 6.10. (a) Curvas de tensão-deformação obtidas para a QT e QT reticuladas com HDI. (b) Efeito da reticulação com HDI na resistência a tração da quitosana.

6.2.1.1 Propriedades mecânicas dos bionanocompósitos QT-c-NCC

Os resultados obtidos para o efeito da concentração dos NCC-c08 na composição dos bionanocompósitos QT-c08-NCC sobre o módulo elástico e sobre a resistência a tração são mostrados na Figuras 6.11. Uma análise geral das curvas mostra que os NCC-c08 alteram significativamente as propriedades mecânicas da quitosana. É possível observar um aumento tanto do módulo quanto da resistência do material como mostra a Figura 6.12. Ainda de acordo com a Figura 6.12, um aumento linear tanto do módulo de elasticidade quanto da resistência a tração com a concentração de NCC-c08. Através da regressão linear é possível estimar um aumento de ~ 1 MPa na resistência a tração e de ~ 41 MPa no módulo de *Young* para cada incremento de 1% de NCC-c08 na composição do bionanocompósito. Além disso, melhorias de até $\sim 150\%$ para a resistência a tração e de $\sim 180\%$ para o módulo foram obtidas com o bionanocompósito QT-c08-NCC preparado com 56% de NCC-c08. Resultados semelhantes foram observados para os bionanocompósitos QT-c19-NCC (Figura S6.3a e S6.3b). Ou seja, um aumento linear do módulo de elasticidade e da resistência a tração com a concentração de NCC-c19, com um acréscimo de ~ 1 MPa na resistência a tração e de

~41MPa no módulo de *Young* para cada incremento de 1% de NCC-c19 na composição do bionanocompósito.

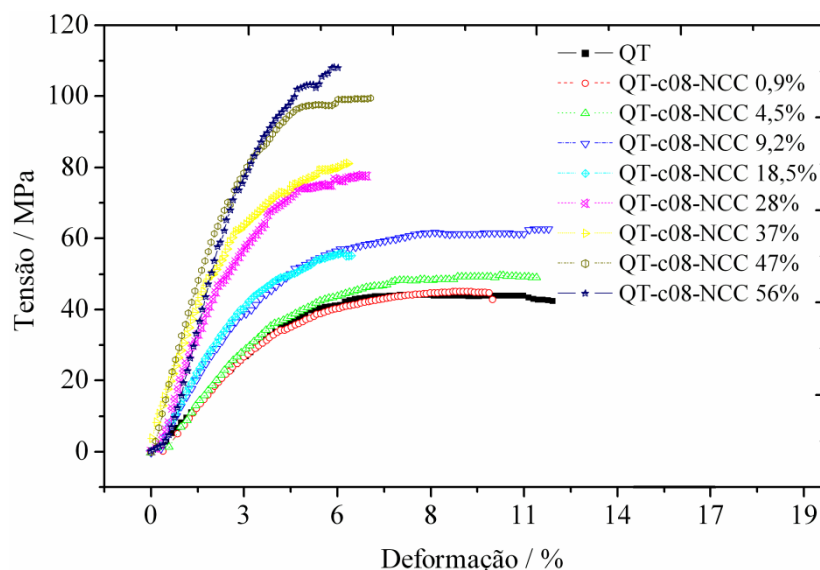


Figura 6.11. Efeito da concentração de NCCs nas curvas de tensão-deformação obtidas para os bionanocompósitos QT-c08-NCC.

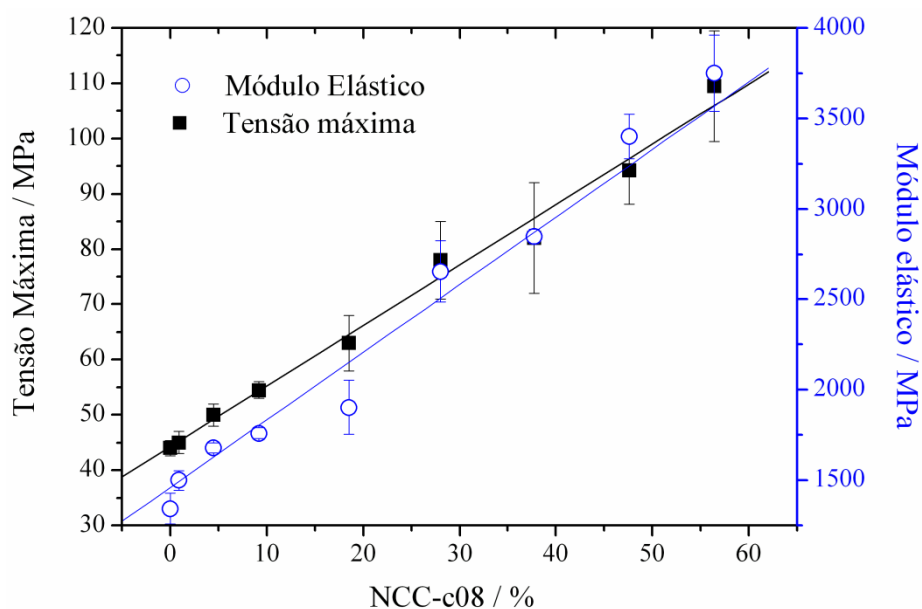


Figura 6.12. Efeito da concentração de NCCs nas propriedades mecânicas, módulo de Young (E) e resistência a tração, dos bionanocompósitos QT-c08-NCC.

Como mostrado na Figura 6.13a e 6.13b os resultados obtidos para os bionanocompósitos QT-c08-NCC e QT-c19-NCC estão muito próximos dos valores obtidos com os bionanocompósitos preparados através da simples mistura dos NCC com a matriz quitosana (QT-NCC), até mesmo a deformação (Figuras S6.4a e S6.4b).

Sendo assim conclui-se que a funcionalização não altera de modo significativo a rede de percolação formada pelas nanocargas na matriz e, além disso, essa é independente do grau de substituição (GS) obtido para os nanocristais de celulose funcionalizados.

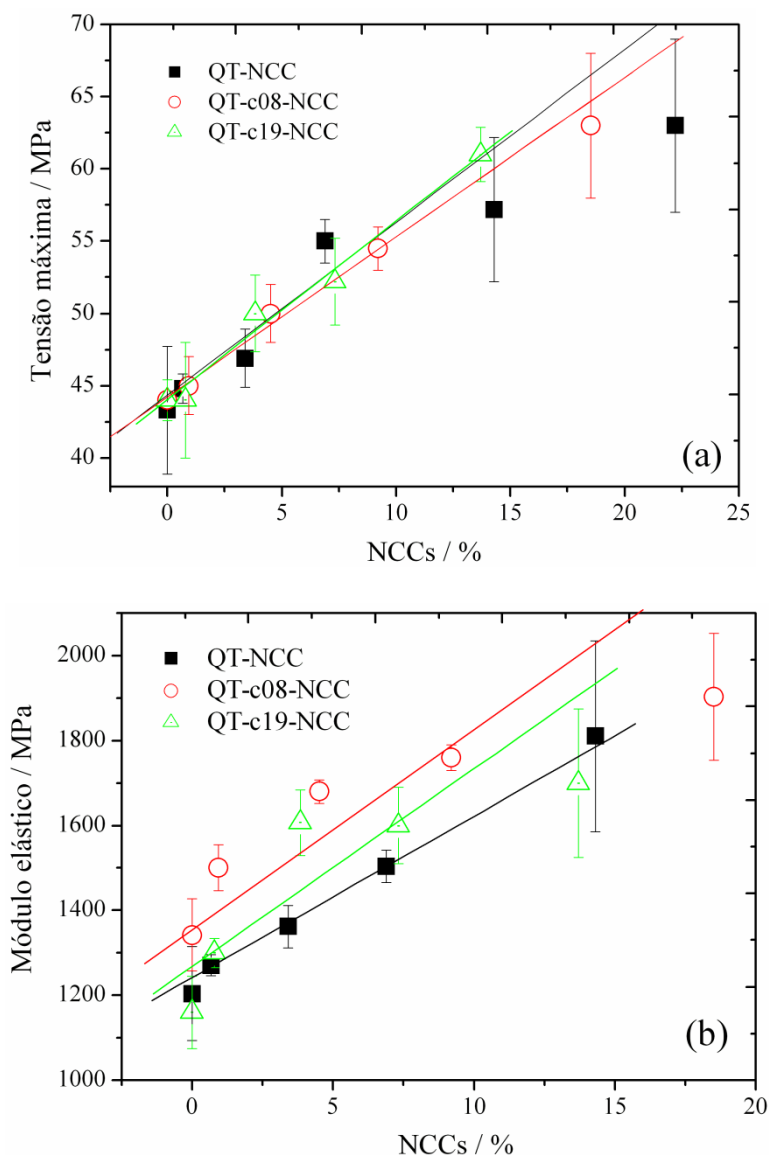


Figura 6.13. Comparação dos resultados obtidos com a concentração dos NCCs não modificados e funcionalizados com CMA nas propriedades mecânicas da quitosana. (a) resistência a tração e (b) módulo elástico.

Outros autores também têm observado resultados semelhantes. Habibi *et al.* prepararam NCC de fibras Rami e ligaram covalentemente a poli (ϵ -caprolactona) com diferentes massas moleculares e verificaram um decréscimo na resistência a tração de até 25% para o nanocompósito preparado com 50% de NCCs funcionalizados [269]. Siqueira *et al.* funcionalizaram nanocristais de celulose extraídos de fibras de sisal com *n*-octadecil-

isocianato e ligaram covalentemente ao polímero poli(caprolactona). Neste trabalho os autores verificaram um decréscimo de até 40% na resistência a tração e sem melhora significativa no módulo de elasticidade [59].

6.2.2 Capacidade de absorção de água

A hidrofília é um dos principais problemas que inviabilizam o uso dos biopolímeros em diferentes campos, pois aceleram a velocidade de degradação e diminuem muito as suas propriedades mecânicas. A seguir são apresentados os resultados de absorção de água dos bionanocompósitos preparados através da ligação covalente entre carga e matriz.

6.2.2.1 Efeito da reticulação com HDI na capacidade de absorção de água dos filmes de quitosana

Primeiramente o efeito da reticulação dos filmes de quitosana com HDI na capacidade de absorção de água foi avaliado. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 6.14. Como esperado, a reticulação diminui significativamente a capacidade de absorção de água dos filmes [263, 264].

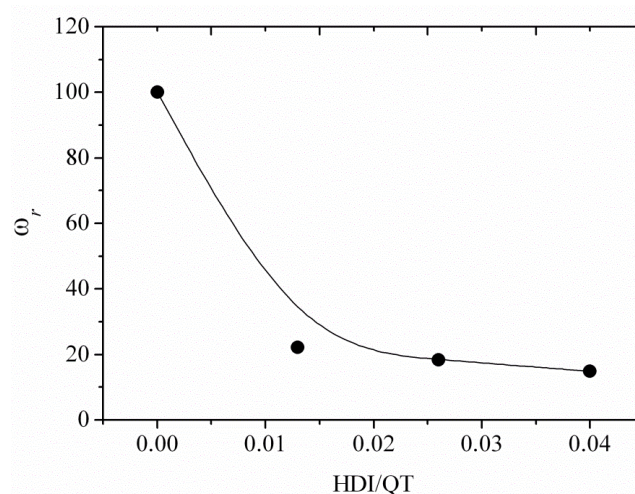


Figura 6.14. Capacidade de absorção de água dos filmes de quitosana reticulados com HDI.

6.2.2.2. Capacidade de absorção de água dos bionanocompósitos QT-c08-NCC

Na Figura 6.15 os resultados obtidos com os testes de absorção de água são apresentados. Como pode ser verificado, os bionanocompósitos QT-c08-NCC

apresentam uma capacidade de absorção de água muito menor que o filme de quitosana pura, proporcional a concentração de NCC-c08. Na presença de 4,5%, o decréscimo é de ~70% enquanto que na presença de 56% de NCC-08, a capacidade de absorção de água diminui ~90%. A capacidade de absorção de água nos bionanocompósitos preparados com NCC-c08 é também menor em comparação com os materiais preparados com NCC não modificados, principalmente em baixas concentrações (Figura 6.15). Uma vez que os NCCs não-modificados já diminuem bastante a afinidade de polímeros hidrofílicos por água, os resultados obtidos neste trabalho são bastante interessantes, uma vez que a diminuição do caráter hidrofílico proporcionada pela reticulação e pela maior hidrofobicidade dos NCCs funcionalizados adicionou-se a capacidade de transferência de propriedades mecânicas dos NCCs gerando materiais compósitos com propriedades mecânicas semelhantes às amostras QT-NCC, porém com um maior caráter hidrofóbico. Esse aumento do caráter hidrofóbico é muito importante uma vez que as propriedades mecânicas destes polímeros decrescem significativamente em ambientes úmidos [92]. De fato este é um dos desafios do desenvolvimento de compósitos baseados em polímeros naturais hidrofílicos. Além disso, essa propriedade é de suma importância para aplicações em embalagens para alimentos [270].

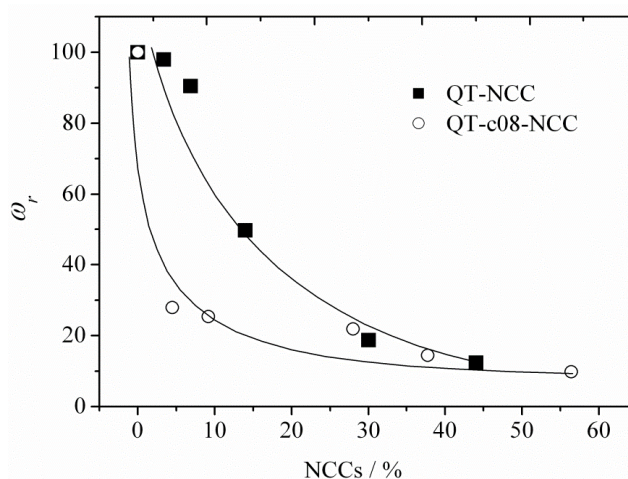


Figura 6.15. Comparação entre as capacidades de absorção relativa de água entre os bionanocompósitos QT-NCC, QT-c08-NCC.

6.3 Conclusões parciais

Nanocristais de celulose preparados com polpa de eucalipto foram funcionalizados com cloreto de metil-adipoíla. As técnicas de caracterização utilizadas,

FT-IR, CHN, DRX e MET, confirmaram e mostraram que a funcionalização ocorre apenas na superfície das nanopartículas sem alterar a morfologia e a estrutura cristalina dos NCCs. Diante dos resultados obtidos com análise elementar foi possível determinar o GS das hidroxilas das nanopartículas como sendo 15 e 25% para as amostras NCC-c08 e NCC-c19, respectivamente. Além disso, a funcionalização das nanopartículas modificou profundamente a capacidade de dispersão das nanoestruturas, com as dispersões de NCCs funcionalizados em solventes orgânicos sendo mais estáveis. Este resultado indica que os NCCs funcionalizados podem ser usados na preparação de nanocompósitos, através do método de evaporação do solvente, com diferentes polímeros hidrofóbicos.

Uma vez funcionalizados, os NCCs foram diretamente dispersos na suspensão de quitosana para reagir com os grupos amino da quitosana e produzir bionanocompósitos com diferentes concentrações de nanocristais, covalentemente ligados a matriz. Esta ligação entre os NCCs modificados superficialmente com a matriz polimérica foi confirmada por FT-IR. Todavia, os bionanocompósitos com NCCs covalentemente ligados não apresentaram melhorias significativas das propriedades mecânicas em comparação com os materiais preparados através da simples mistura dos NCCs com o biopolímero. Por outro lado, os QT-c08-NCC apresentaram um menor caráter hidrofílico que se manifesta na menor capacidade de absorção de água. Este é um resultado importante uma vez que a alta afinidade por água inviabiliza o uso destes materiais em diversas áreas. Enfim, os resultados apresentados aqui mostram que a modificação química dos NCCs para o desenvolvimento de bionanocompósitos pode melhorar e gerar materiais com novas propriedades e aplicações.

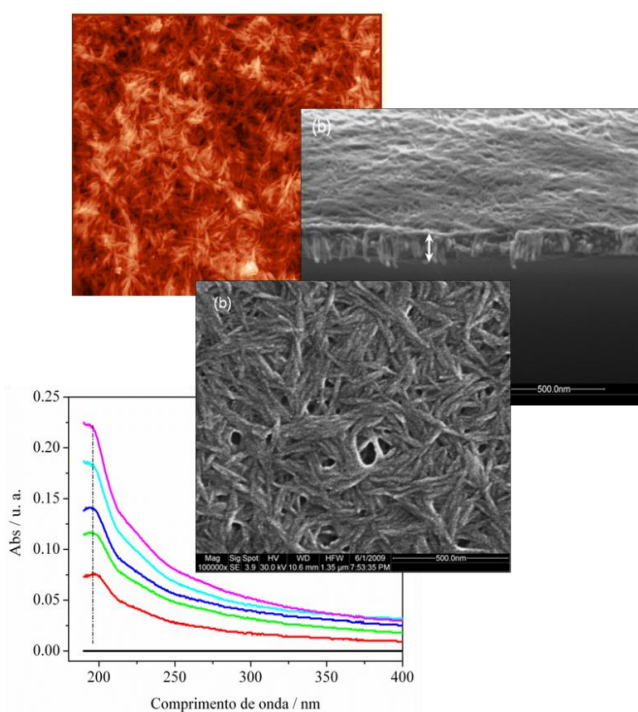
6.4 Perspectivas para trabalhos futuros

Dentre os trabalhos futuros a serem realizados, estão à investigação do efeito de ligação covalente na degradação dos nanocompósitos obtidos e a utilização dos NCCs funcionalizados na preparação de outros nanocompósitos com a matriz covalentemente ligada. Colágeno, amido e poli(vinil álcool) são exemplos de matrizes poliméricas que pode ser utilizadas. Além disso, as nanopartículas funcionalizadas podem também ser utilizadas na preparação de nanocompósitos pelo método de evaporação do solvente para uma ampla gama de matrizes poliméricas solúveis em solventes orgânicos, principalmente aqueles solúveis em acetona, acetato de etila e THF.

Capítulo VII

Bionanocompósitos automontados de quitosana com nanocristais de celulose

O principal objetivo da preparação de nanocompósitos é transferir efetivamente as propriedades diferenciadas presentes nas nanocargas para a matriz polimérica. Entretanto, os métodos convencionais de preparação não garantem esta transferência,



devido principalmente a dificuldade de dispersão homogênea de grandes quantidades de carga na matriz. A técnica de deposição camada por camada (do inglês: *layer-by-layer*, LBL) representa uma estratégia para maximizar as interações carga-matriz e dispersar, de forma homogênea, grande quantidades de carga, possibilitando ainda, o controle estrutural em nível molecular e assim gerar materiais de alto desempenho com propriedades

mecânicas, ópticas ou eletrônicas únicas [118, 119, 154]. Além disso, este tipo de estratégia é muito importante para que a interface polímero-NCCs seja melhor compreendida [7]. Neste capítulo, filmes multicamadas totalmente obtido de recursos renováveis e biodegradáveis foram preparados com quitosana e NCCs utilizando a técnica de deposição camada por camada.

7.1 Parâmetros eletrostáticos da QT e dos NCCs

De um modo geral o método LBL é baseado na adsorção alternada sequencial de polieletrólitos de cargas opostas. Desta forma, a densidade de carga da superfície de ambos os polieletrólitos, QT e NCC, é um parâmetro importante para a interação carga/matriz e o acúmulo de multicamadas em sistemas de polieletrólitos. Este parâmetro pode determinar algumas características do nanocompósito, tais como força de coesão entre carga e matriz e rugosidade da superfície do filme.

A titulação potenciométrica e o potencial ζ foram usados para caracterização quantitativa da densidade de carga da superfície de ambos os materiais. Os resultados apresentados nos Capítulos 4 e 5 encontram-se agrupados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Caracterização das propriedades eletrostáticas dos NCCs e QT.

	Quitosana	Nanocristais de celulose
Total de sítios aniônicos / mmolkg ⁻¹	-	141
Total de sítios catiônicos / mmolkg ⁻¹	5000	-
Potencial ζ / mV	+ 60	-32
Densidade de Carga * / e.nm ⁻²	**	0,20

* Os valores de densidade de carga foram obtidos considerando os NCC como cilindros de 145 nm de comprimento por 6 nm de diâmetro. ** Não determinado.

A origem dos sítios catiônicos da QT são os grupos -NH₂ protonados, (pH da solução $\cong$ 3) enquanto que, para os NCCs, a densidade de carga negativa é devido à presença principalmente de grupos tipo éster-sulfato (-O-SO₃⁻), introduzidos durante a hidrólise ácida através da esterificação de hidroxilas, e também grupos carboxílicos [40]. Com o tamanho médio de partícula do NCCs e a quantidade de grupos aniônicos, o valor de densidade carga foi estimada em 0,20 e.nm⁻² (Tabela 7.1). Este valor foi suficiente para gerar uma suspensão estável em água e dessa forma, garantir uma boa dispersão das nanopartículas pela solução. A boa dispersão sugere que as nanopartículas encontram-se relativamente isoladas. Esta é uma característica importante para o sucesso do crescimento dos filmes através da técnica LBL.

Como esperado, o potencial ζ da solução de QT é maior, em módulo, que a dos NCCs devido à grande quantidade de grupos funcionais -NH₃⁺ presentes no polímero que apresenta um grau de desacetilação de ~90%.

7.2 Caracterização dos filmes QT/NCC obtidos através de LBL

7.2.1 Determinação da absortividade molar (ϵ) da QT

Para determinação da quantidade de QT depositada em cada camada é necessário conhecer o valor da absortividade molar (ϵ) do biopolímero e para tal, espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos entre 190 a 400 nm e estão mostrados na Figura 7.1a. A banda de absorção verificada ao redor de 200 nm é devido à presença de dois grupos cromóforos na estrutura da quitosana; *N*-acetil-glucosamina e glucosamina. Os dois monômeros contribuem de modo aditivo para a absorbância total do material em um comprimento de onda particular (190–220 nm). Todavia, a absortividade do monômero *N*-acetil-glucosamina é muito maior [271, 272]. A Figura 7.1b mostra a absorção em 194 nm em função da concentração da solução de QT. O coeficiente angular obtido com a regressão linear foi de $6,1 \text{ L.g}^{-1}$. Aplicando este resultado à equação de Lambert-Beer e fazendo algumas manipulações encontramos um valor de $\epsilon = 6,1 \text{ Lcm}^{-1}\text{g}^{-1}$. Os cálculos estão descritos no material suplementar.

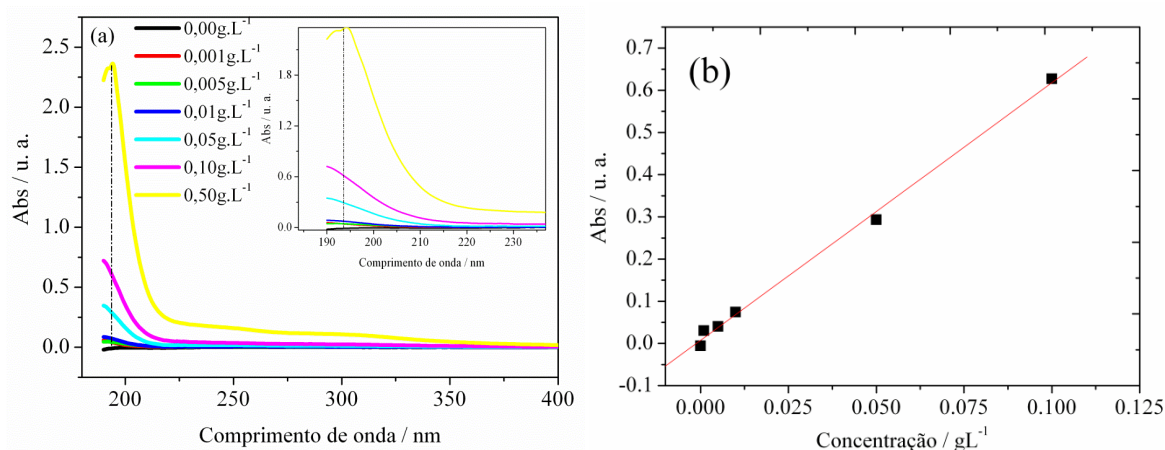


Figura 7.1. a) Espectros UV-Vis obtidos para as soluções de QT em diferentes concentrações. b) absorbância em 194 nm obtidas para as diferentes concentrações de quitosana em ácido acético 5%. O coeficiente angular da reta mostrada em (b) é 6.10 L.g^{-1} . Os cálculos estão demonstrados no material suplementar.

7.2.2 Cinética da deposição de Quitosana sobre quartzo

Antes do crescimento dos filmes de QT/NCC, para estudos de morfologia e interação dos polímeros, foi realizado um estudo para avaliar o “tempo ótimo” de deposição da quitosana. Este estudo é importante, pois possibilita um melhor

conhecimento sobre a cinética de adsorção do *layer-by-layer* para estes materiais e, conseqüentemente, agilizar o processo de crescimento dos filmes.

Importante salientar que neste caso, assim como na determinação de material depositado, os resultados e valores obtidos estão relacionados somente à quitosana, pois a celulose não apresenta absorção significativa na região UV-Vis estudada. Neste estudo, para cada um dos tempos avaliados (Figura 7.2), dez bicamadas de QT/NCC foram depositadas em quartzo com os espectros sendo obtidos a cada duas bicamadas. Cada resultado mostrado no gráfico foi obtido através do coeficiente angular da curva obtida em cada tempo. Como pode ser verificado na Figura 7.2, num tempo próximo há 5 minutos a quantidade de quitosana depositada atinge seu máximo, com uma quantidade de material depositada em cada ciclo (cada bicamada) ao redor de $14,0 \text{ mg.m}^{-2}$. Porém, como este estudo está relacionado somente com a QT, nós realizamos o crescimento do filme para caracterização com um tempo de deposição de 10 minutos para garantir o equilíbrio de deposição tanto da matriz quanto da nanocarga, os NCCs.

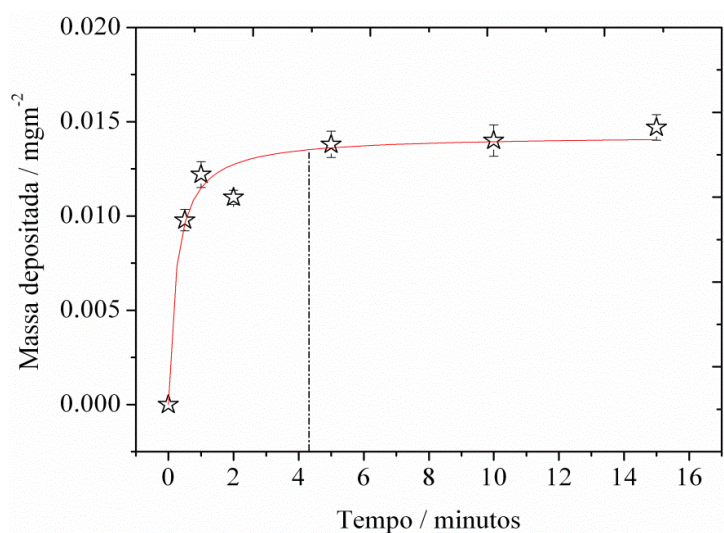


Figura 7.2. Resultados obtidos para o estudo da cinética de deposição de quitosana.

7.2.3 Crescimento e caracterização morfológica dos filmes QT/NCC

Na Figura 7.3 os espectros de absorção UV-Vis obtidos com diferentes números de bicamadas com tempo de adsorção de 10 minutos são apresentados. O valor da absorção em 194 nm em função do número de bicamadas é mostrado na Figura 7.4a. Como pode ser verificado há um crescimento linear da absorção em 194nm com a quantidade de bicamadas depositadas. Este resultado indica a deposição da mesma

quantidade de material em cada ciclo. Importante ressaltar que as bicamadas são depositadas em ambos os lados do substrato de quartzo. De posse desta informação e com o valor do coeficiente de absorvidade molar da QT obtido com os resultados mostrados na Figura 7.1b ($0,61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) foi possível estimar a quantidade de quitosana depositada em cada ciclo através do coeficiente angular da reta deste gráfico e o valor estimado foi de $14,7 \text{ mg.m}^{-2}$ (Figura 7.4b). A medida de absorbância da QT adsorvida aumenta rapidamente neste sistema, indicando uma deposição LBL rápida e com uma quantidade relativamente grande de polímero por ciclo. A alta quantidade de QT na camada desempenha um papel importante na quantidade de NCCs adsorvidos e conseqüentemente na formação de uma densa cobertura de NCCs. Este denso empacotamento de nanofibras verificado na superfície das multicamadas do filme foi analisado por diferentes técnicas de microscopias e será discutido a seguir.

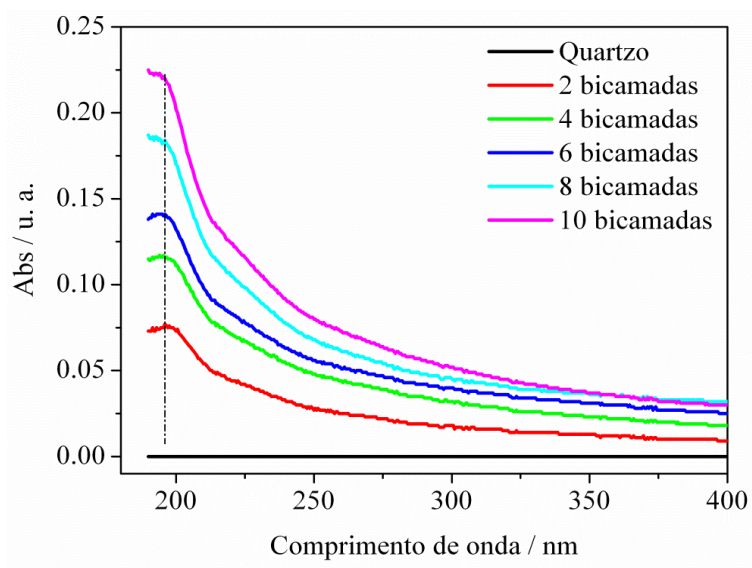


Figura 7.3. Espectros de absorção UV-Vis obtidos para os filmes crescidos sobre substrato de quartzo com um tempo de deposição de 10 minutos em função do número de bicamadas de QT/NCCs.

A caracterização da espessura dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As lâminas de vidro com os filmes LBL foram cortadas com uma lâmina de diamante e as imagens de MEV foram tomadas no lado oposto do corte apenas para garantir um plano da amostra. As imagens obtidas, na verdade, não eram exatamente da seção transversal, pois a amostra estava inclinada somente 10° em relação ao plano horizontal. As Figuras 7.5a e 7.5b mostram a caracterização da

espessura de um filme de 20 bicamadas, crescido sobre um substrato de vidro. As imagens foram capturadas em diferentes regiões do filme.

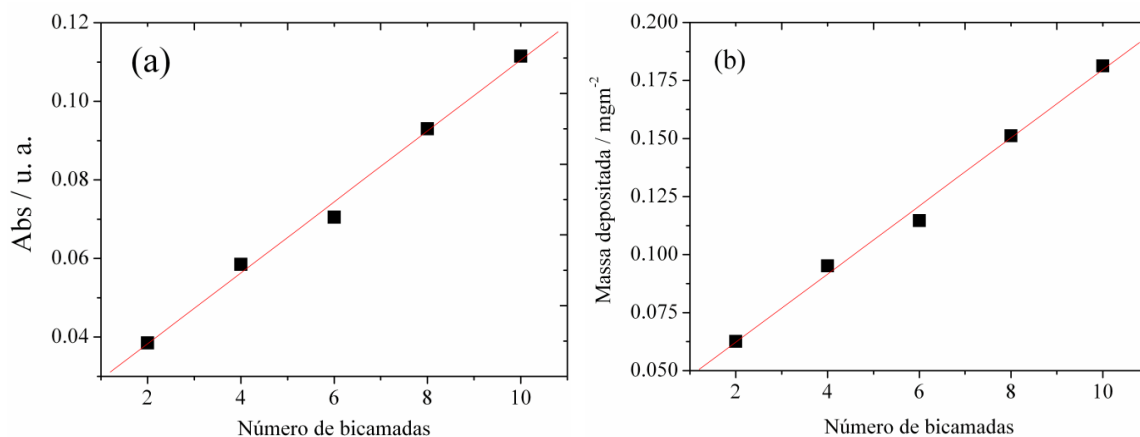


Figura 7.4. a) Absorbância em 194 nm em função do número de bicamadas de QT/NCCs. b) Quantidade de quitosana depositada por bicamada.

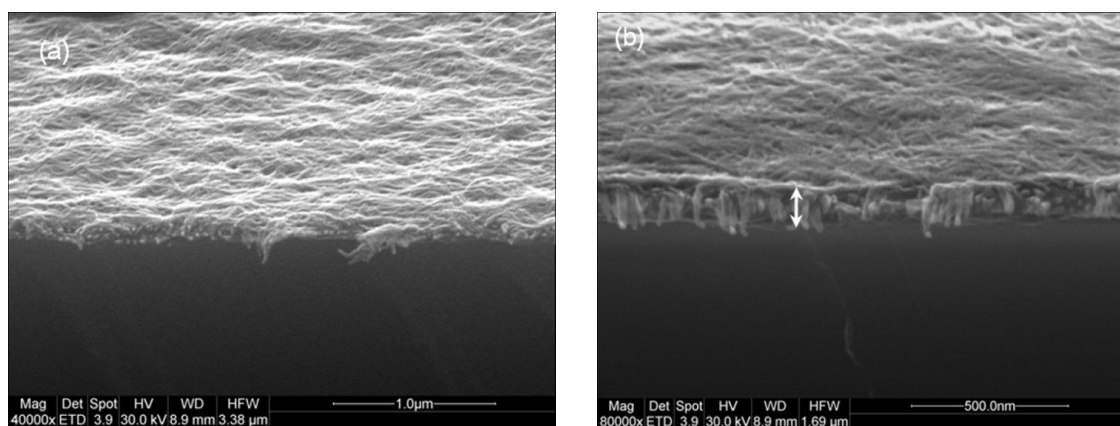


Figura 7.5. Caracterização de um filme com 20 bicamadas com magnificações de 40.000 (a) e 80.000x (b). A seta branca em (b) indica a espessura das 20 bicamadas.

A caracterização por MEV revelou espessura uniforme de 140 nm para o filme de 20 bicamadas, indicando uma média de 7 nm de espessura por bicamada (Figura 7.5b). É possível observar um denso empacotamento de camadas e uma orientação planar dos NCCs. Alguns NCCs não-planares podem ser vistos na borda, devido à força de cisalhamento resultante do corte do filme durante a preparação da amostra criando uma morfologia tipo “franja”.

A caracterização dos filmes automontados crescidos em uma lâmina de vidro, utilizando microscopia de força atômica (MFA), revelou uma superfície relativamente

uniforme e suave, com valores de rugosidade média (RMS) menores que 11nm. A Figura 7.6 mostra a superfície de um filme de 20 bicamadas obtidas com MFA.

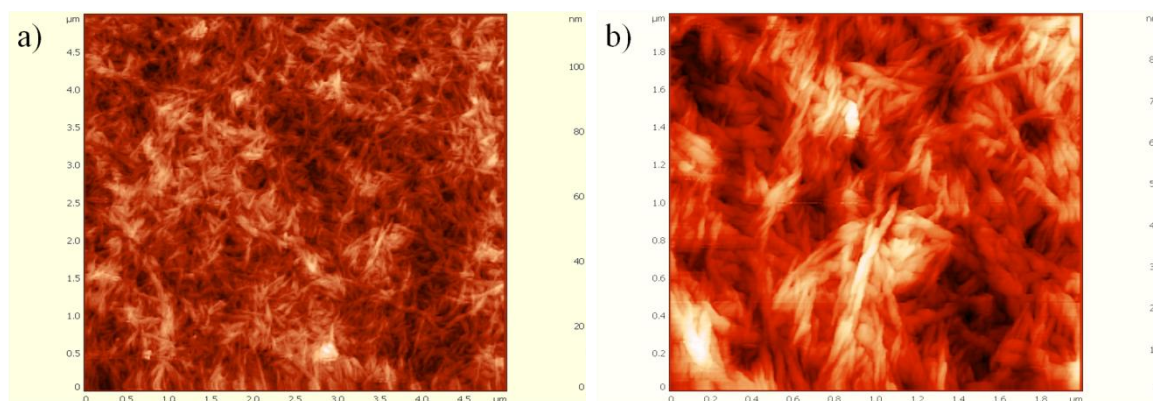


Figura 7.6. Imagens de microscopia de Força atômica obtidas em modo *Tapping* com áreas de 5μm x 5μm (a) e 2μm x 2μm (b) de um filme com 20 bicamadas de QT/NCC crescido sobre um substrato de vidro.

A Figura 7.7 mostra imagens típicas de MEV da superfície do filme com 20 bicamadas crescidas em substrato de vidro. As imagens mostram claramente um empacotamento denso e uniforme das nanofibras na superfície das multicamadas. Este denso empacotamento de NCCs tem sido descrito em outros sistemas [119, 122, 123]. A superfície do filme também mostra uma estrutura feita por NCCs lateralmente agregados gerando uma morfologia parecida com “espaguete”. A formação deste tipo de morfologia é possível devido à natureza das nanofibras de celulose. Recentemente, Elazzouzi-Hafraoui *et al.* [45] e colaboradores estudaram três diferentes fontes de NCCs e relataram que essas estruturas podem ser descritas como fitas torcidas apresentando algumas agregações laterais, mesmo em solução. As características dos NCCs descrita na literatura, juntamente com a morfologia observada na Figura 7.7 podem desempenhar um papel importante no crescimento dos filmes LBL se os NCCs de celulose forem comparados com placas rígidas de argilas. A bem conhecida falta de flexibilidade do polímero quitosana foi descrita na literatura como um fator negativo para o desenvolvimento de filmes LBL com nanoplaquetas de argila [154]. A alta rigidez das cadeias de quitosana não lhe permite adquirir uma conformação necessária para maximizar a aderência interfacial com as camadas de argila. Apesar dos NCCs serem hastes rígidas cristalinas, eles podem apresentar-se na forma de fitas torcidas gerando

diferentes formas de agregações lateral entre eles e maximizando as interações polímero-nanocargas. Além disso, a formação de uma estrutura de rede porosa pelos NCCs, vista claramente na Figura 7.7, aumenta a área de contato e a adesão interfacial entre as cadeias rígidas do polímero e as nanocargas. É importante lembrar que a superfície do filme multicamadas pode ser considerada como representativa de cada camada NCCs intercaladas com as camadas de quitosana. Como resultado desta morfologia, acreditamos que devido à falta de flexibilidade do biopolímero quitosana, os NCCs podem ser uma escolha mais adequada, comparado ao uso de nanoargilas para a preparação de nanocompósitos automontados. Além disso, alguns parâmetros podem, alternativamente, serem modificados para a preparação destes filmes finos, como os valores de pH e força iônica do meio de quitosana, a fim de estabelecer uma cadeia mais flexível, maximizando o número de interações polímero/nanocargas.

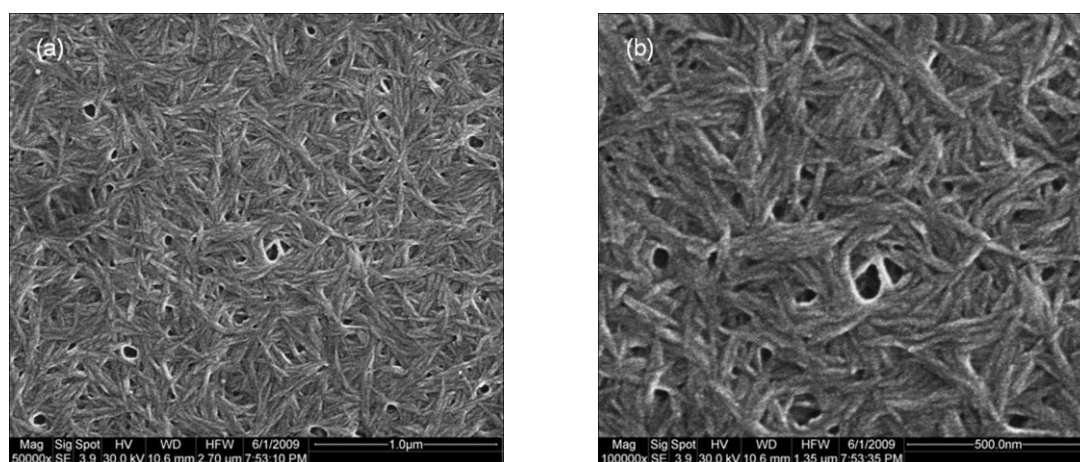


Figura 7.7. Morfologia superficial de um filme com 20 bicamadas de QT/NCC sobre um substrato de vidro com diferentes magnificações.

Uma vez que a densidade de carga dos NCCs é muito menor quando comparada à carga da QT, proveniente dos grupos amino (Tabela 7.1) é necessário compreender melhor o mecanismo de deposição dos NCCs sobre a matriz para justificar o denso empacotamento observado. Jean *et al.* [122] estudaram a grande diferença na densidade superficial de carga entre NCCs e polieletrólitos com carga positiva. Neste trabalho, os autores afirmam que a adsorção do polímero ocorreu após a adsorção de duas camadas de NCCs e o subsequente crescimento das multicamadas ocorreu mesmo quando a reversão de carga não foi atingida. Neste caso, os autores afirmaram que isso pode ser possível porque a superfície externa do nanocristais provavelmente permanece

carregada negativamente após adsorção na superfície do polímero. Além disso, a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos $-OH$ dos NCCs e os grupos $-OH$ e $-NH_2$ da QT é altamente esperado.

7.2.4 Análise da interação QT/NCC por espectroscopia da região do infravermelho

Para avaliar e identificar as interações entre o polímero quitosana e os NCCs nos nanocompósitos, nós preparamos os filmes LBL usando uma janela de ZnSe como substrato. Para a quitosana pura e o filme de NCCs, as amostras foram obtidas por evaporação do solvente no mesmo substrato. A Figura 7.8 mostra os espectros na região do infravermelho obtidos para os NCCs, a QT e o filme nanocompósito preparado com 30 bicamadas. As principais bandas que aparecem no espectro da quitosana estão localizadas em torno de 1643 e 1558 cm^{-1} : a primeira banda corresponde ao estiramento $C=O$ dos grupos acetil e a segunda às vibrações de deformação da ligação $N-H$ (grupos amida e amina). As bandas em 1070 e 1030 cm^{-1} são devido aos estiramentos das ligações $C-O$, enquanto a banda larga em 3200-3450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $O-H$ e $N-H$. As bandas em 1375 e 1450 cm^{-1} são atribuídas aos grupos $-CH_3$ presentes nos resíduos de N-acetilglucosamina e grupos $-CH_2$, respectivamente [252, 273].

Nos NCCs puros a banda em 3340 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da vibração $O-H$. As bandas em 2893 e 1431 cm^{-1} são características de estiramento $C-H$ e deformação de grupos $-CH_2$, respectivamente, enquanto as absorções em 1160 and 1070 cm^{-1} são atribuídas à estrutura sacarídea [251]. O espectro da região do infravermelho dos nanocompósitos apresenta bandas características de ambos os materiais. As bandas características da estrutura sacarídea e de estiramento $C-H$ podem ser observadas no espectro dos nanocompósitos assim como as bandas correspondentes ao estiramento $C=O$ e deformação $N-H$. Comparado com os filmes de quitosana pura, a banda correspondente a deformação $N-H$ no nanocompósito se desloca para comprimentos de ondas menores ($1558 \rightarrow 1530\text{ }cm^{-1}$), Figura 7.8b. Além disso, a banda centrada ao redor de 3200-3450 cm^{-1} no nanocompósito sofre um leve deslocamento e fica mais larga quando comparada a banda do filme de NCCs puro. O deslocamento sugere uma forte interação eletrostática (grupos sulfatos presente na superfície dos NCCs e os grupos $-NH_3^+$ da quitosana) e através de ligações hidrogênio, pois ambos os materiais têm uma grande quantidade de grupos capazes de interagir dessa forma [92]. Outra evidência para a formação da ligação de hidrogênio é a notável mudança nas faixas atribuídas a

estiramentos N-H e O-H da quitosana pura, a qual apresenta uma banda muito ampla, $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ devido às interações intermoleculares das cadeias poliméricas. O nanocompósito mostra uma faixa bem mais estreita em comparação com a QT pura e mais semelhante à banda observada para os NCCs puros, devido à formação de interações intermoleculares QT/NCC.

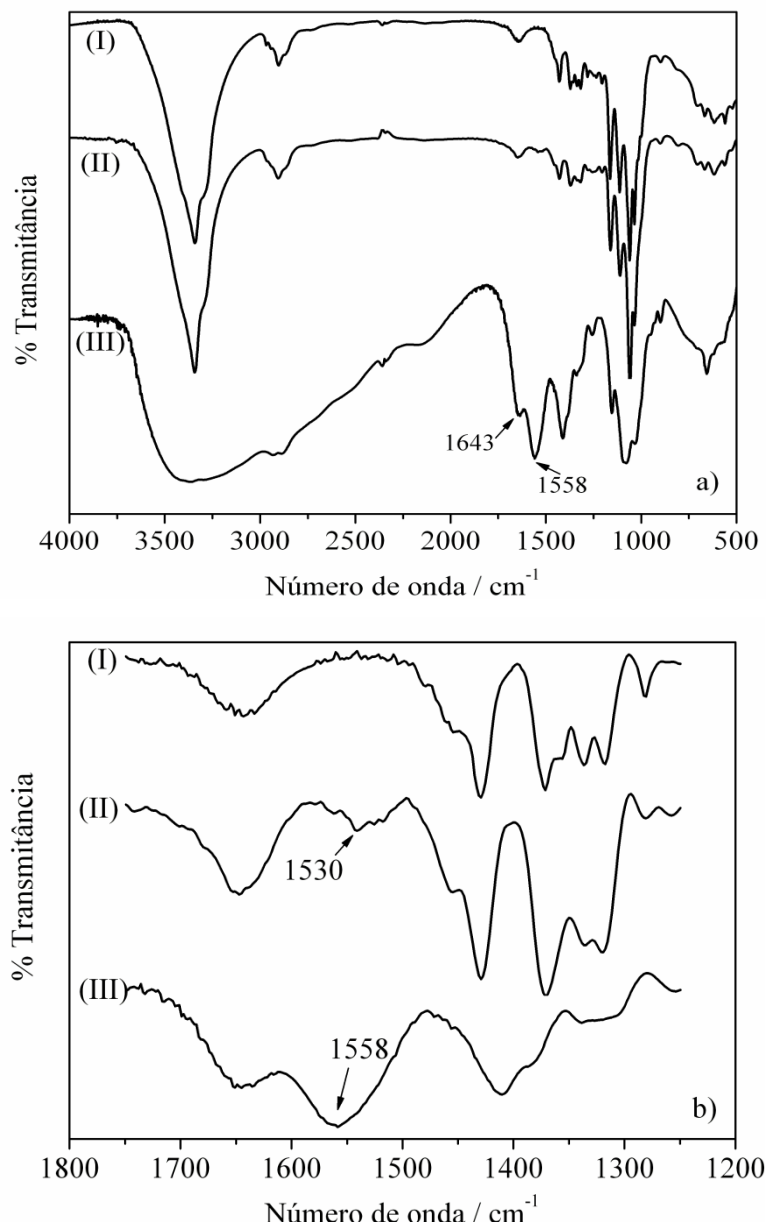


Figura 7.8. FTIR obtidos para filmes de NCC (I), nanocompósito de QT/NCC com 30 bicamadas (II) e QT pura (III). (a) espectro FTIR de 500 a 4000 cm^{-1} . (b) amplificação do espectro mostrando o deslocamento da banda N-H no nanocompósito de 1558 para 1530 cm^{-1} .

7.3 Conclusões parciais

A técnica de deposição camada por camada foi utilizada com sucesso na preparação de novos nanocompósitos, biodegradáveis e biocompatíveis, tendo como base a alternância de camadas de dois biomateriais renováveis: quitosana e nanocristais de celulose, os quais apresentaram interação tanto por força eletrostática (NCC—OSO_3^- e QT-NH_3^+) quanto por ligações de hidrogênio.

A superfície dos filmes foi caracterizada como sendo relativamente suave tendo um valor de rugosidade médio menor que 11 nm para um filme de 20 bicamadas. Este mesmo filme apresentou 140nm de espessura, indicando uma espessura de 7nm para cada bicamada (QT + NCC). Além disso, o uso da técnica LBL maximizou a interação entre ambos os componentes e permitiu a incorporação de grandes quantidades dos nanocargas, com uma distribuição densa e homogênea do NCCs em cada camada.

A quantidade de QT depositada em cada ciclo foi de $14,7 \text{ mg.m}^{-2}$. A camada de NCC adsorvida mostrou uma estrutura formada por nanopartículas lateralmente agregados formando uma morfologia porosa tipo espaguete. Por último, pelos primeiros resultados aqui apresentados, a preparação de nanocompósitos multicamadas LBL usando NCCs como nanocargas e um polímero biodegradável como matriz, pode ser potencialmente utilizada para o desenvolvimento de materiais de alta performance totalmente baseados em materiais provenientes de recursos renováveis.

7.4 Perspectivas para trabalhos futuros

Dentre as perspectivas para o desenvolvimento de trabalhos futuros incluem:

- i) Avaliar o efeito da força iônica e pH das soluções de QT e NCC no crescimento, massa depositada e morfologia do filme.
- ii) A avaliação das propriedades das mecânicas, térmicas e de barreira dos filmes pode ser bastante promissora, porém para tais estudos é necessário crescer o filme o suficiente (em torno de 300 bicamadas) para que possa ser retirado do substrato devido à fragilidade do filme em meio aquoso esse procedimento não é trivial. De fato algum tempo foi gasto com esse objetivo sem sucesso. Por outro lado, filmes reticulados com glutaraldeído têm apresentado crescimento linear com quantidades significativas de camadas como pode ser visto na Figura 7.9. Esses

resultados preliminares, significativos, nos levam a acreditar na retirada do filme, uma vez que a reticulação os tornam mais hidrofóbicos e resistentes tanto do ponto de vista mecânico quanto do ponto de vista da solubilidade em meio aquoso.

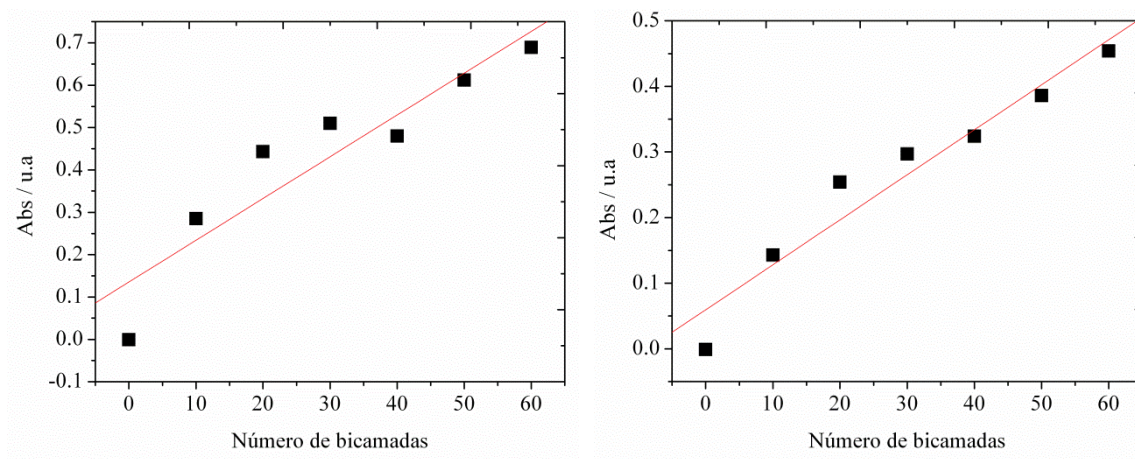
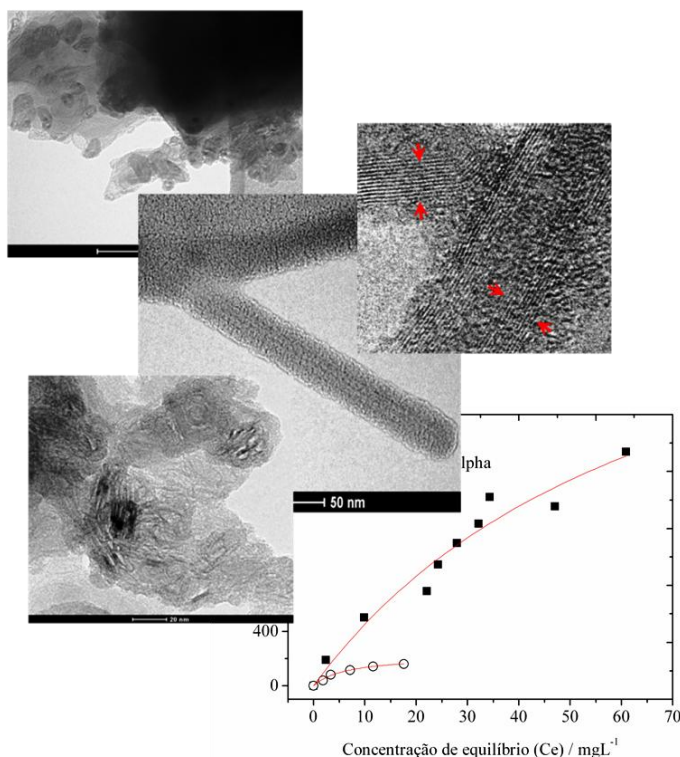


Figura 7.9: Filmes de QT/NCC reticulados com glutaraldeído crescidos em substrato de vidro. a) reticulação realizada após a deposição da camada de quitosana. b) reticulação realizada após a deposição da camada de NCC.

Capítulo VIII

Nanoestruturas de carbono preparadas a partir da pirólise controlada de nanocristais de celulose

Devido a fácil preparação, dimensão nanométrica, morfologia e o fato de não fundirem durante o tratamento térmico, os NCCs são excelentes candidatos para a preparação de



carbonos nanoestruturados. Esta classe de materiais possui uma ampla potencialidade de aplicação em diferentes áreas de conhecimento como ambiental, catálise e eletrônica, devido a propriedades e características únicas, como alta área superficial, condutividade, estrutura de poros e grupos funcionais superficiais que possibilitam várias modificações químicas. Neste Capítulo, os NCCs foram utilizados como

precursores para a preparação de nanoestruturas de carbono, tais como nanotubos de carbono de paredes múltiplas e esferas, através da pirólise em diferentes temperaturas. Ao final, os carbonos preparados em diferentes temperaturas foram utilizados na adsorção do bisfenol A, um tipo de contaminante emergente [274].

8.1 Propriedades térmicas dos NCCs

A Figura 8.1 mostra as curvas TG e DTG obtidas para as fibras de celulose e NCCs. A discussão sobre os eventos térmicos foi realizada no Capítulo III, entretanto duas considerações gerais sobre a mesma são relevantes para este capítulo, que entre outras coisas, justifica o uso dos NCCs como precursor de materiais carbonosos. São elas: a menor temperatura de início da decomposição e a maior massa residual de carbono fixo em comparação com as fibras celulósicas. Aproximadamente 17% de material carbonoso é obtido após um tratamento térmico de 800°C (Figura 8.1), enquanto as fibras celulósicas apresentam valores muito próximos a zero.

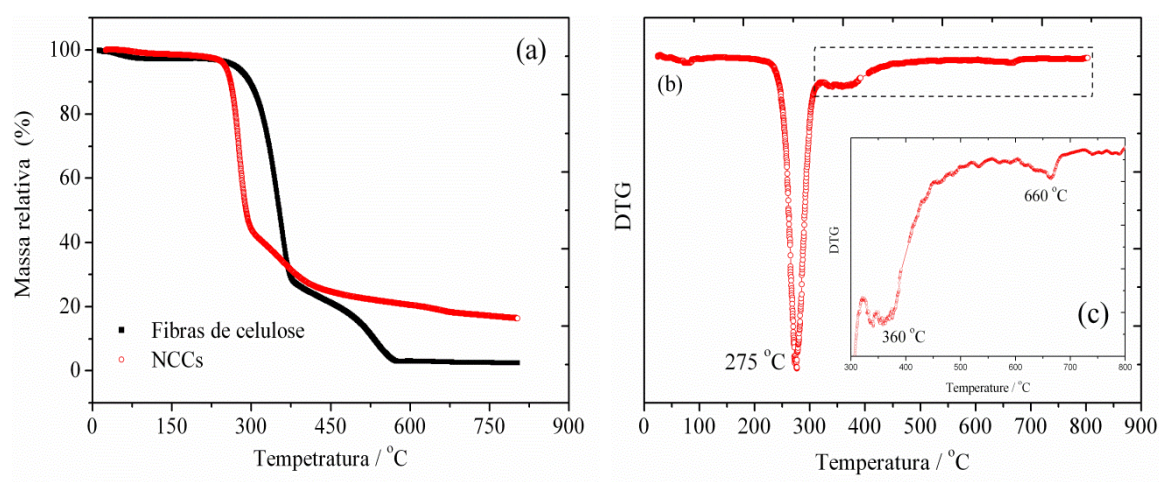


Figura 8.1. (a) TG das fibras de celulose de eucalipto e NCCs obtidos através da hidrólise com H_2SO_4 . (b) DTG obtida da análise termogravimétrica dos NCCs. (c) amplificação da região marcada em (b). Resultados obtidos em atmosfera de N_2 .

Os NCCs foram pirolizados em três diferentes temperaturas 300, 600 e 900 °C, escolhidas com base nos eventos térmicos observados na curva termogravimétrica (Figura 8.1b). Na Figura 8.2 são mostrados os materiais obtidos após a pirólise dos NCCs em diferentes temperaturas. Como pode ser observado, a amostra pirolizada a 300 °C (CANCC300) apresenta uma cor próxima ao marron sugerindo uma carbonização incompleta, enquanto as amostras pirolizadas a 600 e 900°C apresentam uma aparência característica de um material totalmente carbonizado. A seguir, o efeito da temperatura de pirólise nas características e propriedades dos NCCs foi acompanhada por diferentes técnicas, incluindo FT-IR, Raman e isotermas de adsorção de N_2 .

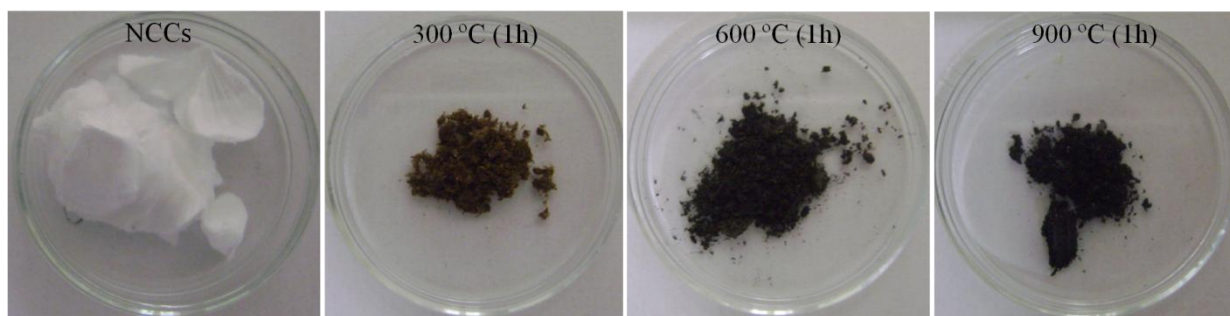


Figura 8.2. NCCs antes e após a pirólise em diferentes temperaturas.

8.2 Caracterização superficial

8.2.1 FTIR

Na Figura 8.3 são mostrados os espectros da região do infravermelho obtidos para os materiais carbonizados. Pode ser observado que a 300°C o material ainda apresenta uma quantidade significativa de grupos funcionais oxigenados, indicativa de uma carbonização parcial, com absorções entre $1200\text{-}920\text{cm}^{-1}$ características da estrutura sacarídea. Além disso, apresenta fortes absorções ao redor de 3400 e 1600 cm^{-1} . A primeira é devido à presença de significativa quantidade de grupos -OH na estrutura. Por outro lado, diferentes ligações podem absorver na região de 1600 cm^{-1} , incluindo $\text{C}=\text{C}$ de estruturas aromáticas e estruturas de carbono, $\text{C}=\text{O}$ de grupos funcionais diversos como cetonas e quinonas [275]. Os principais fenômenos que ocorrem em baixas temperaturas de pirólise de celulose ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) são quebras de ligações, formação de radicais livres ($\text{CH}_3\bullet$), desidratação e formação de grupos carbonila e carboxila [276]. Estes dois últimos podem ser os responsáveis pela absorção centrada em 1703 cm^{-1} , não presente no NCC precursor. Com o aumento da temperatura de pirólise para 600°C a maioria das bandas desaparece, restando somente as absorções características de materiais carbonosos [277]. De acordo com a Tabela 8.S1 [277] os grupos funcionais restantes nas amostras CANCC600 e CANCC900 são alcoóis e fenóis ($1000\text{-}1276\text{ cm}^{-1}$), éteres ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) e quinonas ($1550\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$) além, é claro, da absorção do estiramento $\text{C}=\text{C}$ ($1585\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$).

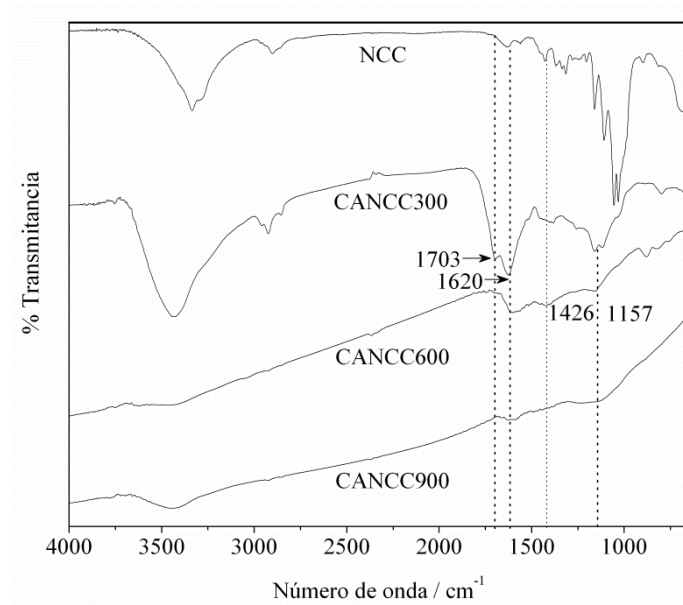


Figura 8.3. Espectros FT-IR dos NCCs antes e após a pirólise em diferentes temperaturas.

8.2.2 Titulação potenciométrica e ponto de carga zero

Na Figura 8.4 as curvas de titulação obtidas para os materiais são mostradas. Uma análise geral das curvas obtidas indica que os materiais apresentam poucos grupos superficiais com características ácidas, uma vez que as curvas encontram-se com inclinação semelhante à curva de titulação da solução ácida (Figura 4b). Esta observação é confirmada pelos ajustes dos dados experimentais com a resolução da Equação 3.3, mostrado na Tabela 8.1. Em carbonos, atribui-se aos grupos funcionais carboxílicos os grupos superficiais com $pK_a < 5$; as lactonas, os grupos superficiais com $6 < pK_a < 8$ e aos fenólicos os grupos com $pK_a > 8$. Dessa forma conclui-se que apenas o material pirolisado a 300°C apresenta grupos funcionais carboxílicos. Este era um resultado esperado, pois a partir de 400°C estes grupos são decompostos [240]. Por outro lado, é possível afirmar que em temperaturas de pirólise elevada há um aumento significativo na basicidade da superfície dos materiais, uma vez que tanto a amostra CANCC600 quanto a amostra CANCC900 adsorvem de forma irreversível, até $\text{pH} \sim 11.5$, significativos montantes de íons H^+ (Figura 8.4b). De fato, os valores de PZC obtidos para estas amostras, mostrados na Tabela 8.1, confirmam esta característica das amostras CANCC600 e CANCC900. Este é um resultado importante, pois carga na superfície é importante em muitas aplicações dos carbonos, como a adsorção.

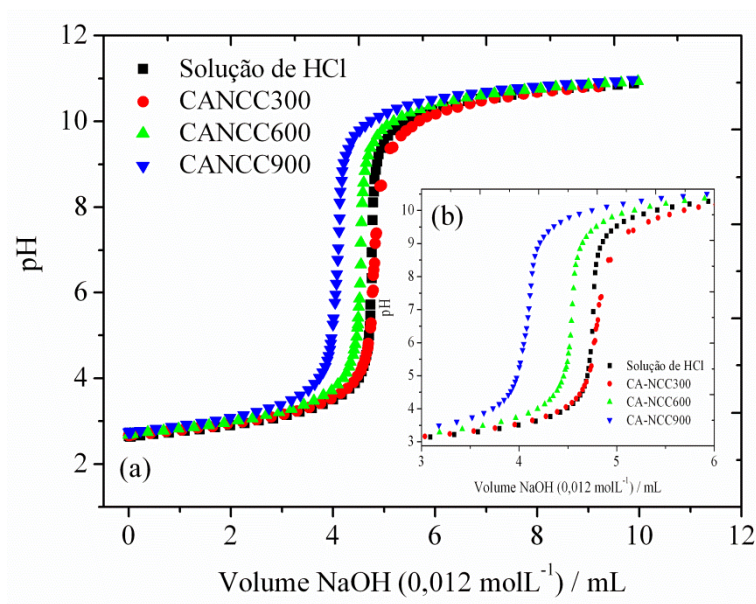


Figura 8.4. (a) Curvas de titulação potenciométrica das amostras CANCC300, CANCC600 e CANCC900. (b) Amplificação da curva mostrando com mais detalhes a faixa de volume adicionado entre 3-6 mL.

Tabela 8.1. Efeito da temperatura de pirólise nos grupos funcionais superficiais e PZC dos materiais carbonosos preparados.

Amostras	Grupos funcionais ácidos / mmolg ⁻¹			Total / mmolg ⁻¹	PZC
	pKa < 5	5 < pKa < 8	pKa > 8		
CANCC300(1h)	0,056	0,052	0,16	0,27	6,5
CANCC600(1h)	---	0,062	0,032	0,094	10
CANCC900(1h)	---	0,065	0,028	0,093	11

8.3 Caracterização morfológica e textural

Uma das principais caracterizações de materiais porosos baseia-se principalmente na determinação de parâmetros texturais como volume de poros e área superficial. Todavia, estes parâmetros estão intimamente relacionados com a morfologia do material.

8.3.1 Isotermas de adsorção de N₂

O método mais utilizado para estudar as propriedades texturais de materiais porosos é baseado nos processos de adsorção física de gases pelos sólidos. Na Figura

8.S1 (Anexo 1) são mostradas as isotermas de adsorção de N₂ obtidas para as amostras pirolisadas nas três diferentes temperaturas. Enquanto a amostra CANCC300 apresenta uma isoterma típica de material pouco poroso, as amostras pirolisadas a 600 e 900°C apresentam uma alta adsorção em baixas pressões relativas, sugerindo a presença de microporos. Além disso, a amostra CNCC900 apresenta histerese em pressões relativas intermediárias, típica da condensação em mesoporos [278]. Os parâmetros texturais obtidos através das isotermas são mostrados na Tabela 8.2. Como indicado pelo perfil das isotermas de adsorção de N₂ a amostra CANCC300 apresenta um baixo volume de poros e conseqüentemente uma baixa área superficial. Por outro lado a amostra CANCC600 apresenta uma significativa quantidade de poros, principalmente microporos, gerando um material com uma alta área superficial. Resultado semelhante foi obtido para amostra pirolisada a 900 °C, exceto pelo maior volume de mesoporos.

Tabela 8.2. Parâmetros texturais extraídos das isotermas de adsorção de N₂.

<i>Amostra</i>	<i>Parâmetros texturais</i>			
	Área BET / m ² .g ⁻¹	^a Volume de microporos / mLg ⁻¹	^b Volume de mesoporos/ mLg ⁻¹	^c Volume total de poros / mLg ⁻¹
NCC	29	-	-	
CANCC300	11,4	5,4 x10 ⁻³	0,03	0,036
CANCC600	312	0,16	0,04	0,20
CANCC900	375	0,19	0,09	0,28

^adeterminado por metodo de Dubinin-Radushkevich. ^b Volume de mesoporos= Volume total – Volume de microporos. ^c determinado na pressão de saturação.

8.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas com MEV dos NCCs mostram a presença de folhas (Figura 8.5A1) e agregados de nanoestruturas (Figura 8.5A2). Ambas as estruturas são formadas por agregados de NCCs que se formam devido a agregação lateral das nanopartículas. Porém, mesmo agregadas, é possível identificar claramente as nanopartículas alongadas (setas nas Figuras 8.5A3), morfologia característica dos NCCs.

Depois de decomposição térmica, os NCCs mudam completamente a morfologia, com as estruturas de carbono apresentando diferentes formas. No entanto, a presença de folhas são ainda observadas nas três temperaturas de pirólise realizadas (Figura 8.5B1, C1 e D1). Além disso, alguns aglomerados de nanopartículas ovais

(Figura 8.5B3, C2 e D2) e partículas esféricas (Figura 8.5D3), menos comuns, e observadas somente com a pirólise a 900°C. A presença de significativos volumes de mesoporos verificados nas amostras pirolisadas a 600 e 900°C (Tabela 8.2) está diretamente relacionada aos interstícios formados, principalmente, pelas nanoestruturas com morfologia oval e esférica.

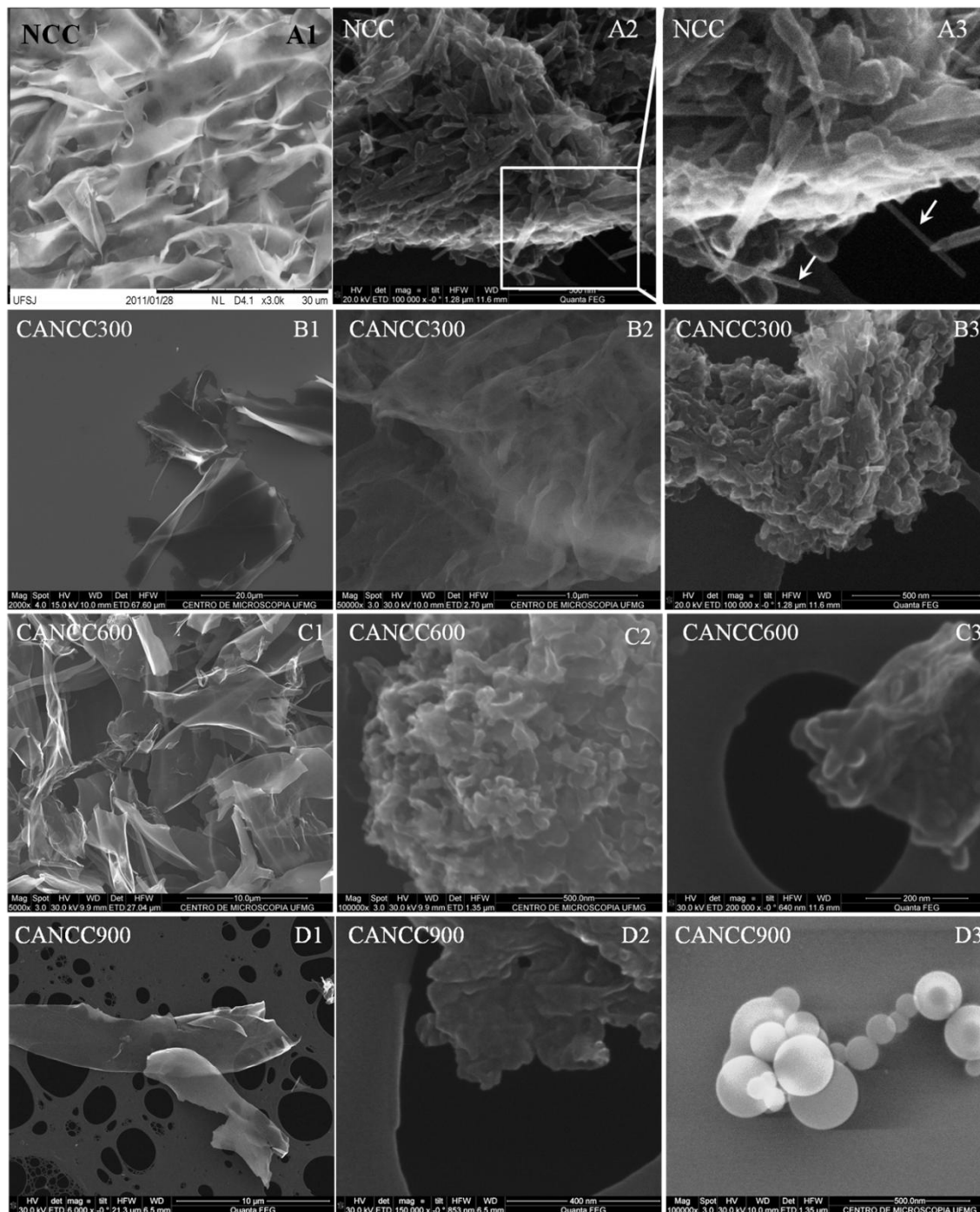


Figura 8.5. Imagens obtidas com MEV dos NCCs antes e após o tratamento térmico a 300, 600 e 900°C.

8.4 Caracterização estrutural

O efeito da temperatura de pirólise na estrutura cristalina dos materiais foi investigado com difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman.

8.4.1 Difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman

Em materiais carbonosos estudados com difração de raios X são utilizados principalmente para avaliar o efeito da temperatura de síntese [279] e tratamentos químicos [280] no grau de grafitação, distância interplanar das camadas de grafeno, tamanho de cristalitos, etc., auxiliando na elucidação de propriedades eletroquímicas (por exemplo, capacitância), propriedades de superfície, entre outras. Na Figura 8.6 os padrões de difração obtidos para os NCCs e as amostras pirolisadas em diferentes temperaturas são mostrados.

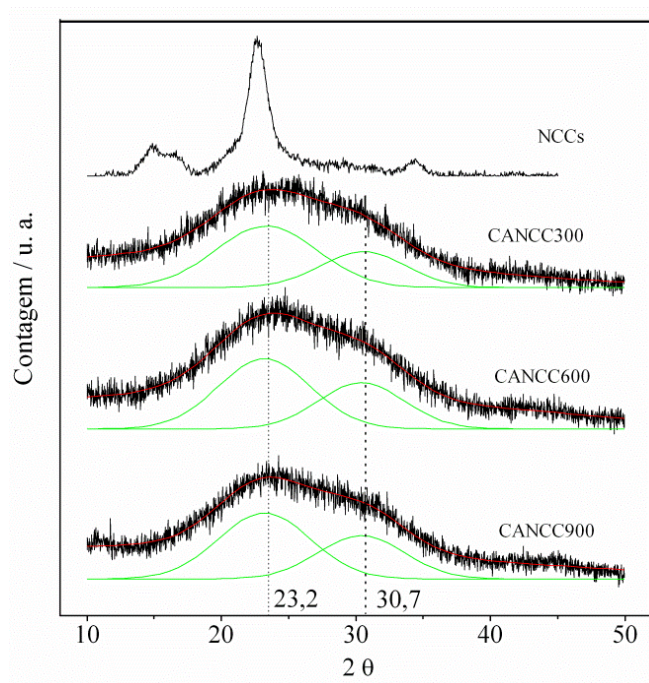


Figura 8.6. Difratomogramas de raios X obtidos para o CNCs e amostras pirolisadas em diferentes temperaturas.

Os perfis dos difratogramas obtidos indicam que a estrutura cristalina dos NCCs é destruída em todas as temperaturas de pirólise com as amostras pirolisadas apresentando padrões característicos de sólidos de baixa cristalinidade [281]. Entretanto, a difração de raios X não permite uma determinação precisa em relação à diferença do grau de ordenamento dos materiais estudados. Diferentemente, os

espectros de espalhamento Raman mostrados na Figura 8.7, permitem uma avaliação mais detalhada sobre a estrutura dos carbonos preparados. Em materiais carbonosos a avaliação dos espectros Raman é baseada principalmente na análise da banda G ($\approx 1590\text{cm}^{-1}$) e D ($\approx 1360\text{cm}^{-1}$). A banda G está relacionada a estruturas de carbono mais organizadas enquanto a banda D está associada a materiais desordenados ou defeituosos [282]. A amostra pirolisada a 300°C apresenta uma absorção quase imperceptível em 1590cm^{-1} . Por outro lado, as amostras CANCC600 e CANCC900 apresentam intensas absorções tanto em 1580cm^{-1} quanto em 1330cm^{-1} sugerindo a presença de carbonos bem organizados e amorfos. Através da intensidade relativa das bandas D e G (I_D/I_G) é possível afirmar que com o aumento da temperatura de pirólise (600 para 900°C) destrói estruturas de carbono organizadas formando materiais menos grafiticos, pois a intensidade relativa I_D/I_G , passa de 0,86 (CANCC600) para 1,3 (CANCC900). Este resultado é a princípio antagônico, pois geralmente, temperaturas mais elevadas aumentam o grau de grafitação de materiais carbonosos. Como os espectros FTIR (Figura 8.3), obtidos para a amostra a 600°C , indicam a presença de grupos funcionais oxigenados, em temperaturas de carbonização mais elevadas, a eliminação destes grupos na forma, principalmente de CO, pode de alguma forma destruir as regiões organizadas das amostras.

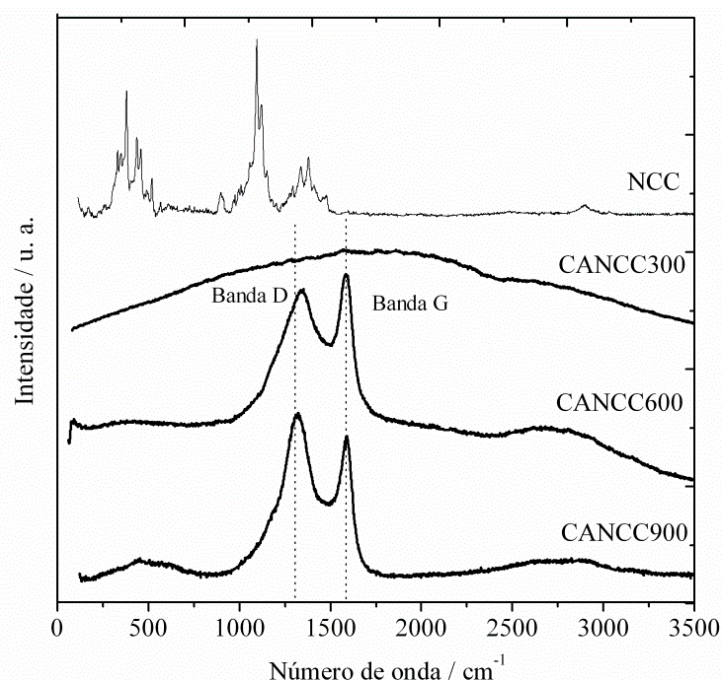
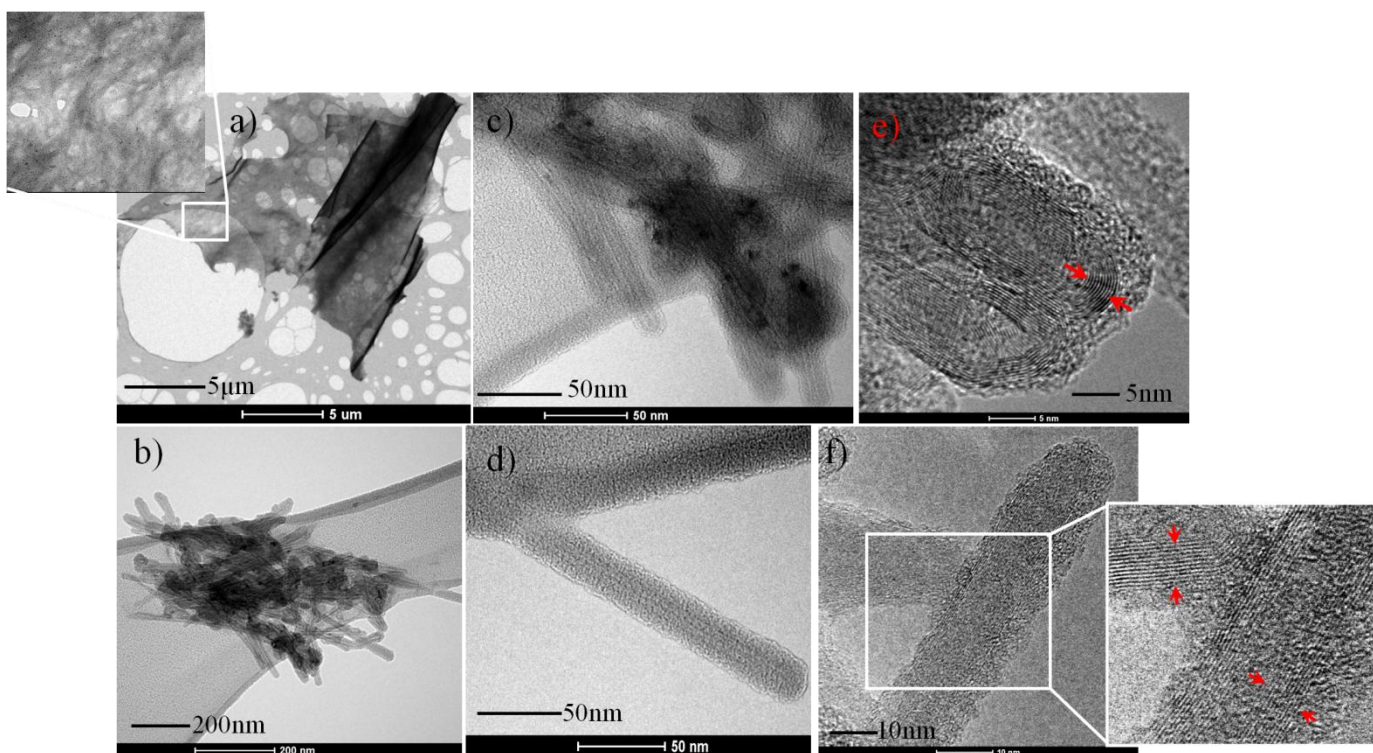


Figura 8.7. Espectros de espalhamento Raman obtidos para os NCCs antes e após a pirólise em diferentes temperaturas.

8.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR)

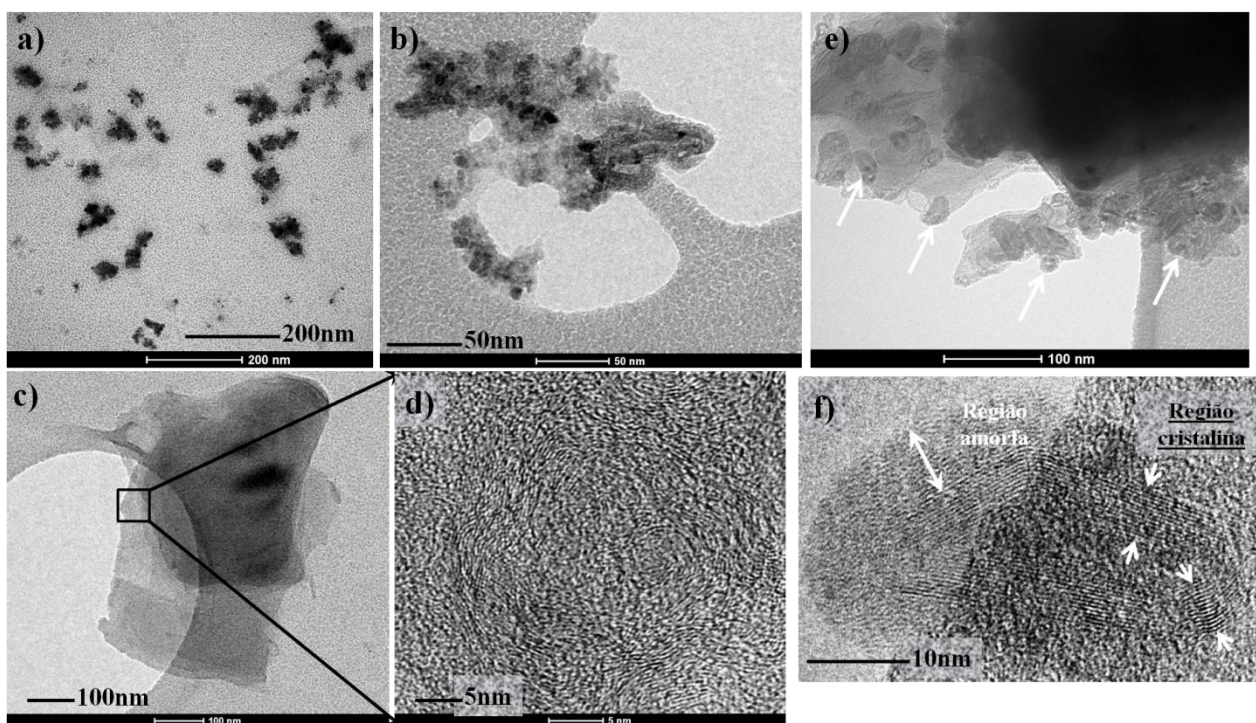
Os espectros de espelhamento Raman indicam a presença de materiais com carbonos amorfos e com organização gráfica. Para complementar os dados obtidos por essa técnica, foi utilizada a microscopia eletrônica de alta resolução (MET-AR). Nas Figuras 8.8, 8.9 e 8.10 as imagens obtidas para as amostras pirolisadas em diferentes temperaturas são mostradas.

Com a pirólise a 300 °C a maioria da amostra é constituída de folhas formadas por aglomerados de estruturas fibrosas (Figura 8.7a), muito semelhante à morfologia observada para NCCs. Uma vez que nesta temperatura de pirólise a carbonização é incompleta, este resultado era esperado. Por outro lado, foi possível verificar a presença de estruturas tubulares (Figura 8.7b, 8.7c e 8.7d). O mais interessante é que estes nanotubos apresentam a camada mais externa constituída de carbono amorfo e o interior altamente organizado, com uma distância interplanar média de 3,24 Å, característica do plano 002 de grafite (Figura 8.7e e 8.7f). Enquanto os NCCs apresentam aproximadamente 6nm de diâmetro, os nanotubos observados, apresentam em média, aproximadamente 25nm e são constituídos de ~10 paredes gráficas (Figura 8.7f).



Figuras 8.8. Imagens obtidas com MET de alta resolução da amostra de NCC pirolisada a 300°C. As setas indicam a presença de 10 planos com uma distância interplanar média de 3,24 Å.

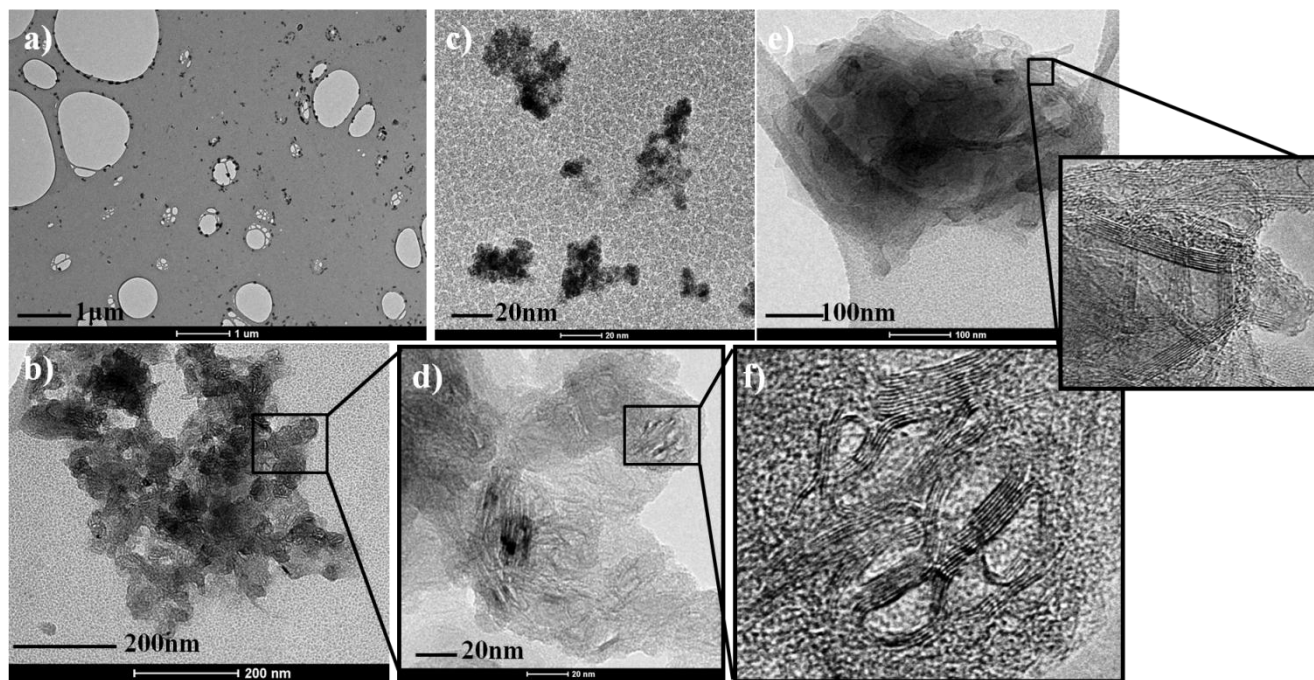
Com a pirólise a 600°C as estruturas tubulares praticamente desaparecem e estruturas com forma esférica, isoladas (Figura 8.9a) e aglomeradas (Figura 8.9b), e na forma de placas (Figura 8.9c) são comumente observadas. Estas placas se formam devido à coalescência dos NCCs durante o tratamento térmico [228]. Uma análise de regiões destas estruturas indica a presença de regiões amorfas e grafíticas (estrutura turbostrática [161]), como mostrado na Figura 8.9d. Além disso, foi verificada também a presença aglomerados de partículas ovalóides (Figura 8.9e). Na Figura 8.9f uma destas estruturas é mostrada em detalhes e pode ser verificado que elas apresentam um interior altamente ordenado (são mais de 10 camadas características do plano 002 de grafite), recoberto com uma camada externa constituída de carbono amorfo. Estas estruturas apresentam características que possibilitam a sua utilização na encapsulação de nanoestruturas, por exemplo, magnéticas que apresentam ampla aplicação em catálise e em processos que envolvam fenômenos de adsorção [210].



Figuras 8.9. Imagens obtidas com MET de alta resolução da amostra de NCC pirolisada a 600°C. Em e) as setas indicam a presença estruturas ovalóides.

Já em 900°C as estruturas mais comuns são nanoesferas de aproximadamente 10nm de diâmetro, constituídas de carbono amorfo (Figura 8.10a e c) e aglomerados de ovalóides semelhantes aos observados na amostra CANCC600 (Figura 8.10c, d e f).

Todavia, a presença de placas e folhas constituídas de carbono amorfo são também observadas (Figura 8.10e).



Figuras 8.10. Imagens das nanoestruturas de carbono obtidas com MET de alta resolução da amostra de NCC pirolisada a 900°C.

Na Figura 8.11 uma representação esquemática da evolução da morfologia com a pirólise nas três diferentes temperaturas é apresentado.

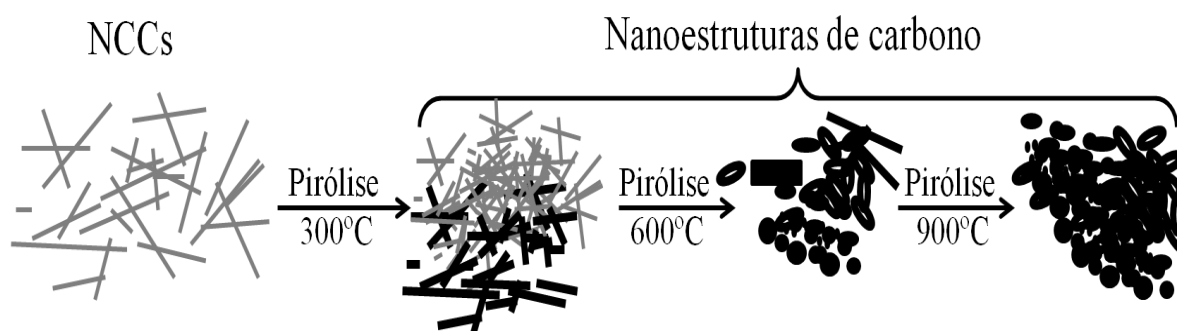


Figura 8.11. Evolução da morfologia das nanoestruturas de carbono em função da temperatura de pirólise. Com a pirólise a 300°C tem-se uma carbonização incompleta, porém pode ser verificada a presença de nanotubos de carbono, que praticamente desaparecem com a pirólise a 600-900°C. Nestas temperaturas as principais estruturas são placas, esferas e estruturas ovais constituídas de carbono amorfo e grafítico.

8.5 Adsorção de bisfenol A: resultados preliminares

Os materiais à base de carbono obtidos com a pirólise dos NCCs foram estudados como adsorventes para o contaminante emergente bisfenol A (Figura 8.12).

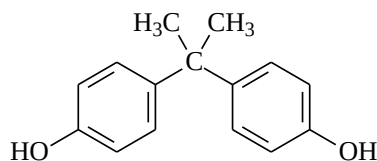


Figura 8.12. Estrutura molecular do bisfenol A.

O bisfenol A é utilizado na preparação dos policarbonatos, uma classe de materiais muito utilizados na preparação de diversos utensílios domésticos, incluindo acessórios infantis como mamadeira, chupetas, etc. Seu uso na confecção destes objetos foi recentemente proibido no Brasil [283], pois foi demonstrado que a exposição de seres humanos ao bisfenol A poderia provocar câncer de mama, problemas cardíacos, além de danos a fetos e distúrbios endócrinos em crianças [284].

Nos últimos anos muitas alternativas de remoção e degradação destas substâncias têm sido consideradas, incluindo a adsorção[285-287]. Assim os materiais pirolisados a 300, 600 e 900°C foram testados com adsorventes para esta substância.

Primeiramente foi realizado um estudo para verificar qual dos materiais apresentava a maior capacidade de adsorção. Como mostrado na Figura 8.13, a amostra CANCC900 é a que apresenta a maior capacidade de adsorção. Porém, antes da obtenção da isoterma de adsorção de bisfenol A com a amostra CANCC900, um estudo sobre a cinética de adsorção foi realizado. O resultado obtido mostrou que a de adsorção do bisphenol A pelo material CANCC900 é muito rápida atingindo o equilíbrio em menos de 5 minutos de contato com a solução. Todavia, para garantir o equilíbrio da adsorção com concentrações iniciais mais elevadas, as isotermas foram obtidas com um tempo de contato de 24 horas. Na Figura 8.14 a isoterma obtida é apresentada. Para fins de comparação uma isoterma de adsorção com uma amostra de carvão ativo comercial (CA α) com área BET de 900m²g⁻¹ foi também construída. Uma análise geral das isotermas obtidas indica que a adsorção sobre o carvão ativo apresenta um patamar bem definido ao redor de 180mgg⁻¹. Por outro lado, os resultados obtidos para a amostra CANCC900, apresenta diferentes patamares de adsorção (indicados pelas setas na Figura 8.14a) sugerindo uma adsorção em multicamadas. Com o objetivo de determinar

a capacidade de máxima de adsorção de bisfenol A para os materiais testados, os dados experimentais destas isotermas foram ajustados utilizando o modelo de Langmuir (Figura 8.14b). É importante destacar que o ajuste dos dados para a amostra CANCC900 foi realizado até o primeiro patamar, característico da primeira camada de adsorção. Os resultados obtidos para as capacidades máximas de adsorção são mostrados na Tabela 8.3 assim como as capacidades de adsorção de bisfenol A obtidas em outros trabalhos com diferentes materiais. Como pode ser verificado, a amostra CANCC900 apresenta uma alta capacidade de adsorção, ~5 vezes maior que o resultado obtido para a amostra CA α e mais alto que os valores obtidos para nanotubos de carbono de paredes simples, até então os melhores materiais adsorventes para este contaminante [288].

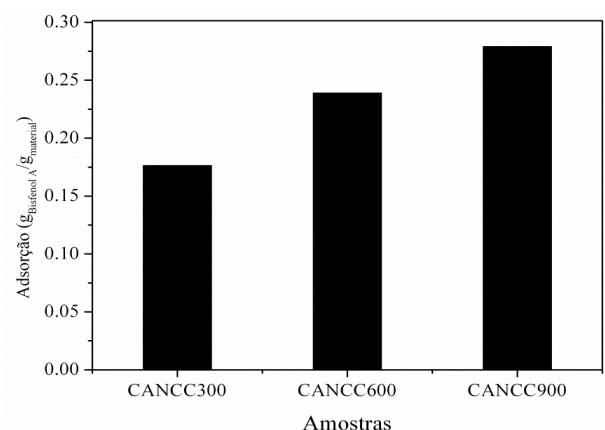


Figura 8.13. Capacidade de adsorção dos NCCs após a pirólise a 300, 600 e 900 °C por 1 hora. Estes resultados foram obtidos com a adição de 1,0mg dos adsorventes em 25 mL de uma solução de bisfenol A com concentração de 20 mg/L.

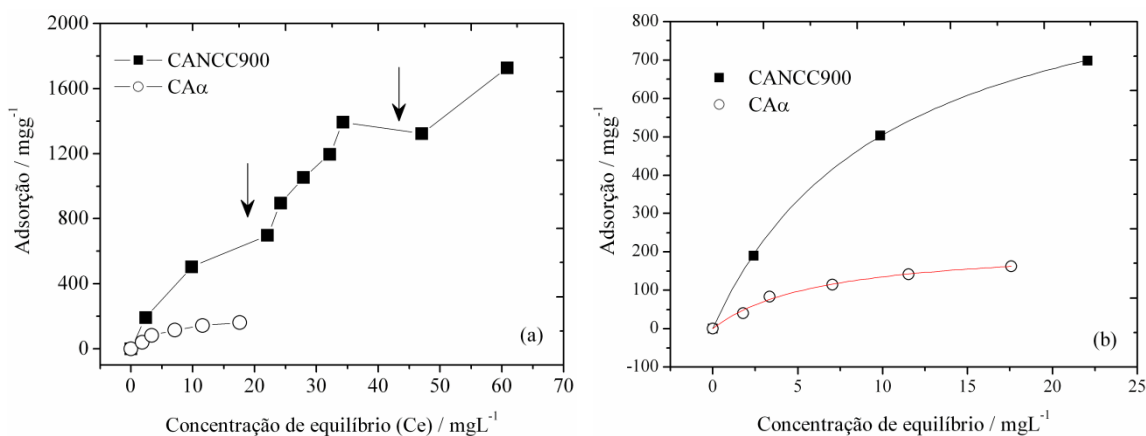


Figura 8.14. (a) Isotermas de adsorção (Temperatura = 25 ± 2 °C) obtidas para a amostra CANCC900 e carvão ativado alpha LA (CA α). (b) Isotermas ajustadas com o modelo de Langmuir.

Tabela 8.3: Capacidade máxima de adsorção (Q) obtida com a equação de Langmuir para a adsorção do bisfenol A nas amostras CANCC900 ($r^2=0,999$) e CA α ($r^2=0,994$) e valores obtidos em outros trabalhos.

Amostras	Q /mg.g ⁻¹	Referências
CANCC900	1029	Esta tese
CA α	221	Esta tese
Carvões preparados com serragem	15-30	[289]
Zeólita hidrofóbica	120	[290]
Nanotubos de carbono paredes simples	800	[288]
Carvão ativo modificado	432	[291]
Carvão ativo	328	[285]
Montmorilonita modificada	32	[292]

Alguns autores têm demonstrado que a área superficial desempenha importante papel na adsorção de bisfenol A [288]. Na Figura 8.15 a adsorção de bisfenol A foi traçada em função da área superficial das amostras de carbono pirolisadas a 300, 600 e 900°C.

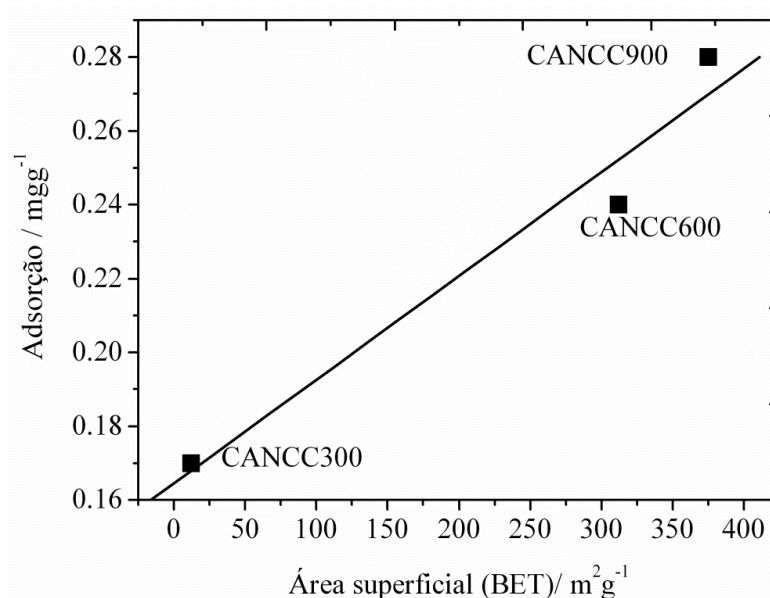


Figura 8.15. Efeito da área superficial na capacidade de adsorção de bisfenol A pelas amostras pirolisadas a 300, 600 e 900 °C. Os valores de adsorção foram obtidos com uma concentração inicial da solução de bisfenol A de 20 mg/L na presença de 1,0mg dos adsorventes.

De fato, a capacidade de absorção é proporcional à área superficial destas amostras. Porém, outras variáveis como a química de superfície e a estrutura de poros podem interferir profundamente nos resultados de adsorção. A estrutura de poros, por exemplo, determina a acessibilidade a superfície do adsorvente. Essa acessibilidade pode ser a responsável pela relativa baixa capacidade de adsorção verificada para a amostra CA α (área BET = 900m²g⁻¹), um material essencialmente microporoso. Dessa forma, os resultados indicam que a estrutura de poros, especificamente os mesoporos, desempenha um papel relevante na adsorção do bisfenol A, visto que a área do CA α é consideravelmente maior que a da amostra CANCC900.

8.6 Conclusões parciais

A pirólise controlada dos NCC foi realizada com sucesso gerando materiais com diferentes características físico-químicas. Com a pirólise a 300°C tem-se uma carbonização incompleta, entretanto foi possível identificar a presença de estruturas tubulares com ordenamento grafítico. Com o aumento da temperatura de pirólise (600-900°C) as estruturas tubulares desaparecem e outras, principalmente esféricas e ovais são predominantes. Além disso, há um aumento no ponto de carga zero, que passa de ~7 para ~11, na área superficial específica e volume de micro e mesoporos com o aumento da temperatura de pirólise. Tanto área quanto a estrutura de poros desempenharam importante papel na capacidade de adsorção de bisfenol A. Neste contexto, amostra CANCC900 apresentou uma significativa afinidade pela molécula do bisfenol, com uma rápida e alta capacidade de adsorção. A capacidade máxima de adsorção obtida com o ajuste dos dados experimentais com a isoterma de Lagmuir foi de 1029mgg⁻¹.

8.7 Perspectivas para trabalhos futuros

Os resultados anteriores mostraram que diferentes nanoestruturas de carbono amorfo e grafítico podem ser obtidas a partir dos NCCs, inclusive nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Dessa forma, o principal foco para futuros trabalhos incluem o maior controle do processo, purificação, funcionalização e aplicação destes materiais.

Os resultados discutidos anteriormente sugerem que a com pirólise a 300°C a formação dos nanotubos acontecem, numa extensão pequena e com uma camada externa, relativamente espessa, de carbono amorfo. Por outro lado, com a pirólise a

600°C, eles praticamente desaparecem, indicando que nesta temperatura algum processo, como desidratação e principalmente eliminação de CO e CO₂ destroem as estruturas ordenadas. Dessa forma, com o objetivo de otimizar a preparação destes nanomateriais pirólises com diferentes tempo e temperaturas foram realizadas (Tabela 8.S2). Resultados preliminares obtidos com espectroscopia de espalhamento Raman sugerem que a pirólise controlada está gerando materiais com grau de grafitização cada vez maior (Figura 8.16 e 8.17). Essa é uma verificação importante uma vez que o objetivo desta pirólise controlada é a obtenção de nanotubos de carbono.

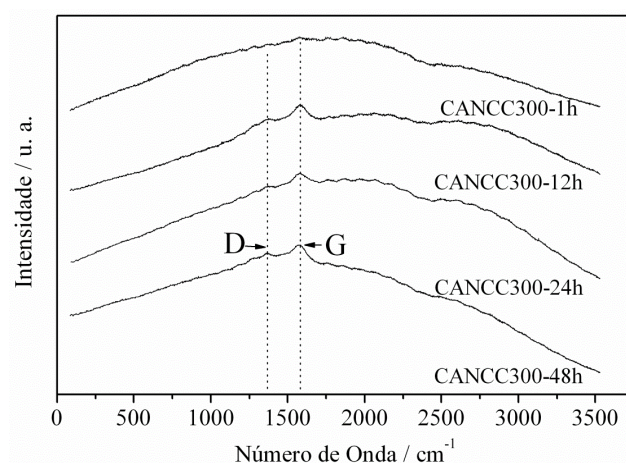


Figura 8.16. Evolução da estrutura gráfitica do carbono preparado 300°C em diferentes intervalos de tempo.

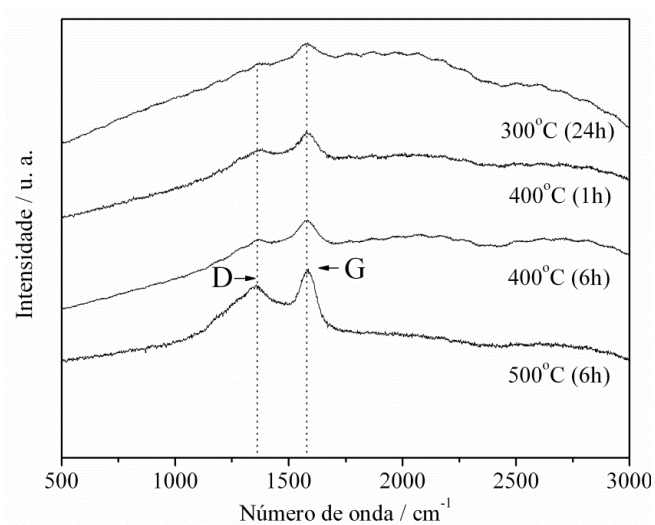


Figura 8.17. Evolução da estrutura gráfitica do carbono preparado 300°C por 24 horas com o tratamento térmico a 400 e 500°C.

Outro trabalho já iniciado está relacionado à presença das estruturas ovalóides observadas. Estas estruturas poderão ser utilizadas na encapsulação de nanoestruturas, por exemplo, magnéticas para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes e catalíticos. Na Figura 8.18 uma imagem de estrutura de ferro encapsuladas é mostrado. Além dessas perspectivas, mais resultados sobre a adsorção de bisfenol A já estão sendo coletados.

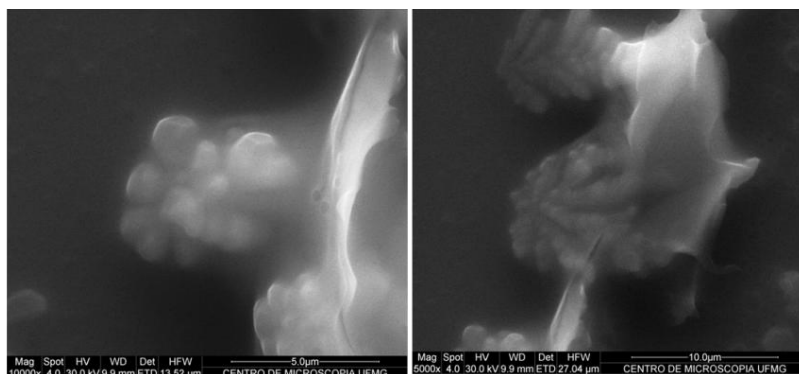
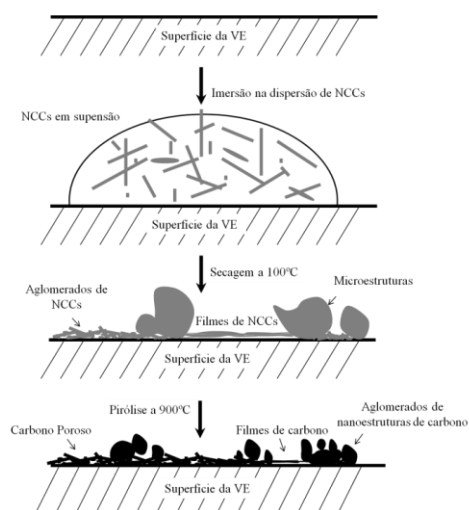


Figura 8.18. Imagens obtidas com MEV mostrando partículas de ferro recobertas com carbono. Estruturas obtidas através da simples mistura de um sal de ferro a dispersão de NCCs, que foram posteriormente pirolisados.

Capítulo IX

Modificação da superfície da vermiculita expandida com nanoestruturas de carbono obtidas através da decomposição térmica de NCCs

Como demonstrado no Capítulo VIII, os NCCs são materiais que apresentam grandes potencialidades como precursores na preparação de carbonos nanoestruturados. Estas nanoestruturas de carbono podem ser utilizadas na preparação de diferentes materiais compósitos híbridos, como por exemplo, a modificação das características superficiais de diferentes materiais. A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de ferro e



magnésio, que quando aquecida na faixa de 800 a 1000 °C, expande-se abruptamente aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas. Essa esfoliação faz com que a vermiculita expandida (VE) tenha baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm³) e elevada capacidade de troca catiônica. Além destas propriedades, a VE é isolante térmico e acústico, apresentando potenciais

aplicações tecnológicas e ambientais [219, 293-297]. Entretanto, a modificação controlada da superfície da VE é considerada um fator chave para o desenvolvimento de aplicações especiais para esta argila [202, 204, 298]. Neste Capítulo é demonstrado que os NCCs podem ser dispersos através da superfície do argilomineral vermiculita e decompostos para produzir uma camada nanoestruturada de carbono. Para finalizar, os compósitos híbridos obtidos foram utilizados na absorção de óleo vegetal de soja e de motor, como demonstração para uma possível aplicação deste material na remediação de corpos de água contaminados com estes tipos de substância.

9.1 Dispersão dos NCCs sobre a superfície da vermiculita

Os NCCs preparados através da hidrólise com H_2SO_4 podem ser facilmente dispersos na superfície de argilas, como a vermiculita, uma vez que a dimensão nanométrica destas estruturas permite que ela difunda através das estruturas lamelares da argila e também devido às interações existentes entre os NCCs e os grupos superficiais da argila através de ligações de hidrogênio.

Para deposição dos NCCs na superfície da vermiculita, o argilomineral foi imerso em uma suspensão aquosa de NCCs. Logo após os ciclos de imersão das argilas na suspensão de NCCs e secagem dos materiais, espectros FT-IR das argilas recobertas foram obtidos e são mostrados na Figura 9.1, juntamente com o espectro dos NCCs. Os espectros FT-IR indicam que após os ciclos de imersão, os NCCs são efetivamente depositados na superfície da VE. A amostra VE/NCC4 apresenta as bandas características de estiramento C-H e deformação de grupos $-\text{CH}_2$ centrada em 2900 cm^{-1} (Figura 9.1A) e 1430 cm^{-1} (Figura 9.1B). Além destas, uma absorção característica da estrutura sacarídea dos NCCs podem ser verificada em 1160 cm^{-1} [251] e também um estreitamento da banda correspondente ao estiramento O-H, centrada em 3300 cm^{-1} no espectro do composto VE/NCC4 em relação ao espectro da vermiculita não modificada.

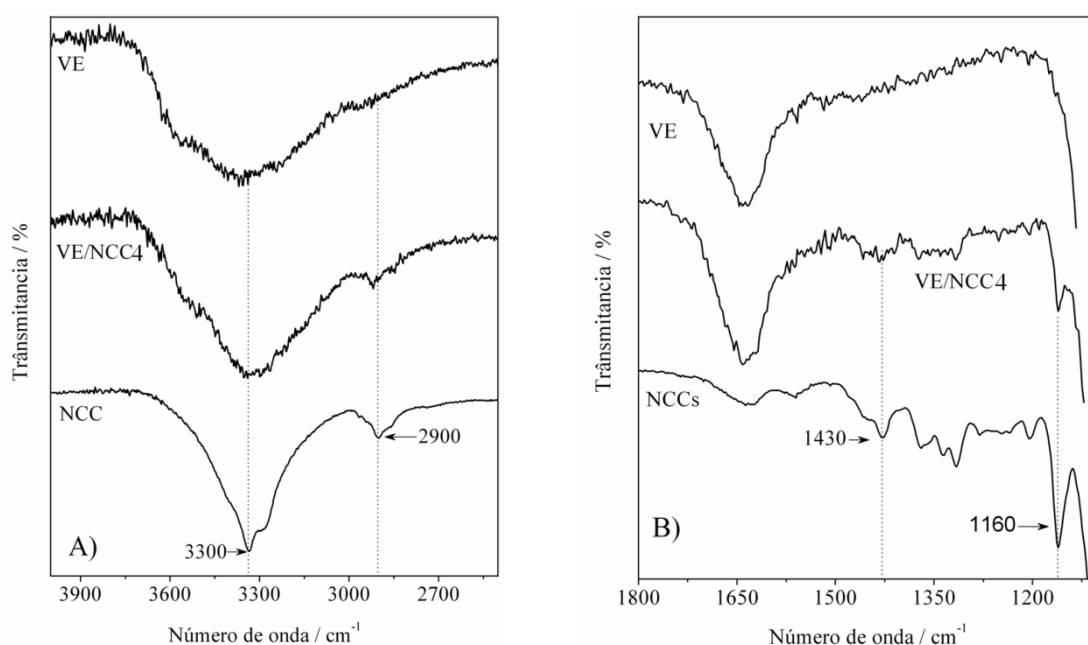


Figura 9.1. Espectros FT-IR obtidos para a amostra VE, VE/NCC4 e NCCs liofilizados

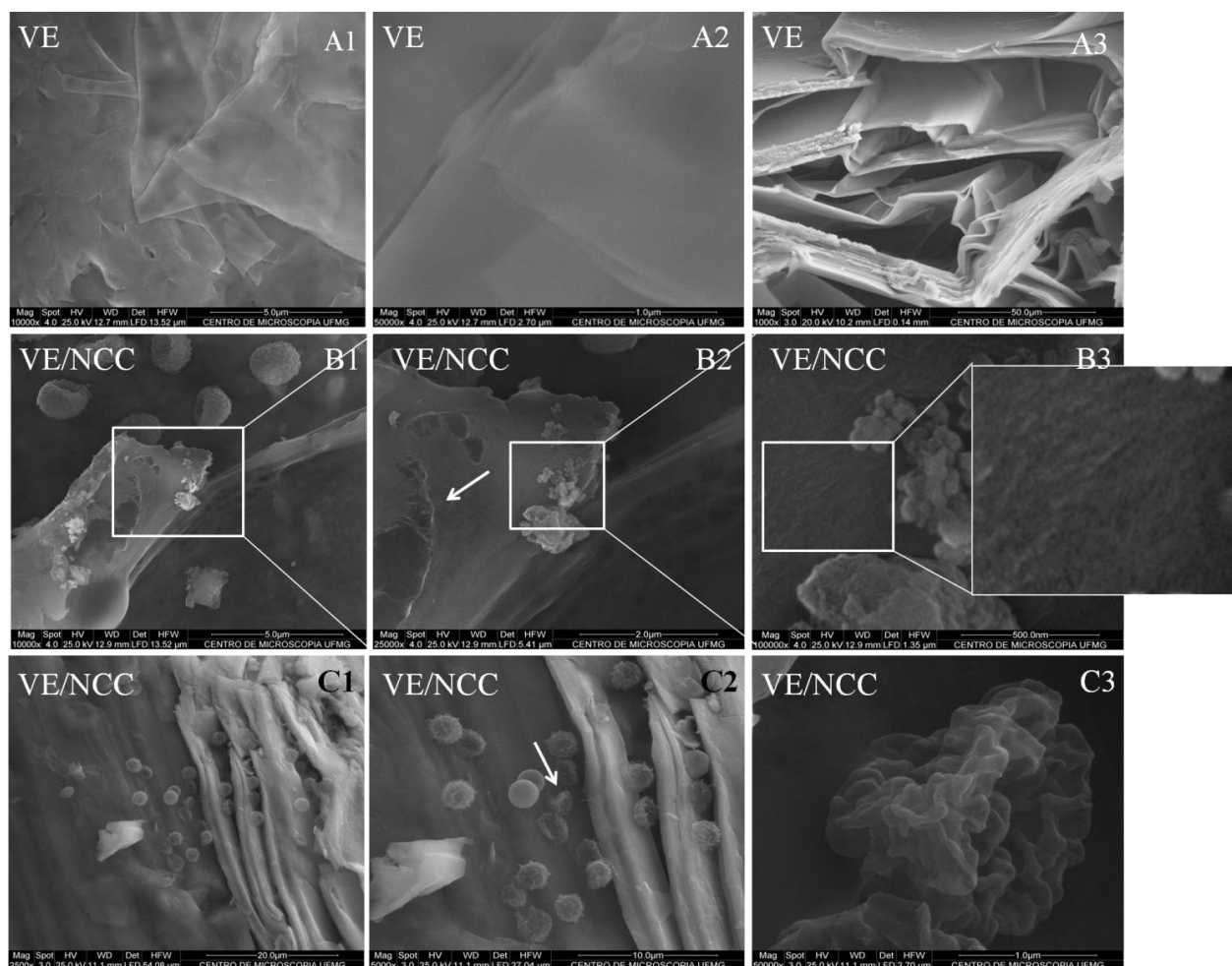


Figura 9.2. Imagens obtidas com MEV da superfície e laterais das amostras VE (A) e VE/NCC4 (B e C).

A dispersão das nanoestruturas de celulose sobre a superfície da VE foi também investigada com MEV e mapeamento com energia dispersiva de raios X (EDS). Em geral, as imagens obtidas com MEV mostram que os NCCs foram bem dispersos sobre a superfície da vermiculita (Figura 9.2). De acordo com a Figura 9.2A, a superfície e laterais da vermiculita são suaves, regulares e sem qualquer tipo de rugosidade. Após a deposição dos NCCs, diferentes estruturas e morfologias são formadas sobre a superfície (Figura 9.2 B) e laterais (Figura 9.2 C) da VE. Na maioria da superfície da vermiculita pode ser observada a formação de uma morfologia mais irregular (rugosa) (Figura 9.2 B3) com a formação de uma textura fibrosa (Figura 9.2 B2) indicando o recobrimento com os NCCs. Em algumas regiões, tanto da superfície (Figura 9.2 B1 e B3) quanto das laterais (Figura 9.2 C1) foi estabelecida a presença de alguns aglomerados de celulose e também algumas microestruturas esféricas, mostrada em detalhes na Figura 9.2 C3.

A Figura 9.S1 (Anexo 1) mostra o espectro EDS obtido para a região mostrada na Figura 9.2 C2. Este espectro indica a presença de diferentes elementos incluindo, Si, Al, Mg, característicos da estrutura do argilomineral, e também de C, proveniente dos NCCs depositados. A distribuição destes elementos obtida com mapeamento por EDS mostra a presença de Si e Al por toda a superfície e, como esperado, as estruturas esféricas de celulose geram regiões escuras nos mapas de Si e Al e regiões mais claras, intensas no mapa de C (Figura 9.3). Além disso, é interessante observar que o mapa de carbono sugere a presença deste elemento por toda a superfície da argila.

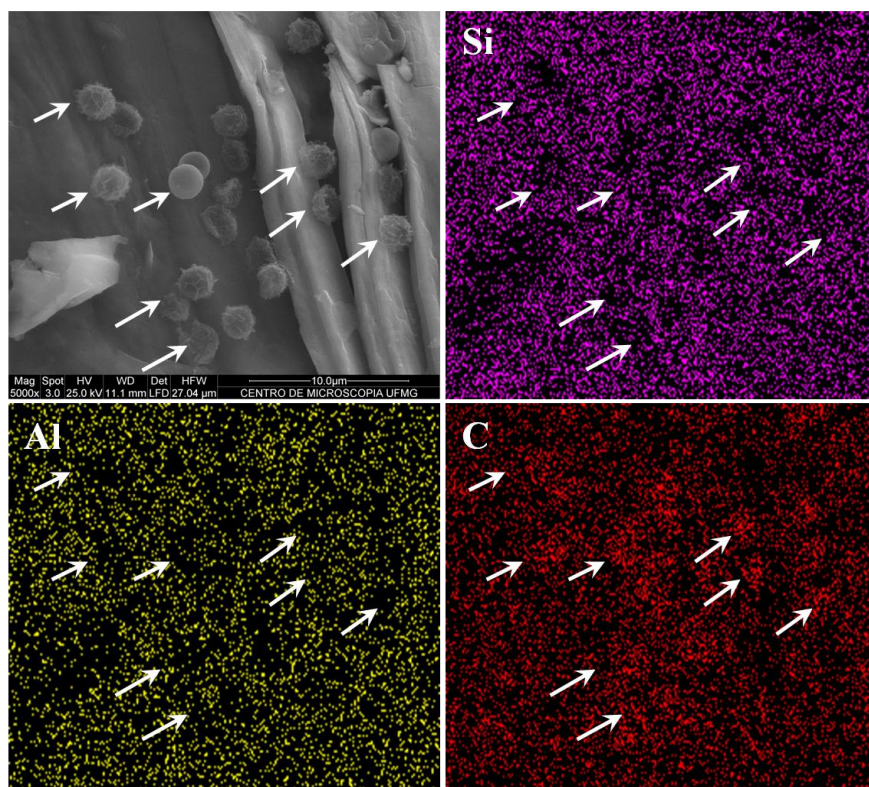


Figura 9.3. Distribuição dos elementos Si, Al e C na superfície da amostra VE/NCC obtidas através do mapeamento com energia dispersiva de raios X (EDS).

A Figura 9.4A mostra as curvas termogravimétricas (TG), em N_2 , obtidas para a VE, os NCCs e o compósito VE/NCC4. Na Figura 9.4B a amplificação da região marcada na Figura 9.4A é mostrada. A vermiculita pura apresenta uma pequena perda de massa ($< 2\%$) em toda faixa de temperatura analisada, relacionada à desidroxilação e decomposição de carbonatos em temperaturas maiores que $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [202]. Por outro lado, a TG do compósito VE/NCC apresenta três regiões de perda de massa mais acentuada. Uma localizada entre $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$, outra em $470\text{-}530\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outra acima de 600

°C. A primeira perda de massa (2-3%) é relacionada à decomposição dos NCCs dispersos na superfície da VE com pode ser observado na TG dos NCCs puros. A perda de massa acima de 600°C observada nos compósitos é também características dos NCCs puros (Figura 9.4A). Já a perda de massa de ~1-2% observada no compósitos, próximo a 500°C, não é característico da VE e nem dos NCCs.

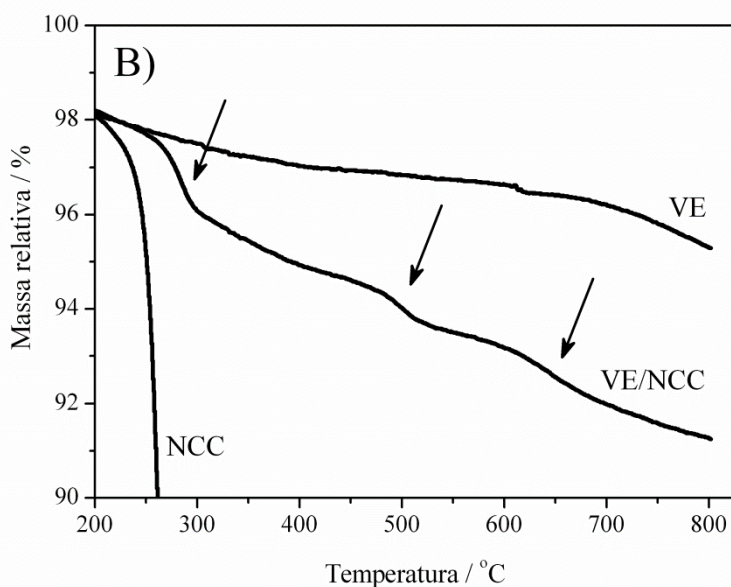
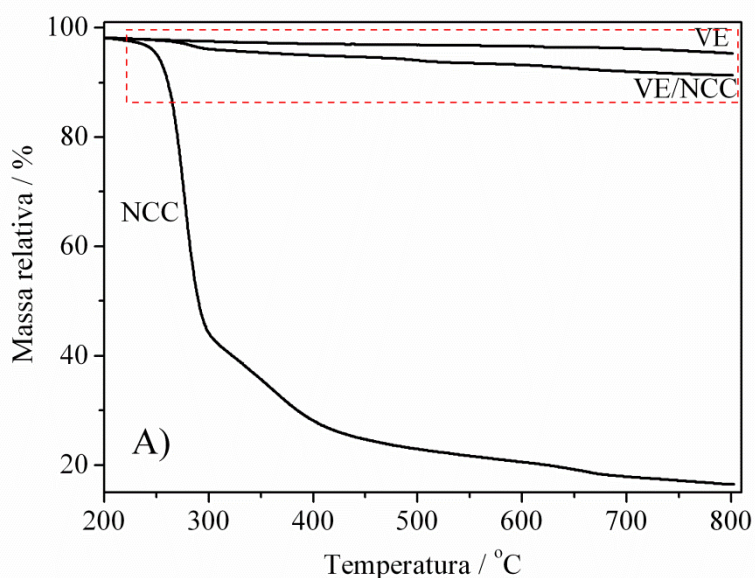


Figura 9.4. (A) Curvas termogravimétricas obtidas para as amostras VE, VE/NCC em atmosfera de N₂. (B) Amplificação da região de massa relativa de 100 a 90%.

Dessa forma, esta perda de massa pode estar relacionada ou com a mudança de estruturas dos carbonos formados (grafitização ou eliminação de grupos superficiais como os carboxílicos), ou um indicativo da presença de NCCs incorporados entre as lamelas da argila, que atuaria como um isolante térmico, dificultado a decomposição das nanoestruturas orgânicas.

Baseado nestes resultados, os compósitos VE/NCCs foram tratados em atmosfera de N_2 a $900^\circ C$, durante 15 minutos, para produção de estruturas de carbono mais estáveis.

9.2 Decomposição térmica dos compósitos VE/NCCs: caracterização dos compósitos VE/CA-NCCs

Como mostrado na Figura 9.5, após o tratamento térmico as amostras de vermiculita tonam-se mais escuras apresentando uma coloração gráfica devido à formação do carbono na sua superfície.

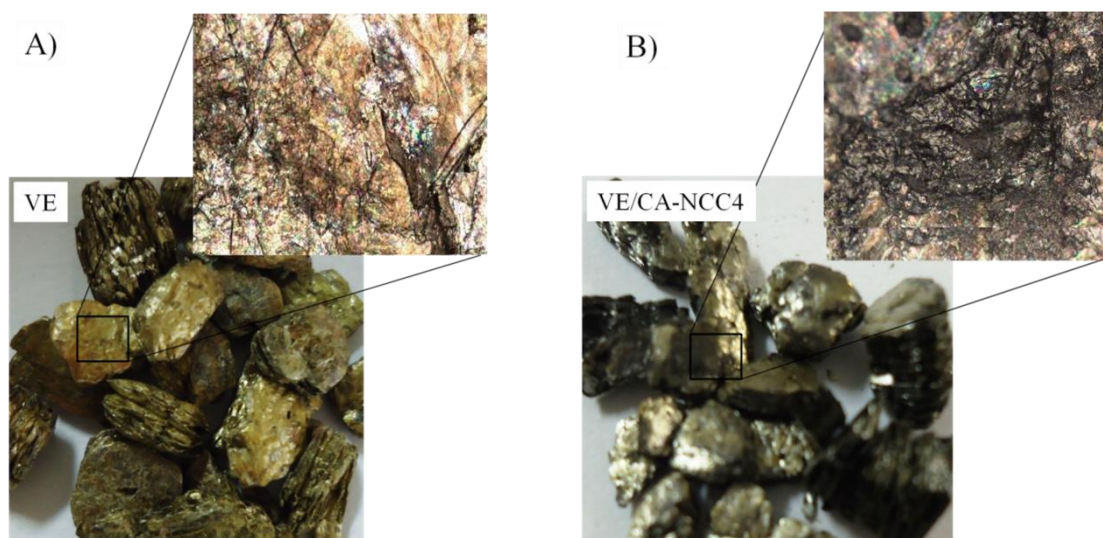


Figura 9.5. Imagens das vermiculitas antes (A) e após o tratamento térmico a $900^\circ C$ (B). O detalhe em A e B mostra a imagem obtida com microscopia óptica da superfície destes materiais.

A quantidade de carbono formada nas amostras com 1 e 4 ciclos de imersão na suspensão de NCCs foi determinada através de análise elementar e apresentaram respectivamente, 0,22 e 0,52% de carbono.

A análise da superfície dos compósitos VE/NCCs após o tratamento térmico a 900°C com espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 9.6) mostra as típicas bandas de absorção características de estruturas de carbono, as bandas D e G. A primeira, localizada ao redor de 1350cm⁻¹, é associada a materiais de carbono amorfo ou defeituoso e a segunda, localizada entre 1500 e 1600cm⁻¹ é associada a estruturas de carbono mais organizadas, grafíticas [282]. A intensidade relativa das bandas G e D (I_G/I_D), obtidas para as amostras com diferentes quantidades de carbono, variou entre 0,9 e 1,1 indicando que a decomposição dos NCCs não produz somente carbonos amorfos, mas também uma significativa quantidade de carbono organizado. Este resultado está de acordo com as observações dos carbonos preparados com a pirólise controlada dos NCCs a 900 °C, discutida no Capítulo anterior. É interessante comentar que o espectro de espalhamento Raman obtido em diferentes regiões, não mostra as típicas bandas da VE, sugerindo que a maioria da superfície da argila encontra-se recoberta com carbono. De fato, o mapeamento dos elementos Si, Al e C com EDS, mostrados na Figura 9.7 confirma essa observação.

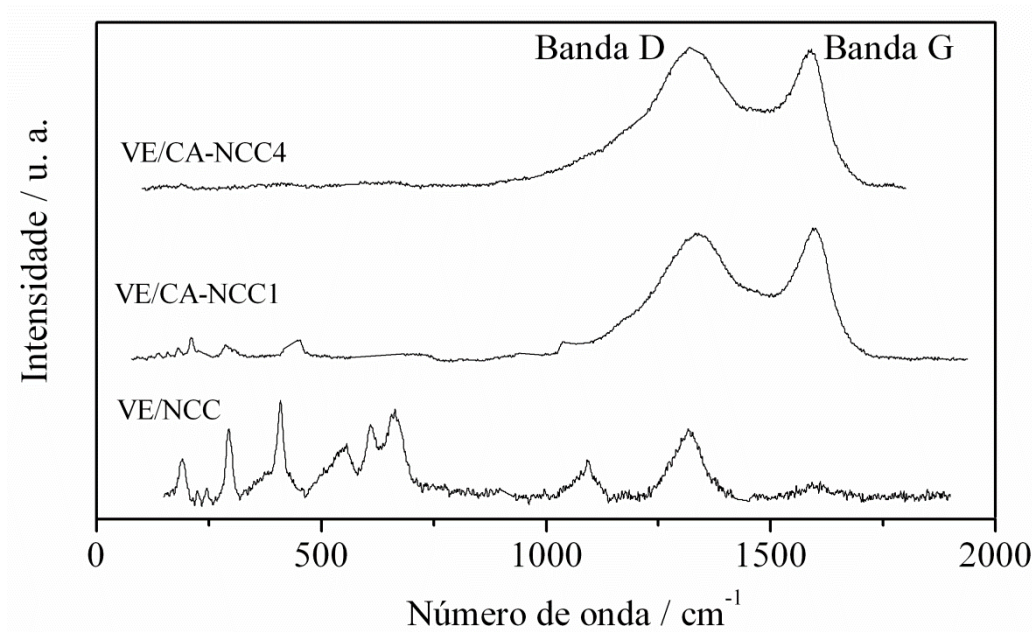


Figura 9.6. Espectros de espalhamento Raman da superfície da vermiculita recoberta com NCCs antes e após a decomposição térmica a 900°C.

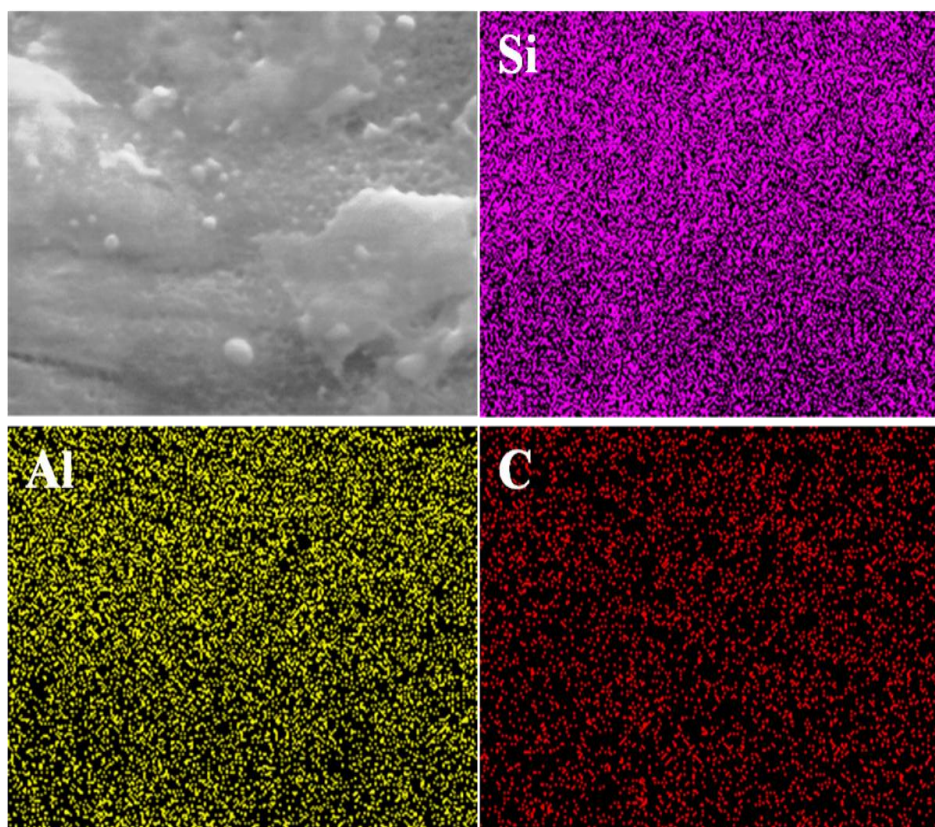


Figure 9.7. Distribuição dos elementos Si, Al e C na superfície da amostra VE/NCC4 obtidas através do mapeamento com energia dispersiva de raios X (EDS) após o tratamento térmico a 900 °C. O espectro de EDS é mostrado na Figura 9.S2.

Na Figura 9.8B as imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura da superfície e laterais do compósito VE/NCC4 após o tratamento térmico são mostradas. Para fins de comparação as imagens da VE são mostradas nas Figuras 9.8A. Como pode ser observado, após o tratamento térmico a 900°C, a morfologia da VE muda completamente, uma vez que diferentes estruturas de carbono são formadas. Na Figura 9.8 B1 e B2 algumas partículas esféricas com diâmetro variando entre 10 e 200nm podem ser claramente observadas. Na Figura 9.8B4 pode ser observado que após a pirólise, os carbonos formados na superfície da argila geram uma superfície irregular altamente porosa. Podem ser observados aglomerados formados por partículas com morfologia esférica de aproximadamente 50nm (Figura 9.8B5). Além disso, em algumas regiões, foi verificada a formação de filmes e/ou tiras (fitas) de 50-200 nm de largura que se estendem sobre a superfície da VE (Figura 9.8 B6).

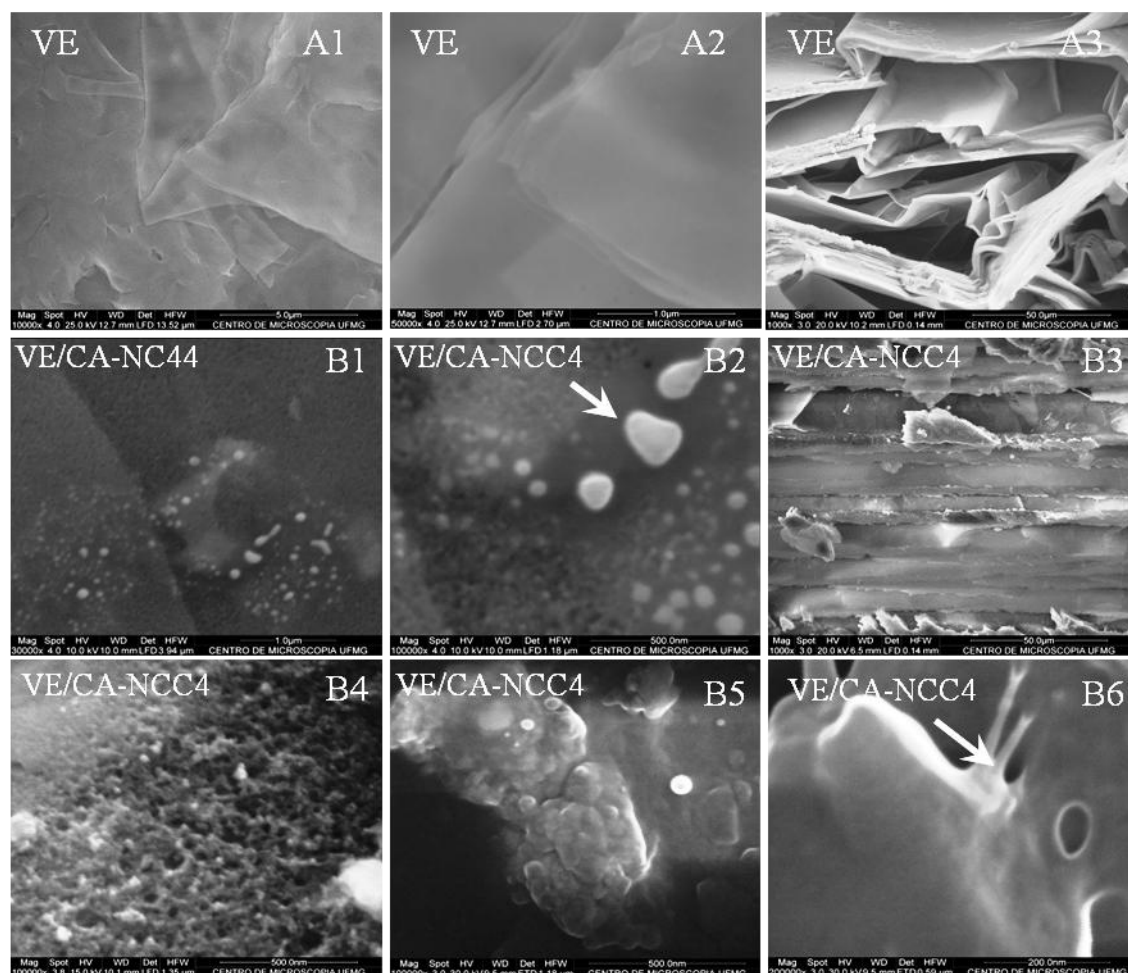


Figure 9.8. Imagens obtidas com MEV da superfície e lateral das amostras VE e VE/CA-NCC4.

9.3 Capacidade de absorção de óleo

A vermiculita e compósitos preparados foram usados como material para absorção de óleo vegetal de soja e óleo de motor. Os resultados dessa absorção são mostrados na Figura 9.9. A VE absorve montantes similares de óleos vegetais e de motor sendo a capacidade de absorção de aproximadamente $0,4 \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{VE}}$. Resultados similares foram observados para as amostras recobertas com NCCs. Todavia, após o tratamento térmico, pode ser observado um aumento significativo na capacidade de absorção de óleo. Apesar da área superficial específica (BET) do material aumentar de $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (VE) para $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (VE/CA-NCC4), nós acreditamos que a principal propriedade, responsável por este aumento, é a modificação do caráter hidrofóbico/hidrofílico, uma vez que há uma melhor interação entre as regiões apolares da estrutura os óleos estudados com a superfície hidrofobizada da VE [202, 204]. Dessa forma, é esperada

uma relação crescente da absorção de óleo com o aumento do caráter hidrofóbico da superfície da vermiculita, que é proporcional a quantidade de carbono depositada. Na Figura 9.10 está relação é mostrada e confirmada.

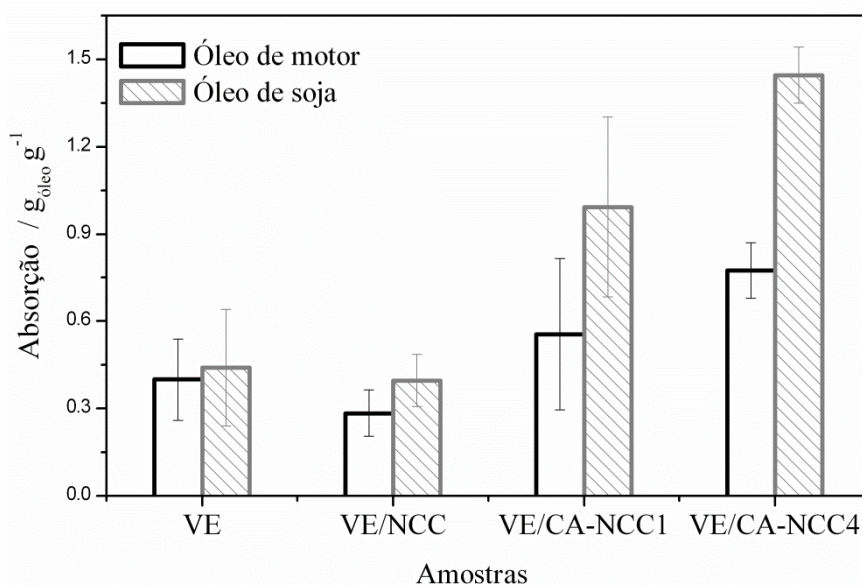


Figura 9.9. Capacidades de absorção de óleo de soja e de motor das amostras VE, VE/NCC, VE/CA-NCC1 e VE/CA-NCC4.

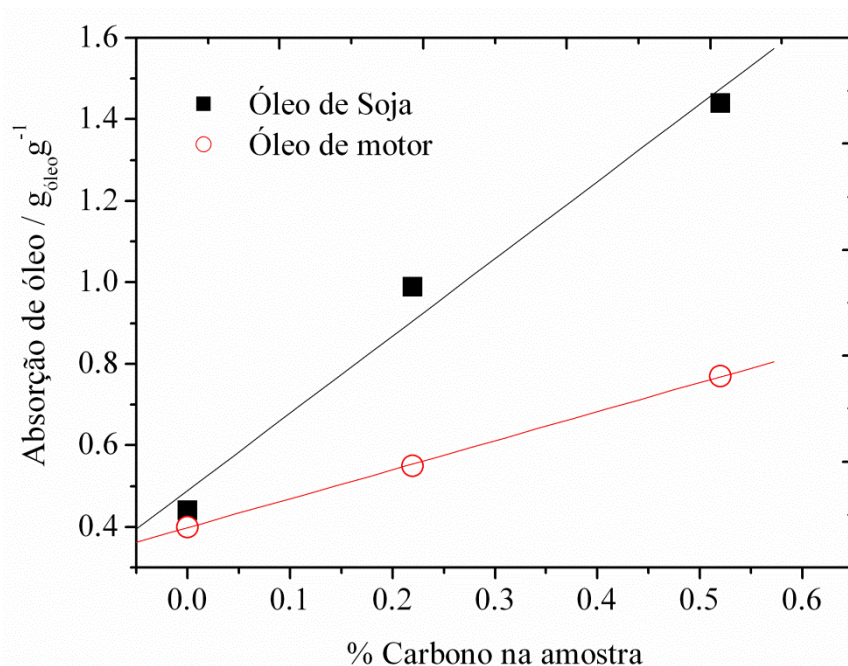


Figura 9.10. Relação entre a capacidade de absorção de óleo e a quantidade de carbono depositada sobre a estrutura da argila. Os percentuais de carbono foram obtidos através de análise elementar.

É importante destacar que a utilização de fibras de celulose tradicionais não seria possível, pois estas são insolúveis na maioria dos solventes ordinários polares e apolares. Já os NCCs, devido à dimensão nanométrica e a boa estabilidade da dispersão aquosa podem se difundir, dispersar e interagir efetivamente com a estrutura da VE através de ligações de hidrogênio.

Por fim na Figura 9.11 é mostrada uma representação esquemática da impregnação e decomposição dos NCCs sobre a superfície do argilomineral vermiculita.

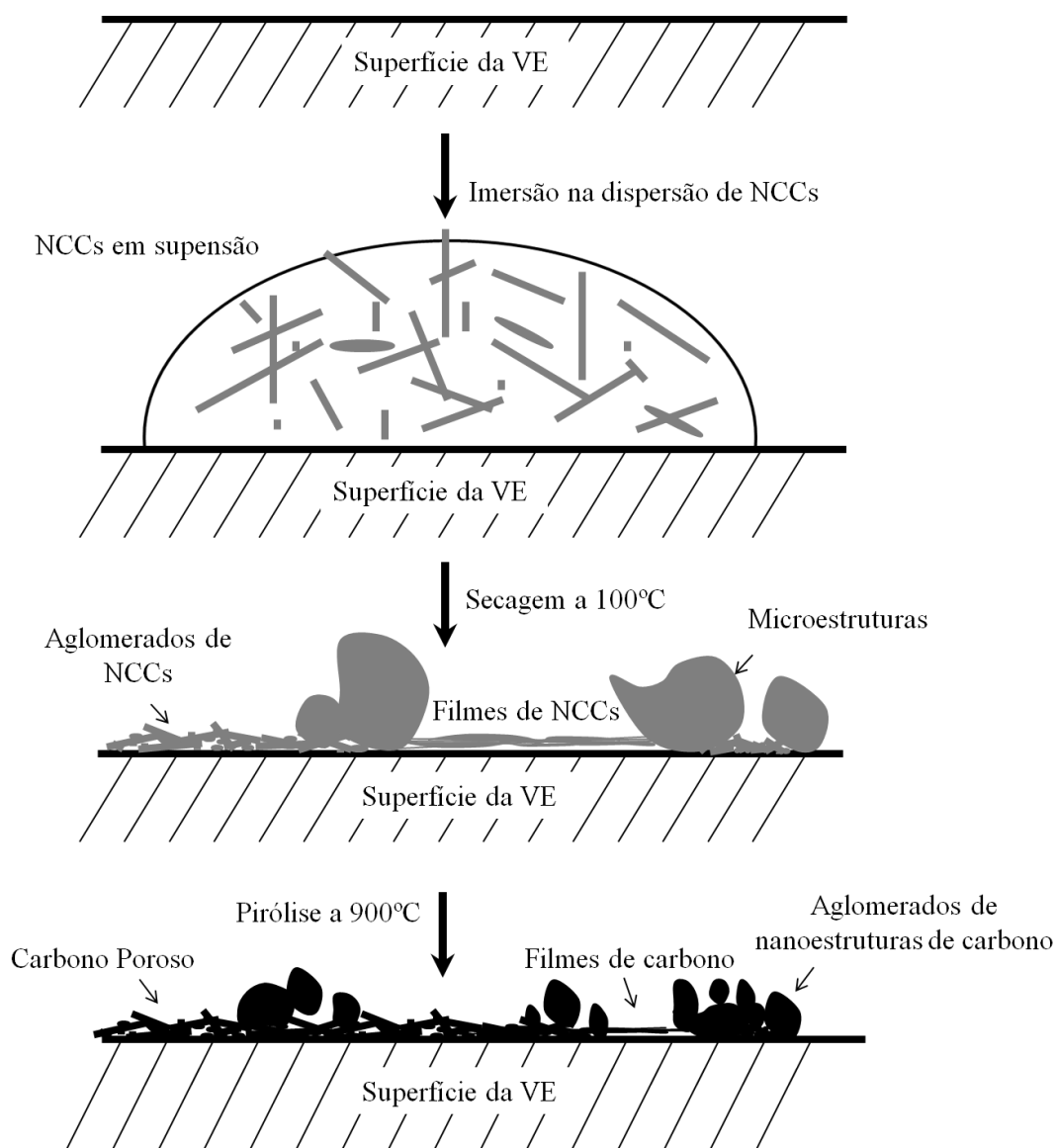


Figura 9.11. Esquema simplificado da deposição dos NCCs presentes numa dispersão aquosa sobre a superfície da VE através de ciclos de imersão, secagem do material e pirólise, formando diferentes estruturas e modificando totalmente a morfologia e as propriedades da argila.

9.4 Conclusões parciais

Quantidades controladas de NCCs podem ser facilmente dispersos e impregnados sobre a superfície de vermiculitas expandidas através do simples controle dos ciclos de imersão. A dimensão nanométrica dos NCCs e a interação, através de ligações de hidrogênio, facilitam a difusão e dispersão dos NCCs através da estrutura da argila.

A decomposição térmica das vermiculitas recobertas com NCCs produz uma camada superficial de carbonos amorfo e grafitico com dimensão nanométrica. A presença desta camada de carbono modifica significativamente a morfologia da superfície, assim como o seu caráter hidrofóbico/hidrofílico aumentado a sua capacidade de absorção de óleo vegetal e de motor em 250 e 100%, respectivamente, para a amostra VE/CA-NCC4.

9.5 Perspectivas para trabalhos futuros

Como demonstramos no capítulo anterior, diferentes formas de carbono podem preparadas a partir nos NCCs, inclusive nanotubos. Dessa forma, a primeira perspectiva importante deste trabalho é estudar a decomposição térmica em diferentes temperaturas. Outro estudo interessante seria a tentativa de incorporação de maiores percentuais de carbono e a análise destes percentuais nas propriedades incluindo a capacidade de absorção de óleo. Por outro lado, outras aplicações potenciais podem ser consideradas para as argilas hidrofobizadas como, por exemplo, o uso destes materiais como reforço para materiais poliméricos, principalmente os polímeros apolares como poli(estireno), poli(etileno). A compatibilidade entre carga e matriz é o principal fator que governa o desenvolvimento de materiais compósitos com desempenho diferenciado. Neste sentido, a camada nanométrica de carbono atuaria como uma interface de interação entre carga e matriz.

Conclusões gerais

Neste trabalho de doutorado diferentes materiais foram preparados a partir de nanocristais de celulose extraídos de polpa de eucalipto.

Bionanocompósitos de quitosana com NCCs foram obtidos a partir do método de evaporação do solvente, através da ligação química entre os NCCs e a matriz polimérica e também pela técnica de deposição camada por camada. Além destes materiais foram também obtidas nanoestruturas de carbono e nanocompósitos híbridos, baseado na modificação superficial da vermiculita com nanoestruturas de carbono, obtidas através da deposição e decomposição térmica dos NCCs sobre as lamelas da argila.

Os bionanocompósitos QT-NCC e QT-c-NCC apresentaram propriedades mecânicas semelhantes e muito superiores as observadas para os filmes de quitosana puros. Além disso, estes dois bionanocompósitos obtidos apresentaram uma diminuição significativa na afinidade por água, com as amostras obtidas através da ligação covalente entre carga-matriz (QT-c-NCC), apresentando a menor capacidade de absorção de água.

Os carbonos nanoestruturados produzidos em diferentes temperaturas apresentaram diferentes características físico-químicas (química superficial, área, estrutura de poros) e foram utilizados como adsorvente para a molécula do bisfenol A. A amostra CANCC900 apresentou uma alta afinidade pela molécula do contaminante apresentando uma capacidade máxima de absorção de 1029mgg^{-1} , obtida com o ajuste dos dados experimentais da isoterma de adsorção com o modelo de Langmuir.

A modificação da vermiculita com a camada de carbono modificou profundamente o carácter hidrofóbico/hidrofílico da argila o que resultou numa melhora de 100 e 250% na capacidade de absorção de óleo vegetal e de motor, respectivamente, em comparação com o material não modificado.

Referências bibliográficas

1. Mohanty, A.K., et al., *Effect of chemical modification on the performance of biodegradable jute yarn-Biopol (R) composites*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(10): p. 2589-2595.
2. Schuchardt, U., M.L. Ribeiro, and A.R. Gonçalves, *A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?* Química Nova, 2001. **24**: p. 247-251.
3. Moon, R.J., et al., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3941-3994.
4. Aloísio N. Klein, C.P.d.M., Fernando Galembeck, José C. Bressiani, Marcio M. Santos, *Materiais Avançados 2010-2022*. 2010: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 360.
5. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
6. Klemm, D., et al., *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50**(24): p. 5438-5466.
7. Eichhorn, S.J., *Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications*. Soft Matter, 2011. **7**(2): p. 303-315.
8. Postek, M. and E. Brown, *Sustainable, renewable nanomaterials may replace carbon nanotubes*. Nanotechnology. SPIE Newsroom, 2009.
9. Samir, M., F. Alloin, and A. Dufresne, *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 612-626.
10. Disponível em: FPInnovations, <http://www.fpinnovations.ca/>. Domtar, <http://www.domtar.com/index.asp>. BioVision.Technology.Inc, <http://biovisiontech.ca/technology.html>. USDA Forest Service-Forest Products Laboratory, http://www.fpl.fs.fed.us/research/focus/nano_intro.shtml. Innventia, http://www.innventia.com/templates/STFIPage_9108.aspx. Acessado em 01/12/2011.
11. Fengel, D. and G. Wegener, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. 1984, Berlin; New York: W. de Gruyter.
12. Festucci-Buselli, R.A., W.C. Otoni, and C.P. Joshi, *Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants*. Brazilian Journal of Plant Physiology, 2007. **19**: p. 1-13.
13. Zhang, Y.H.P. and L.R. Lynd, *Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems*. Biotechnology and Bioengineering, 2004. **88**(7): p. 797-824.
14. Klemm, D., et al., *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
15. Kobayashi, S., et al., *Novel method for polysaccharide synthesis using an enzyme: the first in vitro synthesis of cellulose via a nonbiosynthetic path utilizing cellulase as catalyst*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(8): p. 3079-3084.
16. Nakatsubo, F., H. Kamitakahara, and M. Hori, *Cationic Ring-Opening Polymerization of 3,6-Di-O-benzyl- α -D-glucose 1,2,4-Orthopivalate and the First Chemical Synthesis of Cellulose*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(7): p. 1677-1681.
17. Julian F.V, V., *Survival of the cheapest*. Materials Today, 2002. **5**(12): p. 28-41.
18. Malcolm Brown Jr, R., I.M. Saxena, and K. Kudlicka, *Cellulose biosynthesis in higher plants*. Trends in Plant Science, 1996. **1**(5): p. 149-156.
19. Atalla, R.H. *Structure, Funct., Biosynth. Plant Cell Walls*. in *Proc. Annu. Symp. Bot.*, 7th 1984.
20. Atalla, R.H. and D.L. Vanderhart, *Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms*. Science, 1984. **223**(4633): p. 283-285.

21. Nishiyama, Y., et al., *Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Ia from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(47): p. 14300-14306.
22. O'Sullivan, A., *Cellulose: the structure slowly unravels*. Cellulose, 1997. **4**(3): p. 173-207.
23. Sugiyama, J., R. Vuong, and H. Chanzy, *Electron-diffraction study on the 2 crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell-wall*. Macromolecules, 1991. **24**(14): p. 4168-4175.
24. Langan, P., Y. Nishiyama, and H. Chanzy, *X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 angstrom resolution*. Biomacromolecules, 2001. **2**(2): p. 410-416.
25. Langan, P., Y. Nishiyama, and H. Chanzy, *A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(43): p. 9940-9946.
26. Ranby, B.G., *Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles*. Acta Chemica Scandinavica, 1949. **3**(5): p. 649-650.
27. Ranby, B.G. and E. Ribí, *Über den feibau der zellulose*. Experientia, 1950. **6**(1): p. 12-14.
28. Ranby, B.G., *Cellulose and muscle - the colloidal properties of cellulose micelles*. Discussions of the Faraday Society, 1951(11): p. 158-&.
29. Nickerson, R.F. and J.A. Habrle, *Cellulose intercrystalline structure - study by hydrolytic methods*. Industrial and Engineering Chemistry, 1947. **39**(11): p. 1507-1512.
30. Mukherjee, S.M., J. Sikorski, and H.J. Woods, *Electron-Microscopy of Degraded Cellulose Fibres*. Journal of the Textile Institute Transactions, 1952. **43**(4): p. T196-T201.
31. Mukherjee, S.M. and H.J. Woods, *X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid*. Biochimica Et Biophysica Acta, 1953. **10**(4): p. 499-511.
32. Battista, O.A., *Hydrolysis and crystallization of cellulose*. Industrial and Engineering Chemistry, 1950. **42**(3): p. 502-507.
33. Battista, O.A., et al., *Level-off degree of polymerization - relation to polyphase structure of cellulose fiberS*. Industrial and Engineering Chemistry, 1956. **48**(2): p. 333-335.
34. Fani, M., *Celulose microcristalina ou simplesmente CMC*. Aditivos e Ingredientes, 2009(64): p. 62-69.
35. Filson, P.B., B.E. Dawson-Andoh, and D. Schwegler-Berry, *Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp*. Green Chemistry, 2009. **11**(11): p. 1808-1814.
36. Filson, P.B. and B.E. Dawson-Andoh, *Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials*. Bioresource Technology, 2009. **100**(7): p. 2259-2264.
37. Oksman, K., et al., *Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(15): p. 2776-2784.
38. Man, Z., et al., *Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid*. Journal of Polymers and the Environment, 2011. **19**(3): p. 726-731.
39. Sadeghifar, H., et al., *Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(22): p. 7344-7355.
40. Araki, J., et al., *Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **142**(1): p. 75-82.
41. Roman, M. and W.T. Winter, *Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose*. Biomacromolecules, 2004. **5**(5): p. 1671-1677.
42. Teixeira, E.d.M., et al., *Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida*. Polímeros, 2010. **20**: p. 264-268.

43. Araki, J., et al., *Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension*. Langmuir, 2000. **16**(6): p. 2413-2415.
44. Araki, J., et al., *Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension*. Journal of Wood Science, 1999. **45**(3): p. 258-261.
45. Elazzouzi-Hafraoui, S., et al., *The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose*. Biomacromolecules, 2008. **9**(1): p. 57-65.
46. de Mesquita, J.P., C.L. Donnici, and F.V. Pereira, *Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan*. Biomacromolecules, 2010. **11**(2): p. 473-480.
47. Araki, J. and S. Kuga, *Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals*. Langmuir, 2001. **17**(15): p. 4493-4496.
48. Grunert, M. and W.T. Winter, *Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**(1-2): p. 27-30.
49. Araki, J., M. Wada, and S. Kuga, *Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting*. Langmuir, 2001. **17**(1): p. 21-27.
50. Dong, X.M., et al., *Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites*. Langmuir, 1996. **12**(8): p. 2076-2082.
51. Heux, L., G. Chauve, and C. Bonini, *Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents*. Langmuir, 2000. **16**(21): p. 8210-8212.
52. De Souza Lima, M.M., et al., *Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers*. Langmuir, 2002. **19**(1): p. 24-29.
53. Miller, A.F. and A.M. Donald, *Imaging of anisotropic cellulose suspensions using environmental scanning electron microscopy*. Biomacromolecules, 2003. **4**(3): p. 510-517.
54. Capadona, J.R., et al., *Polymer Nanocomposites with Nanowhiskers Isolated from Microcrystalline Cellulose*. Biomacromolecules, 2009. **10**(4): p. 712-716.
55. Pranger, L. and R. Tannenbaum, *Biobased Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of Furfuryl Alcohol with Cellulose Whiskers or Montmorillonite Clay*. Macromolecules, 2008. **41**(22): p. 8682-8687.
56. Habibi, Y., et al., *Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(41): p. 5002-5010.
57. de Menezes, A.J., et al., *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites*. Polymer, 2009. **50**(19): p. 4552-4563.
58. de Rodriguez, N.L.G., W. Thielemans, and A. Dufresne, *Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites*. Cellulose, 2006. **13**(3): p. 261-270.
59. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites*. Biomacromolecules, 2009. **10**(2): p. 425-432.
60. Angles, M.N. and A. Dufresne, *Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis*. Macromolecules, 2000. **33**(22): p. 8344-8353.
61. Kimura, F., et al., *Magnetic Alignment of the Chiral Nematic Phase of a Cellulose Microfibril Suspension*. Langmuir, 2005. **21**(5): p. 2034-2037.
62. J.-F. R., *On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in Valonia ventricosa*. Carbohydrate Polymers, 1982. **2**(2): p. 123-134.
63. Marchessault, R.H., F.F. Morehead, and N.M. Walter, *Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides*. Nature, 1959. **184**(4686): p. 632-633.
64. Revol, J.F., et al., *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*. International Journal of Biological Macromolecules, 1992. **14**(3): p. 170-172.

65. J. F. Revol, W.J.O., L. Godbout, R. H. Marchessault, *SANS study of chirality and order in cellulose liquid crystals*. Polym. Mater. Sci. Eng., 1994. **71**: p. 3.
66. Orts, W.J., et al., *Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study*. Macromolecules, 1998. **31**(17): p. 5717-5725.
67. Fleming, K., D.G. Gray, and S. Matthews, *Cellulose crystallites*. Chemistry-a European Journal, 2001. **7**(9): p. 1831-1835.
68. Revol, J., et al., *Solidified liq. crystal cellulose film of optically variable property - comprises cellulose@ crystallites in a helicoidal arrangement that reflect circularly polarised visible light*, Pulp & Paper Res Inst Canada (Ppca). p. 745112-A1.
69. van den Berg, O., J.R. Capadona, and C. Weder, *Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents*. Biomacromolecules, 2007. **8**(4): p. 1353-1357.
70. Meyer, K.H. and W. Lotmar, *Sur l'élasticité de la cellulose. (Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose IV)*. Helvetica Chimica Acta, 1936. **19**(1): p. 68-86.
71. Lyons, W., *Theoretical Value of the Dynamic Stretch Modulus of Cellulose*. J. Appl. Phys., 1959. **30**(5): p. 796.
72. L.R.G, T., *Calculations of elastic moduli of polymer crystals: III. Cellulose*. Polymer, 1960. **1**(0): p. 290-303.
73. Sakurada, I., Y. Nukushina, and T. Ito, *Experimental determination of elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers*. Journal of Polymer Science, 1962. **57**(165): p. 651-&.
74. Diddens, I., et al., *Anisotropic Elastic Properties of Cellulose Measured Using Inelastic X-ray Scattering*. Macromolecules, 2008. **41**(24): p. 9755-9759.
75. Tashiro, K. and M. Kobayashi, *Theoretical evaluation of 3-dimensional elastic-constants of native and regenerated celluloses - role of hydrogen-bonds*. Polymer, 1991. **32**(8): p. 1516-1530.
76. Marhofer, R.J., S. Reiling, and J. Brickmann, *Computer simulations of crystal structures and elastic properties of cellulose*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1996. **100**(8): p. 1350-1354.
77. Iwamoto, S., et al., *Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy*. Biomacromolecules, 2009. **10**(9): p. 2571-2576.
78. Sturcova, A., G.R. Davies, and S.J. Eichhorn, *Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 1055-1061.
79. Timoshenko, S. and D.H. Young, *Elements of strength of materials*. 1968, Princeton, N.J.: Van Nostrand.
80. Hamad, W.Y. and S. Eichhorn, *Deformation Micromechanics of Regenerated Cellulose Fibers Using Raman Spectroscopy*. Journal of Engineering Materials and Technology, 1997. **119**(3): p. 309-313.
81. Callister, W., *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 2006: Wiley.
82. S. Kawabata, M.S., T. Kotani, K. Katsuma, M. Niwa, C. Xiaoxin. in *9th International Conference on Composite Materials*. 1993.
83. Yu, M.F., et al., *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 2000. **287**(5453): p. 637-640.
84. Salvetat, J.P., S. Bhattacharyya, and R.B. Pipes, *Progress on mechanics of carbon nanotubes and derived materials*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(7): p. 1857-1882.
85. Ding, W.Q., et al., *Mechanics of crystalline boron nanowires*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(9): p. 1112-1124.
86. Spinacé, M.A.S., et al., *Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal × curauá*. Polímeros, 2011. **21**: p. 168-174.
87. Tanaka, F. and T. Iwata, *Estimation of the Elastic Modulus of Cellulose Crystal by Molecular Mechanics Simulation*. Cellulose, 2006. **13**(5): p. 509-517.

88. Tashiro, K. and M. Kobayashi, *Calculation of crystallite modulus of native cellulose*. Polymer Bulletin, 1985. **14**(3-4): p. 213-218.
89. Guhados, G., W. Wan, and J.L. Hutter, *Measurement of the Elastic Modulus of Single Bacterial Cellulose Fibers Using Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 2005. **21**(14): p. 6642-6646.
90. Rusli, R. and S.J. Eichhorn, *Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(3).
91. Petersson, L. and K. Oksman, *Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(13): p. 2187-2196.
92. Li, Q., J.P. Zhou, and L.N. Zhang, *Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2009. **47**(11): p. 1069-1077.
93. Favier, V., H. Chanzy, and J.Y. Cavaille, *Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers*. Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6365-6367.
94. Favier, V., et al., *Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers*. Polymers for Advanced Technologies, 1995. **6**(5): p. 351-355.
95. Dufresne, A., *Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals*. Molecules, 2010. **15**(6): p. 4111-4128.
96. Zoppe, J.O., et al., *Reinforcing Poly(ϵ -caprolactone) Nanofibers with Cellulose Nanocrystals*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(9): p. 1996-2004.
97. Grunert, M. and W.T. Winter, *Cellulose nanocrystal reinforced cellulose acetate butyrate nanocomposites*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2002. **223**: p. D93-D93.
98. Samir, M., et al., *Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)*. Polymer, 2004. **45**(12): p. 4149-4157.
99. Samir, M., et al., *POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(19): p. 3897-3903.
100. Alloin, F., et al., *Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation*. Cellulose, 2011. **18**(4): p. 957-973.
101. Choi, Y.J. and J. Simonsen, *Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(3): p. 633-639.
102. Peresin, M.S., et al., *Effect of Moisture on Electrospun Nanofiber Composites of Poly(vinyl alcohol) and Cellulose Nanocrystals*. Biomacromolecules, 2010. **11**(9): p. 2471-2477.
103. Uddin, A.J., J. Araki, and Y. Gotoh, *Extremely oriented tunicin whiskers in poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. Polymer International, 2011. **60**(8): p. 1230-1239.
104. Paralikara, S.A., J. Simonsen, and J. Lombardi, *Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes*. Journal of Membrane Science, 2008. **320**(1-2): p. 248-258.
105. Cho, M.J. and B.D. Park, *Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011. **17**(1): p. 36-40.
106. Morandi, G., L. Heath, and W. Thielemans, *Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)*. Langmuir, 2009. **25**(14): p. 8280-8286.
107. Chauve, G., et al., *Cellulose poly(ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites studied by molecular modeling and mechanical spectroscopy*. Biomacromolecules, 2005. **6**(4): p. 2025-2031.
108. Mathew, A.P., et al., *Moisture Absorption Behavior and Its Impact on the Mechanical Properties of Cellulose Whiskers-Based Polyvinylacetate Nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2011. **51**(11): p. 2136-2142.

109. Marcovich, N.E., et al., *Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane*. Journal of Materials Research, 2006. **21**(4): p. 870-881.
110. Cao, X.D., Y. Habibi, and L.A. Lucia, *One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(38): p. 7137-7145.
111. Ruiz, M.M., et al., *Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers*. Composite Interfaces, 2000. **7**(2): p. 117-131.
112. Ljungberg, N., J.Y. Cavaille, and L. Heux, *Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers*. Polymer, 2006. **47**(18): p. 6285-6292.
113. Chazeau, L., M. Paillet, and J.Y. Cavaille, *Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. I. Linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi-point defect theory*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1999. **37**(16): p. 2151-2164.
114. Chazeau, L., et al., *Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(11): p. 1797-1808.
115. Azzam, F., et al., *Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals*. Biomacromolecules, 2010. **11**(12): p. 3652-3659.
116. Petersson, L., I. Kvien, and K. Oksman, *Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(11-12): p. 2535-2544.
117. Decher, G., *Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*. Science, 1997. **277**(5330): p. 1232-1237.
118. Podsiadlo, P., et al., *Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites*. Science, 2007. **318**(5847): p. 80-83.
119. Podsiadlo, P., et al., *Molecularly engineered nanocomposites: Layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals*. Biomacromolecules, 2005. **6**(6): p. 2914-2918.
120. Cranston, E.D. and D.G. Gray, *Formation of cellulose-based electrostatic layer-by-layer films in a magnetic field*. Science and Technology of Advanced Materials, 2006. **7**(4): p. 319-321.
121. Cranston, E.D. and D.G. Gray, *Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose*. Biomacromolecules, 2006. **7**(9): p. 2522-2530.
122. Jean, B., et al., *Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3452-3458.
123. Jean, B., et al., *Non-Electrostatic Building of Biomimetic Cellulose-Xyloglucan Multilayers*. Langmuir, 2008. **25**(7): p. 3920-3923.
124. Mathew, A.P., et al., *The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion*, in *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties*, K. Oksman and M. Sain, Editors. 2006. p. 114-131.
125. Goffin, A.L., et al., *Poly(epsilon-caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermo-mechanical properties*. Polymer, 2011. **52**(7): p. 1532-1538.
126. Lin, N., et al., *Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft-Polycaprolactone*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(5): p. 3417-3425.
127. Dubief, D., E. Samain, and A. Dufresne, *Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(beta-hydroxyoctanoate) nanocomposite materials*. Macromolecules, 1999. **32**(18): p. 5765-5771.
128. Ten, E., L. Jiang, and M.P. Wolcott, *Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites: The development and effects of nanowhisiker orientation*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2011. **241**.

129. Jiang, L., et al., *Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing*. Journal of Composite Materials, 2008. **42**(24): p. 2629-2645.
130. Ten, E., et al., *Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites*. Polymer, 2010. **51**(12): p. 2652-2660.
131. Wang, Y.X., X.D. Cao, and L.N. Zhang, *Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics*. Macromolecular Bioscience, 2006. **6**(7): p. 524-531.
132. Angles, M.N. and A. Dufresne, *Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior*. Macromolecules, 2001. **34**(9): p. 2921-2931.
133. Cao, X.D., et al., *Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(6): p. 3804-3810.
134. de Mesquita, J.P., et al., *Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers*. Soft Matter, 2011. **7**(9): p. 4405-4413.
135. Hein, S., et al., *Chitosan composites for biomedical applications: status, challenges and perspectives*. Materials Science and Technology, 2008. **24**(9): p. 1053-1061.
136. Kumar, M.N.V.R., et al., *Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives*. Chemical Reviews, 2004. **104**(12): p. 6017-6084.
137. Campana Fº, S.P. and R. Signini, *Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina*. Polímeros, 2001. **11**: p. 169-173.
138. Venkatesan, J. and S.-K. Kim, *Chitosan Composites for Bone Tissue Engineering-An Overview*. Marine Drugs, 2010. **8**(8): p. 2252-2266.
139. Laranjeira, M.C.M. and V.T.d. Fávere, *Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico*. Química Nova, 2009. **32**: p. 672-678.
140. Rhim, J.-W., et al., *Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(16): p. 5814-5822.
141. Dutta, P.K., et al., *Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications*. Food Chemistry, 2009. **114**(4): p. 1173-1182.
142. Darder, M., M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, *Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(20): p. 3774-3780.
143. Sriupayo, J., et al., *Preparation and characterization of alpha-chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment*. Carbohydrate Polymers, 2005. **62**(2): p. 130-136.
144. Wang, S.-F., et al., *Preparation and Mechanical Properties of Chitosan/Carbon Nanotubes Composites*. Biomacromolecules, 2005. **6**(6): p. 3067-3072.
145. Fan, H., et al., *Fabrication, Mechanical Properties, and Biocompatibility of Graphene-Reinforced Chitosan Composites*. Biomacromolecules, 2010. **11**(9): p. 2345-2351.
146. Wang, H.Z. and M. Roman, *Formation and Properties of Chitosan-Cellulose Nanocrystal Polyelectrolyte-Macroion Complexes for Drug Delivery Applications*. Biomacromolecules, 2011. **12**(5): p. 1585-1593.
147. Liu, X.-W., et al., *Carbon nanotube/chitosan nanocomposite as a biocompatible biocathode material to enhance the electricity generation of a microbial fuel cell*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(4): p. 1422-1427.
148. Neira Arenas, G., A. Pinilla Plata, and J.A. Henao Martinez, *CHITOSAN-MODIFIED BENTONITIC CLAY FOR BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS*. Dyna-Colombia, 2011. **78**(167): p. 59-65.
149. Sun, F., et al., *Mechanical properties of multilayered chitosan/CNT nanocomposite films*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2011. **528**(21): p. 6636-6641.
150. Darder, M., M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, *Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors*. Applied Clay Science, 2005. **28**(1-4): p. 199-208.

151. Liu, Y.-L., W.-H. Chen, and Y.-H. Chang, *Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)-modified CNTs*. Carbohydrate Polymers, 2009. **76**(2): p. 232-238.
152. Xu, Y., X. Ren, and M.A. Hanna, *Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **99**(4): p. 1684-1691.
153. Darder, M., et al., *Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(6): p. 1602-1610.
154. Podsiadlo, P., et al., *Counterintuitive Effect of Molecular Strength and Role of Molecular Rigidity on Mechanical Properties of Layer-by-Layer Assembled Nanocomposites*. Nano Letters, 2007. **7**(5): p. 1224-1231.
155. Liu, Y.-L., et al., *Chitosan-Silica Complex Membranes from Sulfonic Acid Functionalized Silica Nanoparticles for Pervaporation Dehydration of Ethanol-Water Solutions*. Biomacromolecules, 2004. **6**(1): p. 368-373.
156. Al-Sagheer, F. and S. Muslim, *Thermal and Mechanical Properties of Chitosan/SiO₂ Hybrid Composites*. Journal of Nanomaterials, 2010. **2010**.
157. Hassan, M., E. Hassan, and K. Oksman, *Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(6): p. 1732-1740.
158. Mathew, A.P., M.-P.G. Laborie, and K. Oksman, *Cross-Linked Chitosan/Chitin Crystal Nanocomposites with Improved Permeation Selectivity and pH Stability*. Biomacromolecules, 2009. **10**(6): p. 1627-1632.
159. Fernandes, S.C.M., et al., *Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose*. Carbohydrate Polymers, 2010. **81**(2): p. 394-401.
160. Azeredo, H.M.C., et al., *Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content*. Journal of Food Science, 2010. **75**(1): p. N1-N7.
161. Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*. 2006: Elsevier.
162. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. 1996: Academic Press.
163. Kroto, H.W., et al., *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
164. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
165. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
166. Carlos, M.-C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon, 2004. **42**(1): p. 83-94.
167. Saufi, S.M. and A.F. Ismail, *Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review*. Carbon, 2004. **42**(2): p. 241-259.
168. *Frontmatter*, in *Carbon Materials for Catalysis*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. i-xxi.
169. Moreno-Castilla, C. and F.J. Maldonado-Hódar, *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*. Carbon, 2005. **43**(3): p. 455-465.
170. Texier-Mandoki, N., et al., *Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture*. Carbon, 2004. **42**(12-13): p. 2744-2747.
171. Frackowiak, E., *Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. **17**: p. 1074-1082.
172. Ermete, A., *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **88**(1-2): p. 1-24.
173. Sakintuna, B. and Y. Yürüm, *Templated Porous Carbons: A Review Article*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(9): p. 2893-2902.
174. Lee, J., J. Kim, and T. Hyeon, *Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials*. Advanced Materials, 2006. **18**(16): p. 2073-2094.
175. Liang, C., Z. Li, and S. Dai, *Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(20): p. 3696-3717.
176. H, T., *Carbon Aerogels*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J.B. Editors-in-Chief: , et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 898-900.

177. Job, N., et al., *Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials*. Carbon, 2005. **43**(12): p. 2481-2494.
178. F.S. Baker, i.C.E.M., A.J. Repik, E.D. Tolles (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 1992, Wiley, New York. p. 1015–1037.
179. Ahmadvpour, A. and D.D. Do, *The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation*. Carbon, 1996. **34**(4): p. 471-479.
180. László, K., et al., *Porous carbon from polymer waste materials*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **151**(1-2): p. 311-320.
181. -Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 15-25.
182. Ioannidou, O. and A. Zabaniotou, *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(9): p. 1966-2005.
183. Savova, D., et al., *Biomass conversion to carbon adsorbents and gas*. Biomass and Bioenergy, 2001. **21**(2): p. 133-142.
184. Rodríguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview*. Carbon, 1992. **30**(7): p. 1111-1118.
185. Biesmans, G., et al., *Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(0): p. 64-68.
186. Yamashita, J., et al., *Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride)*. Carbon, 2003. **41**(2): p. 285-294.
187. Lee, J.K. and G.L. Gould, *Polydicyclopentadiene based aerogel: a new insulation material*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007. **44**(1): p. 29-40.
188. Liang, C., G. Sha, and S. Guo, *Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **271**(1-2): p. 167-170.
189. LU, X., et al., *Thermal Conductivity of Monolithic Organic Aerogels*. Science, 1992. **255**(5047): p. 971-972.
190. Lee, H.-J., J.-H. Song, and J.-H. Kim, *Synthesis of resorcinol/formaldehyde gel particles by the sol- emulsion-gel technique*. Materials Letters, 1998. **37**(4-5): p. 197-200.
191. Zanto, E.J., S.A. Al-Muhtaseb, and J.A. Ritter, *Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(13): p. 3151-3162.
192. Job, N., et al., *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 619-628.
193. Zakhidov, A.A., et al., *Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths*. Science, 1998. **282**(5390): p. 897-901.
194. Ma, Z., et al., *Very High Surface Area Microporous Carbon with a Three-Dimensional Nano-Array Structure: Synthesis and Its Molecular Structure*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(12): p. 4413-4415.
195. Ryoo, R., S.H. Joo, and S. Jun, *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(37): p. 7743-7746.
196. Kruk, M., et al., *Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(33): p. 7960-7968.
197. Lee, J., et al., *Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors*. Chemical Communications, 1999(21): p. 2177-2178.

198. Zhang, Z., et al., *Montmorillonite-carbon nanocomposites with nanosheet and nanotube structure: Preparation, characterization and structure evolution*. Applied Clay Science, (0).
199. Sandí, G., et al., *In Situ SAXS Studies of the Structural Changes of Sepiolite Clay and Sepiolite–Carbon Composites with Temperature*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(2): p. 739-742.
200. Montilla, F., et al., *Carbon–ceramic composites from coal tar pitch and clays: application as electrocatalyst support*. Carbon, 2002. **40**(12): p. 2193-2200.
201. Wang, X., et al., *A study of the properties of carbon foam reinforced by clay*. Carbon, 2006. **44**(8): p. 1560-1564.
202. Medeiros, M.D., et al., *Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal*. Applied Clay Science, 2009. **45**(4): p. 213-219.
203. Anadão, P., et al., *Montmorillonite/carbon nanocomposites prepared from sucrose for catalytic applications*. Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 288-296.
204. de Araújo Medeiros, M., et al., *Use of the glycerol by-product of biodiesel to modify the surface of expanded vermiculite to produce an efficient oil absorbent*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010. **85**(4): p. 447-452.
205. Qiu, J., et al., *Preparation of carbon-coated magnetic iron nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders*. Fuel Processing Technology, 2004. **86**(3): p. 267-274.
206. Sajitha, E.P., et al., *Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon*. Carbon, 2004. **42**(14): p. 2815-2820.
207. Ramanujan, R.V., S. Purushotham, and M.H. Chia, *Processing and characterization of activated carbon coated magnetic particles for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**(4): p. 659-664.
208. Enz, T., et al., *Structure and magnetic properties of iron nanoparticles stabilized in carbon*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(4): p. 044306-8.
209. Gorria, P., et al., *Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon*. Carbon, 2006. **44**(10): p. 1954-1957.
210. Singjai, P., et al., *Carbon encapsulated nickel nanoparticles synthesized by a modified alcohol catalytic chemical vapor deposition method*. Current Applied Physics, 2007. **7**(6): p. 662-666.
211. Wang, Z.-M., et al., *Examination of synthesis conditions for graphite-derived nanoporous carbon–silica composites*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2479-2488.
212. Shi, Z.-G., et al., *Preparation of porous carbon–silica composite monoliths*. Carbon, 2003. **41**(13): p. 2668-2670.
213. Nishihara, H., et al., *Carbon-coated mesoporous silica with hydrophobicity and electrical conductivity*. Carbon, 2008. **46**(1): p. 48-53.
214. Ma, C.-C.M., et al., *Carbon/carbon nanocomposites derived from phenolic resin–silica hybrid ceramers: microstructure, physical and morphological properties*. Carbon, 2002. **40**(7): p. 977-984.
215. Tatsuda, N., et al., *Preparation of titanium dioxide/activated carbon composites using supercritical carbon dioxide*. Carbon, 2005. **43**(11): p. 2358-2365.
216. -Reinoso, *Adsorption of NH₃ and H₂S on activated carbon and activated carbon–sepiolite pellets*. Carbon, 2004. **42**(2): p. 448-450.
217. Etika, K.C., et al., *The influence of synergistic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites*. Carbon, 2009. **47**(13): p. 3128-3136.
218. Zhang, X., M. Zhou, and L. Lei, *Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD*. Carbon, 2005. **43**(8): p. 1700-1708.

219. Purceno, A.D., et al., *Carbon nanostructures-modified expanded vermiculites produced by chemical vapor deposition from ethanol*. Applied Clay Science, 2011. **54**(1): p. 15-19.
220. Oliveira, A.A.S., et al., *Production of nanostructured magnetic composites based on Fe(0) nuclei coated with carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **105**(1-2): p. 163-170.
221. Rhim, Y.-R., et al., *Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature*. Carbon, 2010. **48**(4): p. 1012-1024.
222. Rhim, Y.-R., et al., *Changes in the thermophysical properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature*. Carbon, 2010. **48**(1): p. 31-40.
223. Sevilla, M. and A.B. Fuertes, *The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose*. Carbon, 2009. **47**(9): p. 2281-2289.
224. Guilminot, E., et al., *Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization*. Journal of Power Sources, 2007. **166**(1): p. 104-111.
225. Guilminot, E., et al., *New nanostructured carbons based on porous cellulose: Elaboration, pyrolysis and use as platinum nanoparticles substrate for oxygen reduction electrocatalysis*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 717-726.
226. Grzyb, B., et al., *Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels*. Carbon, 2010. **48**(8): p. 2297-2307.
227. Bondeson, D., P. Syre, and K.O. Niska, *All cellulose nanocomposites produced by extrusion*. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2007. **1**(3): p. 367-371.
228. Kim, D.-Y., et al., *Graphitization of highly crystalline cellulose*. Carbon, 2001. **39**(7): p. 1051-1056.
229. Kuga, S., et al., *NANOFIBRILLAR CARBON FROM NATIVE CELLULOSE*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2002. **387**(1): p. 13-19.
230. Nogi, M., et al., *Preparation of nanofibrillar carbon from chitin nanofibers*. Carbohydrate Polymers, 2010. **81**(4): p. 919-924.
231. Ishida, O., et al., *Microfibrillar carbon from native cellulose*. Cellulose, 2004. **11**(3-4): p. 475-480.
232. Beck-Candanedo, S., M. Roman, and D.G. Gray, *Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 1048-1054.
233. Santos, J.E.d., et al., *Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens*. Polímeros, 2003. **13**: p. 242-249.
234. Thielemans, W., M.N. Belgacem, and A. Dufresne, *Starch nanocrystals with large chain surface modifications*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4804-4810.
235. Benedetti, T.M., et al., *Electrostatic Layer-by-Layer Deposition and Electrochemical Characterization of Thin Films Composed of MnO₂ Nanoparticles in a Room-Temperature Ionic Liquid*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3602-3610.
236. Bondeson, D., A. Mathew, and K. Oksman, *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis*. Cellulose, 2006. **13**(2): p. 171-180.
237. Tomaz, R.M.A.G., et al., *Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas*. Bragantia, 1994. **53**: p. 121-126.
238. Klug, H.P., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials / Harold P. Klug, Leroy E. Alexander*, ed. L.E.j.a. Alexander. 1974, New York :: Wiley.
239. de Mesquita, J.P., P.B. Martelli, and H.D.F. Gorgulho, *Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. **17**(6): p. 1133-1143.
240. Gorgulho, H.F., et al., *Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption*. Carbon, 2008. **46**(12): p. 1544-1555.

241. Jorge C, M., *The use of linear potentiometric titration curves in the determination of alkalinity and acid—base properties of diluted solutions of humic substances*. Talanta, 1994. **41**(8): p. 1383-1389.
242. Lima, E.C.d. and J.C. Masini, *Caracterização ácido-base da superfície de espécies mistas da alga Spirulina através de titulação potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos*. Quimica Nova, 1999. **22**: p. 679-683.
243. Chapra, S.C. and R.P. Canale, *Numerical methods for engineers: with programming and software applications*. 1998: WCB/McGraw-Hill.
244. Puziy, A.M., et al., *Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon*. Applied Surface Science, 2004. **221**(1-4): p. 421-429.
245. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate*. Langmuir, 2010. **26**(1): p. 402-411.
246. Ramires, E.C. and A. Dufresne, *A review of cellulose nanocrystals and nanocomposites*. Tappi Journal, 2011. **10**(4): p. 9-16.
247. Yun, Y.S., S.Y. Cho, and H.J. Jin, *Flow-Induced Liquid Crystalline Solutions Prepared from Aspect Ratio-Controlled Bacterial Cellulose Nanowhiskers*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2010. **519**: p. 141-148.
248. Correa, A.C., et al., *Cellulose nanofibers from curaua fibers*. Cellulose, 2010. **17**(6): p. 1183-1192.
249. Teixeira, E.D., et al., *Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers*. Cellulose, 2010. **17**(3): p. 595-606.
250. Park, S., et al., *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for Biofuels, 2010. **3**.
251. Oh, S.Y., et al., *Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*. Carbohydrate Research, 2005. **340**(15): p. 2376-2391.
252. Pavia, D.L., *Introduction to spectroscopy*. 2009: Brooks/Cole, Cengage Learning.
253. Hasani, M., et al., *Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals*. Soft Matter, 2008. **4**(11): p. 2238-2244.
254. Hussain, F., et al., *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*. Journal of Composite Materials, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
255. Harish Prashanth, K.V. and R.N. Tharanathan, *Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview*. Trends in Food Science & Technology, 2007. **18**(3): p. 117-131.
256. Kittur, F.S., K.R. Kumar, and R.N. Tharanathan, *Functional packaging properties of chitosan films*. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A, 1998. **206**(1): p. 44-47.
257. Kasaai, M.R., *Various Methods for Determination of the Degree of N-Acetylation of Chitin and Chitosan: A Review*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(5): p. 1667-1676.
258. Brugnerotto, J., et al., *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization*. Polymer, 2001. **42**(8): p. 3569-3580.
259. Signini, R. and S.P. Campana Filho, *On the preparation and characterization of chitosan hydrochloride*. Polymer Bulletin, 1999. **42**(2): p. 159-166.
260. Jaworska, M., et al., *Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties*. Polymer International, 2003. **52**(2): p. 198-205.
261. Yang, X., et al., *Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(6): p. 1707-1713.
262. Sriupayo, J., et al., *Preparation and characterization of alpha-chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment*. Polymer, 2005. **46**(15): p. 5637-5644.
263. Welsh, E.R., et al., *Chitosan Cross-Linking with a Water-Soluble, Blocked Diisocyanate. 1. Solid State*. Biomacromolecules, 2002. **3**(6): p. 1370-1374.

264. Welsh, E.R. and R.R. Price, *Chitosan Cross-Linking with a Water-Soluble, Blocked Diisocyanate. 2. Solvates and Hydrogels*. Biomacromolecules, 2003. **4**(5): p. 1357-1361.
265. Coelho, N.S., Y.d.M.B. Almeida, and G.r.M. Vinhas, *A biodegradabilidade da blenda de poli(2-Hidroxibutirato-co-Valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos*. Polímeros, 2008. **18**: p. 270-276.
266. Lima, I.S., E.S. Ribeiro, and C. Airoidi, *O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno*. Química Nova, 2006. **29**: p. 501-506.
267. Ayres, E. and R.L. Oréface, *Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas*. Polímeros, 2007. **17**: p. 339-345.
268. Campos, M.G.N., et al., *Chitosan Cross-Linked Films for Drug Delivery Application*. Macromolecular Symposia, 2009. **279**(1): p. 169-174.
269. Habibi, Y. and A. Dufresne, *Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals*. Biomacromolecules, 2008. **9**(7): p. 1974-1980.
270. Bordenave, N., S. Grelier, and V. Coma, *Hydrophobization and Antimicrobial Activity of Chitosan and Paper-Based Packaging Material*. Biomacromolecules, 2009. **11**(1): p. 88-96.
271. Liu, D., et al., *Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards*. Carbohydrate Research, 2006. **341**(6): p. 782-785.
272. Wu, T. and S. Zivanovic, *Determination of the degree of acetylation (DA) of chitin and chitosan by an improved first derivative UV method*. Carbohydrate Polymers, 2008. **73**(2): p. 248-253.
273. Shigemasa, Y., et al., *Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin*. International Journal of Biological Macromolecules, 1996. **18**(3): p. 237-242.
274. Bolong, N., et al., *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. Desalination, 2009. **239**(1-3): p. 229-246.
275. Pavia, D.L., G.M. Lampman, and G.S. Kriz, *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. 2001: Brooks/Cole.
276. Balat, M., *Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2008. **30**(7): p. 620-635.
277. Figueiredo, J.L., et al., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(9): p. 1379-1389.
278. FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*. 2007: Porto, Fundação Calouste Gilbenkian.
279. Błażewicz, S., A. Świątkowski, and B.J. Trznadel, *The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity*. Carbon, 1999. **37**(4): p. 693-700.
280. Pradhan, B.K. and N.K. Sandle, *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(8): p. 1323-1332.
281. Dresselhaus, M.S., et al., *New characterization techniques for activated carbon fibers*. Carbon, 1992. **30**(7): p. 1065-1073.
282. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
283. Disponível em: <http://veja.abril.com.br/noticia/saude/senado-aprova-lei-que-proibe-bisfenol-a-em-mamadeiras>. Acessado em 17/12/2011.
284. Sieli, P.T., et al., *Comparison of Serum Bisphenol A Concentrations in Mice Exposed to Bisphenol A through the Diet versus Oral Bolus Exposure*. Environ Health Perspect, 2011. **119**(9).
285. Tsai, W.-T., C.-W. Lai, and T.-Y. Su, *Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **134**(1-3): p. 169-175.

286. Kuramitz, H., et al., *Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode*. Chemosphere, 2001. **45**(1): p. 37-43.
287. Fukahori, S., et al., *Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO₂-Zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(5): p. 1048-1051.
288. Pan, B., et al., *Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(15): p. 5480-5485.
289. Nakanishi, A., et al., *Adsorption Characteristics of Bisphenol A onto Carbonaceous Materials Produced from Wood Chips as Organic Waste*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **252**(2): p. 393-396.
290. Tsai, W.-T., et al., *Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **299**(2): p. 513-519.
291. Liu, G., et al., *Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**(2-3): p. 1275-1280.
292. Cao, F., et al., *Preparation of polyethersulfone–organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2-3): p. 791-798.
293. Moura, F.C.C. and R.M. Lago, *Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic "nanosponges" for oil spill remediation*. Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **90**(3-4): p. 436-440.
294. Machado, L.C.R., et al., *Polymer coated vermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants*. Applied Clay Science, 2006. **31**(3-4): p. 207-215.
295. Zhang, H.L., J. Yu, and D.L. Kuang, *Effect of expanded vermiculite on aging properties of bitumen*. Construction and Building Materials, 2012. **26**(1): p. 244-248.
296. Shi, X.N., W.B. Wang, and A.Q. Wang, *Synthesis, characterization and swelling behaviors of guar gum-g-poly(sodium acrylate-co-styrene)/vermiculite superabsorbent composites*. Journal of Composite Materials, 2011. **45**(21): p. 2189-2198.
297. Mikutta, R. and K. Kaiser, *Organic matter bound to mineral surfaces: Resistance to chemical and biological oxidation*. Soil Biology & Biochemistry, 2011. **43**(8): p. 1738-1741.
298. A.A.S. Oliveira, I.F.T., J.C. Tristão, R.C.C. Costa, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, A. Dias, R.M. Lago, F.C.C. Moura, *Modification of Red Mud for Different Applications in Catalysis*. Catalysis Today, 2011.

Anexo 1: Material complementar

Capítulo III

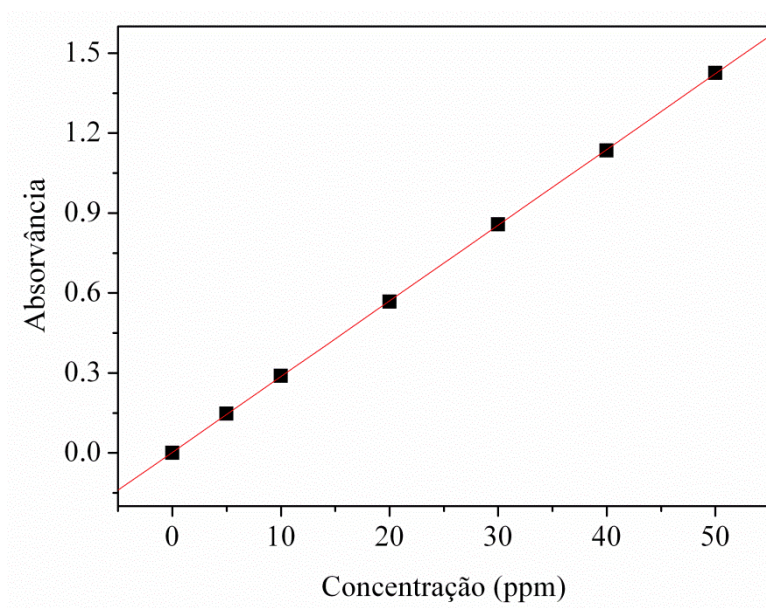


Figura 3.S1. Típica de curva de calibração obtida para soluções aquosas de bisfenol A. Os valores de absorvância foram obtidas em 276nm.

Capítulo IV

Determinação da densidade de carga dos NCCs

Para determinação da densidade de carga dos NCCs primeiramente é necessário conhecer suas dimensões. Como discutido no texto as nanopartículas foram aproximadas para um formato de cilindro com dimensões médias de 6nm de diâmetro e 145nm de comprimento. De posse destes valores podemos calcular sua área:

$$A = 2\pi r.L = 2.\pi.3.145 = 2733,2 \text{ nm}^2$$

E seu volume:

$$V = \pi r^2.L = \pi.9.145 = 4099,8 \text{ nm}^3$$

Onde r é o raio da partícula e L o comprimento. A densidade da celulose cristalina é igual a $1,6\text{g.cm}^{-3}$. Utilizando esse valor e manipulando as dimensões chegamos a:

$1\text{cm} = 1.10^7 \text{ nm}$, logo $1\text{cm}^3 = 1.10^{21} \text{ nm}^3$. Dessa forma concluímos que o volume de um NCC é igual a $4,1.10^{-18} \text{ cm}^3$. Como $d = \frac{m}{V}$ chegamos à massa de um NCC

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d.V = 1,6 \times 4,1.10^{-18} = 6,6.10^{-18} \text{ g}.$$

Para 1 mol de NCC de celulose, obtemos a massa molar (MM):

$$\text{MM} = 6,6.10^{-18} \times 6,022.10^{23} = 3,95.10^6 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Por fim sabemos que 1000g de NWC de celulose contém 0,141mols de grupos ácidos que são principalmente $-\text{O}-\text{SO}_3^-$. Logo concluímos que esta massa possui 0,141 mols de carga unitária. Sendo assim um valor de $6,6.10^{-18} \times 0,141 / 1000 = 9,30.10^{-22}$ mols de carga de um NCC é obtido.

Se um mol de carga unitária é igual a $6,022.10^{23}e$ então $9,30.10^{-22}$ mols será igual a 560,4e.

Dividindo esse valor pela área chegamos a,

$$\psi = \frac{560,4e}{2733,2\text{nm}^2} = 0,20e\text{nm}^{-2}.$$

Onde e é a carga do elétron e ψ a densidade de carga de um NCC.

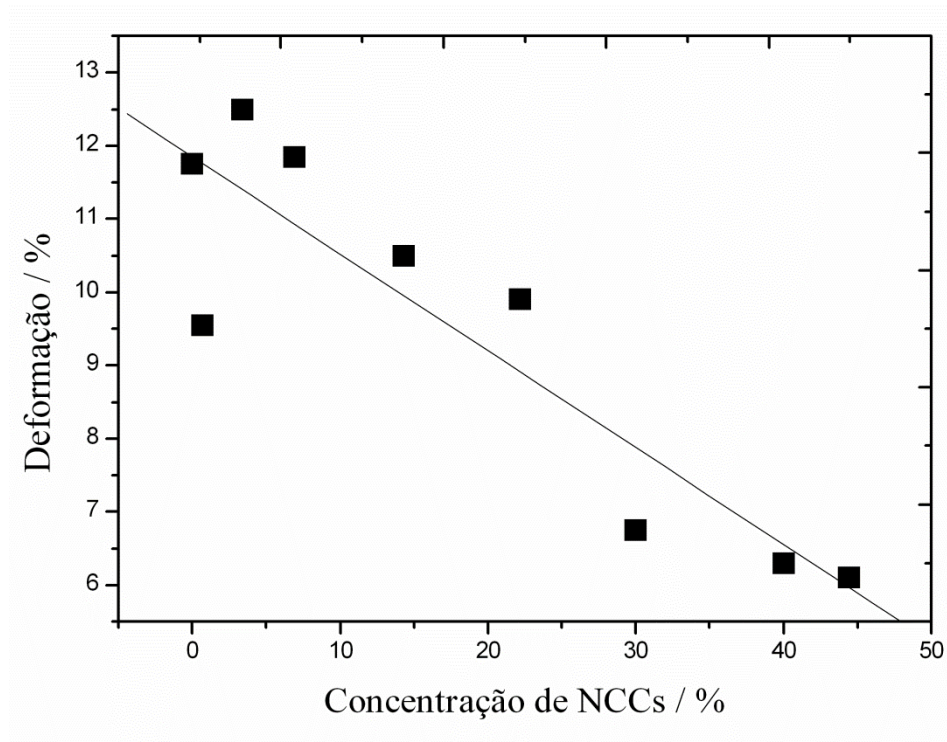
Capítulo V

Figura S5.1 Efeito da concentração de NCCs da deformação dos bionanocompósitos QT-NCC.

Capítulo VI

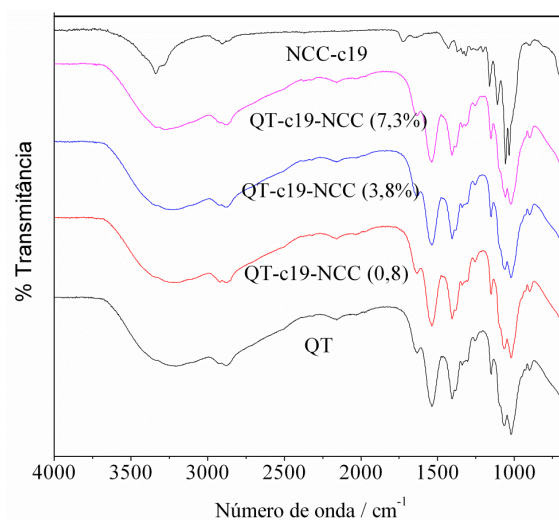


Figura 6.S1. Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) obtidos para as amostras NCC-c19, QT e bionanocompósitos QT-c19-NCC com diferentes concentrações de NCC-c19.

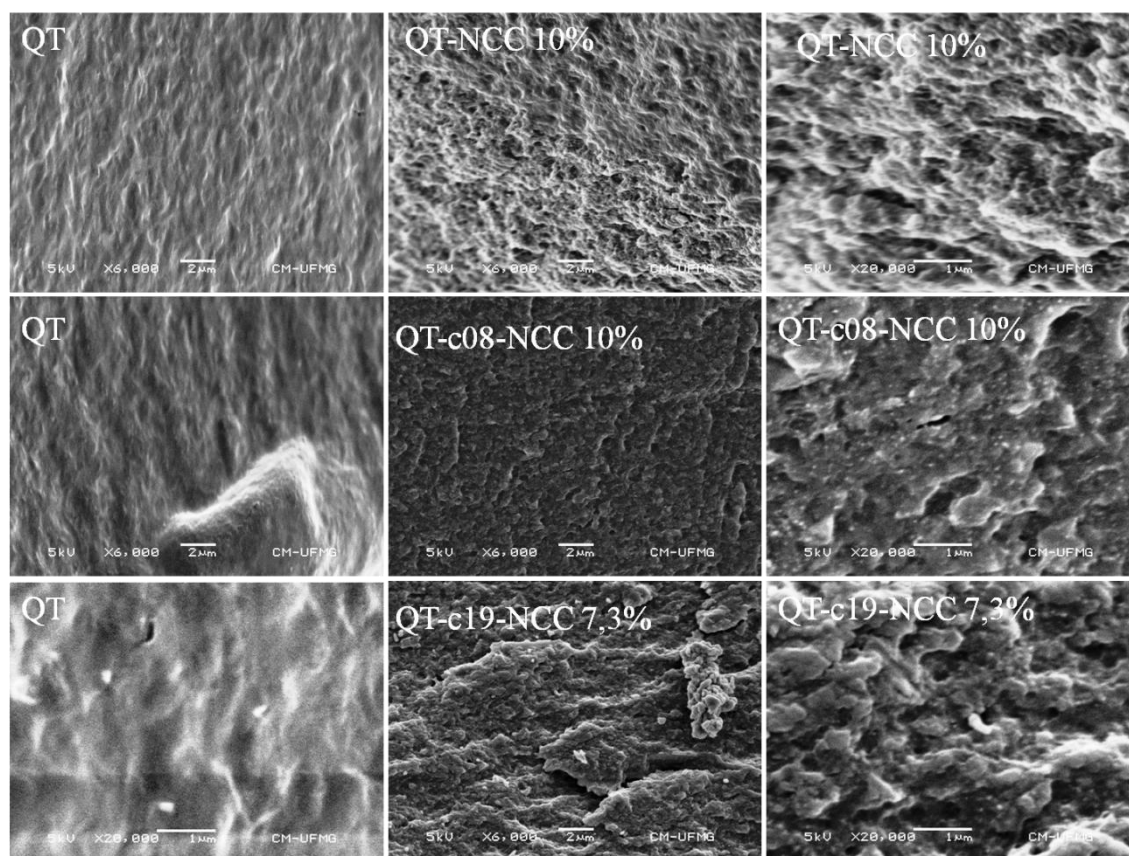


Figura 6.S2. Imagens da superfície de fratura dos bionanocompósitos QT-c08-NCC e QT-c19-NCC obtidas com microscopia eletrônica de varredura.

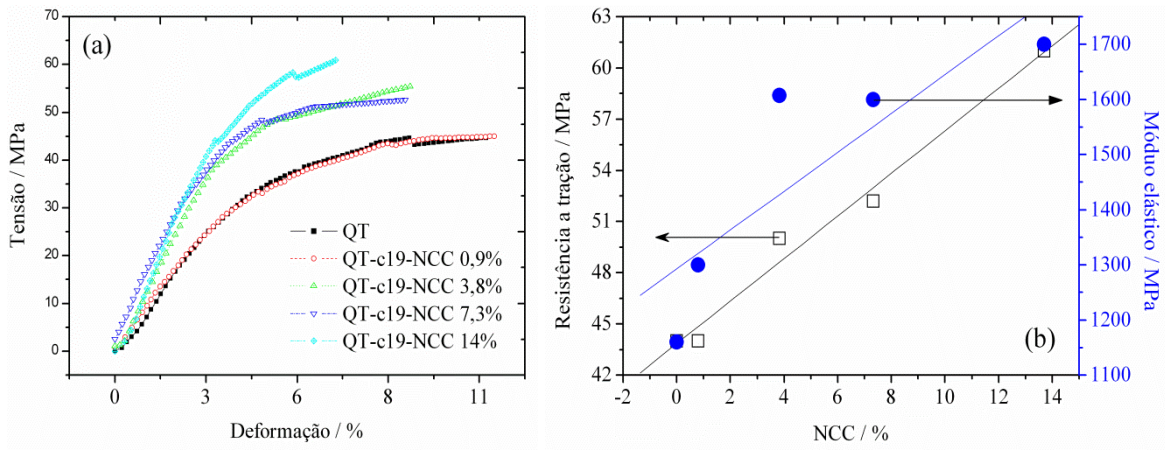


Figura 6.S3. (a) Curvas de tensão-deformação obtidas para os bionanocompósitos QT-c19-NCC. (b) Efeito da concentração de NCC-c19 nas propriedades mecânicas, módulo de Young (E) e resistência a tração (σ_T), dos bionanocompósitos QT-c08-NCC.

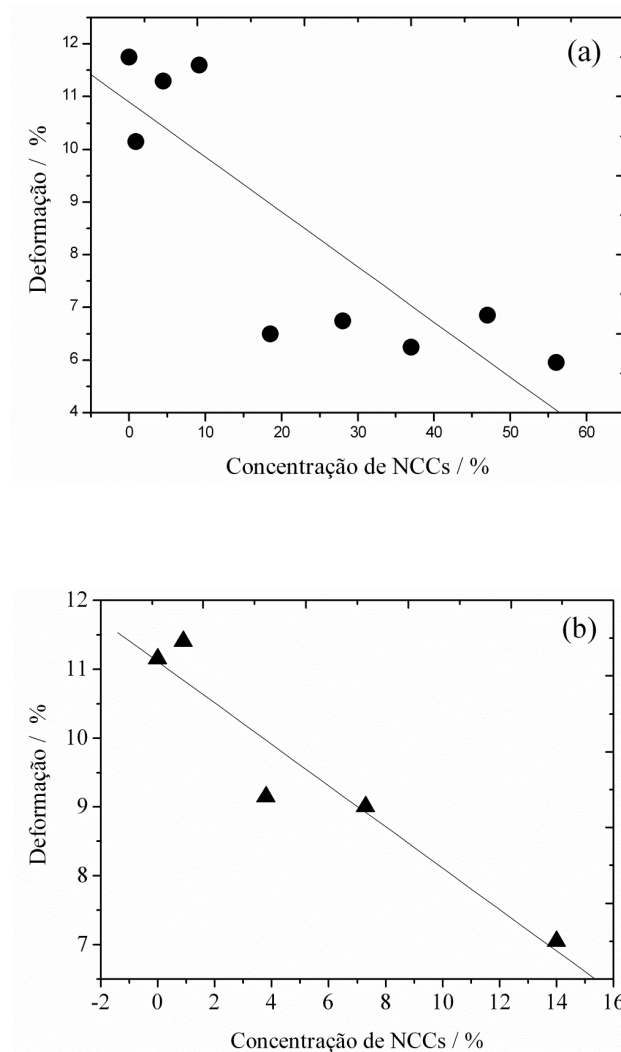


Figura 6.S4. Efeito da concentração de NCCs na capacidade de deformação do bionanocompósitos QT-c08-NCC (a) e QT-c19-NCC (b).

Capítulo VII

Determinação da absortividade molar (ϵ) da quitosana.

De acordo com a lei de Beer-Lambert

$$A = \epsilon bc$$

Onde A é a absorbância, ϵ a absortividade molar, b o comprimento do caminho óptico e c a concentração do analito. O coeficiente angular da reta mostrada na Figura 4.2, obtido através da regressão linear dos dados, foi de $6,1 \text{ L.g}^{-1}$. Substituindo esse valor na equação acima

$$\epsilon b = 6,1 \text{ L.g}^{-1}$$

Como $b = 1 \text{ cm}$

$$\epsilon = 6,1 \text{ L.cm}^{-1} \text{g}^{-1}$$

Manipulando as dimensões

$$1 \text{ L} = 0,001 \text{ m}^3 \text{ e } 1 \text{ cm} = 0,01 \text{ m}$$

Chega-se a um valor de

$$\epsilon = 6,1 \times 0,001 \text{ m}^3 \times 0,01 \text{ m}^{-1} \times \text{g}^{-1} = \mathbf{0,61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$$

Capítulo VIII

Tabela 8.S1. Região de absorção dos principais grupos oxigenados presentes em materiais carbonosos.

Grupo funcional	Região de absorção (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O de éteres (estiramento)	1000-1300		
Alcoóis	1049-1276		3200-3640
Fenóis:			
C-OH (Estiramento)	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos, carbonatos-carboxílicos	1100-1500	1590-1600	
C=C aromático (estiramento)		1585-1600	
Quinonas		1550-1680	
Ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anidridos carboxílicos	980-1300	1740-1880	
C-H (estiramento)			2600-3000

Tabela 8.S2. Novas condições de pirólise realizadas com os NCCs com o objetivo de otimizar a obtenção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Material pirolisado	Temperatura de pirólise/ °C	Tempo / horas	Nomenclatura
NCCs	300	12	CANCC300(12h)
		24	CANCC300(24h)
		48	CANCC300(48h)
CANCC300(24h)	400	1	CANCC400(1h)
		6	CANCC400(6h)
CANCC300(24h)	500	6	CANCC500(6h)

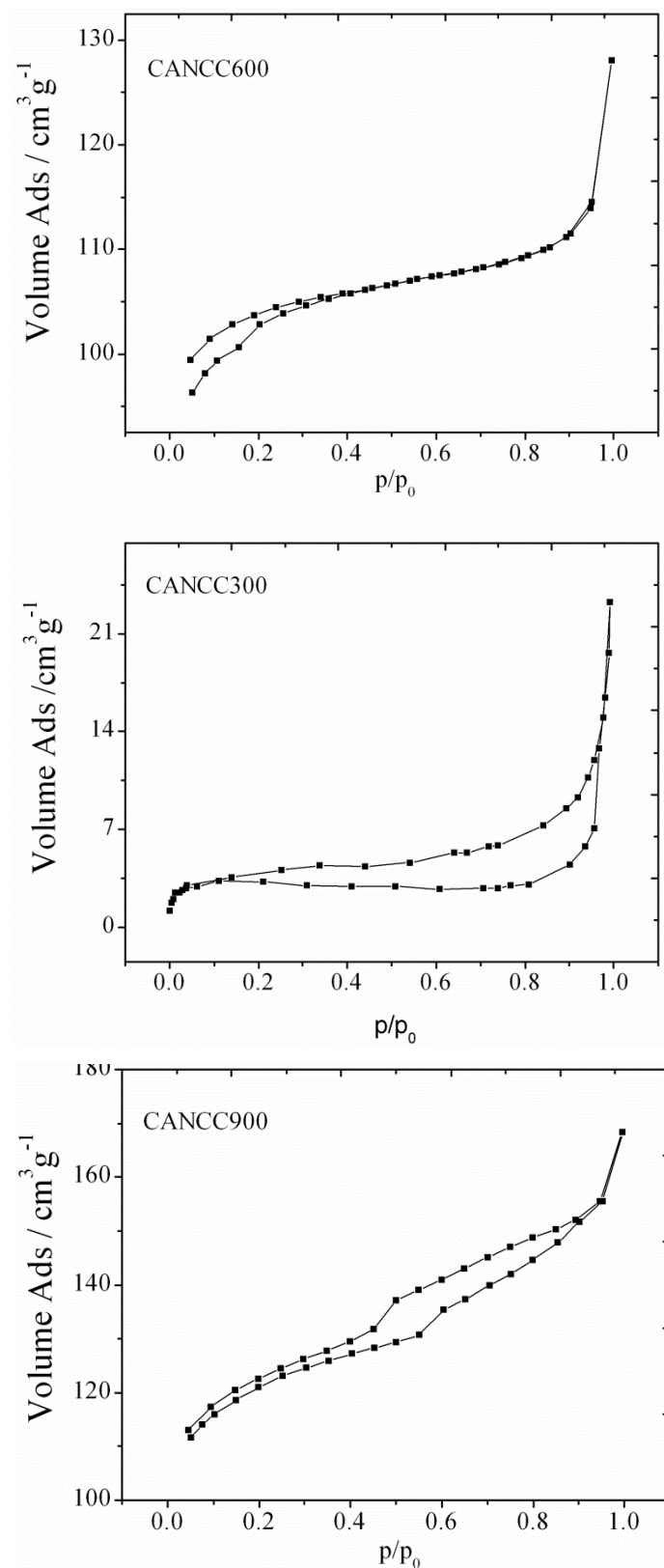


Figura 8.S1. Isothermas de adsorção de N_2 obtidas para os materiais pirolisados em diferentes temperaturas.

Capítulo IX

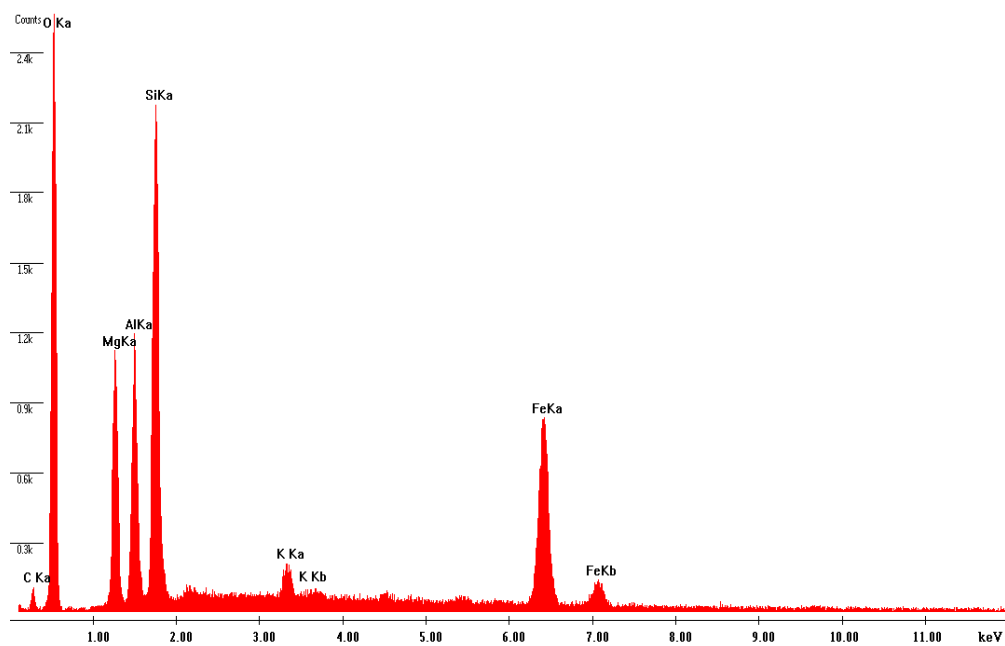


Figura 9.S1. Espectro EDS obtido para a superfície da argila recoberta com 4 ciclos de imersão na suspensão de NCCs.

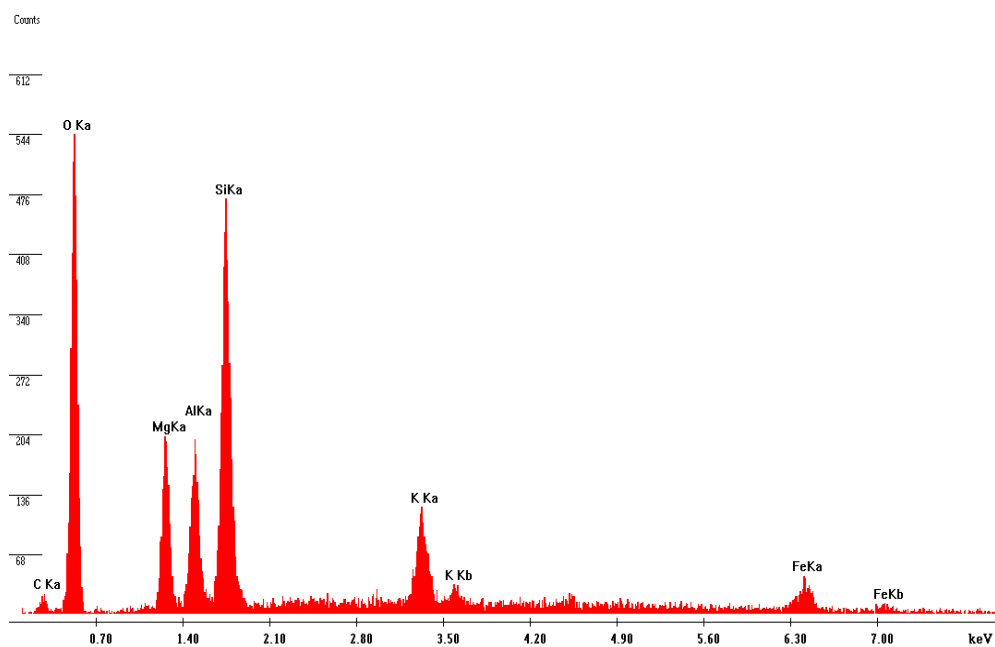


Figura 9.S2. Espectro EDS obtido para a superfície da argila recoberta com NCCs após a pirólise a 900 °C.

Anexo 2: Produção bibliográfica

Artigos submetidos e publicados com dados da tese

1. de Mesquita, J.P., C.L. Donnici, and F.V. Pereira, *Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan*. *Biomacromolecules*, 2010. **11**(2): p. 473-480.
2. João P. de Mesquita, Leonardo S. Reis, Aluir D. Purceno, Claudio L. Donnici and Rochel M. Lago, Fabiano V. Pereira. *Decomposition of dispersed cellulose nanocrystals to form carbon nanostructured layer on vermiculite surface*. *Applied Clay Science*. Submetido
3. João P. de Mesquita, Claudio L. Donnici, Ivo F. Teixeira, and Fabiano V. Pereira. *Bionanocomposites Based on Chitosan-grafted Cellulose Nanocrystals Prepared by Grafting Onto Strategy*. *Carbohydrate Polymers*. Submetido

Artigos publicados e submetidos em colaboração

1. Aluir D Purceno; Ana Paula C Teixeira; Aline S Barros; Jose D Ardisson; Joao P de Mesquita; Rochel Lago. *Fenton like system based on clay aluminosilicate layer fragments containing immobilized iron*. *Applied Clay Science*. Submetido.
2. João P. de Mesquita, Everton L. de Paula, Claudio L. Donnici e Fabiano V. Pereira. *Nanocrístais de celulose: revisão dos recentes resultados obtidos na preparação de bionanocompósitos*. *Química Nova*. Manuscrito em preparação.
3. Bruno R.S. Lemos, Ivo F. Teixeira, João P. de Mesquita, Ronny R. Ribeiro, Cláudio L. Donnici, Rochel M. Lago. *Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide*. *Carbon*, 2012. **50**(3): p. 1386-1393.
4. de Mesquita, J.P.; Patricio, P. S.; Donnici, C. L.; Petri, D. F. S; Oliveira, L.C.A.; Pereira, F. V. *Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers*. *Soft Matter*, 2011. **7**(9): p. 4405-4413.

5. Oliveira, L.C.A.; Pereira, E.; Guimarães, I. R.; de Mesquita, J. P. *et al.*, *Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1-3): p. 87-94.

Trabalhos em congressos

Trabalhos completos

Pôsteres

1. João P. de Mesquita, Rochel M. Lago, Sandra Carvalho, Luiz F. Cappa de Oliveira e Cláudio L. Donnici *Caracterização de quitosana reticulada com ligações tipo uréia e suas implicações na adsorção do corante aniônico índigo carmin*. **2009**, Foz do Iguaçu-PR, Brasil. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros.
2. João P. de Mesquita, Ivo F. Texeira, Carla B. Taroni, Meiriane C. dos Santos, P. S. O. Patrício, Fabiano V. Pereira, Cláudio L. Donnici. *Effect of the crosslinking and cellulose nanowhiskers on the mechanical and water absorption properties of chitosan*. **2010**, Gramado-RS, Brasil. 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites and XII International Macromolecular Colloquium.
3. João Paulo de Mesquita, Ivo F. Teixeira, Claudio L. Donnici, Fabiano V. Pereira. *Preparação e caracterização de nanocristais de celulose funcionalizados com cma utilizados na preparação de nanocompósito de quitosana reticulado*. **2011**, Campos do Jordão-SP, Brasil. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros.

Exposição oral

1. João P. de Mesquita, Rochel M. Lago, Cláudio L. Donnici e Fabiano V. Pereira *Nanobiocompósitos de filmes automontados de quitosana com nanowhiskers de celulose*. **2009**, Foz do Iguaçu-PR, Brasil. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros.
2. João P. de Mesquita, Ivo F. Teixeira, Aluir D. Purceno, Rochel M. Lago, Fabiano V. Pereira and Claudio L. Donnici. *Carbon nanostructures prepared by*

controlled pyrolysis of cellulose nanocrystals. **2011**, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. V Congresso Brasileiro de Carbono.

Resumos

1. J. P. Mesquita, I. F. Teixeira, A. Pacheli, F. V. Pereira, C. L. Donnici. *Effect of crosslinking and cellulose nanowhiskers in the stability of chitosan in acidic aqueous solutions*. **2010**, Ouro Preto-MG, Brasil. IX Encontro da SBPMat.
2. Bruno R. S. Lemos, Ivo F. Teixeira, João P. de Mesquita, Cláudio L. Donnici e Rochel M. Lago. *Influência de grupos oxigenados presentes na superfície de carvões ativados na cinética de formação de polissulfetos*. **2010**. Águas de Lindóia-SP, Brasil. 33º Reunião anual da Sociedade brasileira de Química.
3. João P. de Mesquita, Natália C. F. da Silva, Ivo F. Teixeira, Patrícia S. O. Patrício, Fabiano V. Pereira, Claudio L. Donnici. *Preparação e Caracterização de Nanobiocompósito de quitosana reforçado com nanowhiskers de celulose*. **2010**, Águas de Lindóia-SP, Brasil. 33º Reunião anual da Sociedade brasileira de Química.
4. João P. de Mesquita, Rochel M. Lago, Claudio Luis Donnici. *Xerogeis baseados em biopolímeros: novo material obtido através de ligações cruzadas tipo uréia entre quitosana e diisocianato*. **2009**, Fortaleza-CE, Brasil. 32º Reunião anual da Sociedade brasileira de Química

Distinções

1. O artigo “*Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan*” publicado na revista *Biomacromolecules* esteve entre os dez artigos mais acessados durante os três primeiros meses de 2010. Além disso, o artigo está entre os mais citados desta revista nos últimos 3 anos.
2. O trabalho “*Activated carbon based bioinspired system for the oxidation of sulfide*” foi destaque no V Congresso Brasileiro de Carbono