

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Débora Rosa da Silva Souza

*Preparação e Caracterização de Pontos de Carbono e Material Carbonoso  
Nanoestruturado a Partir da Celulose e Nanocristais de Celulose*

Belo Horizonte,  
2017

UFMG/ICEx/DQ. 1233<sup>a</sup>

T. 556<sup>a</sup>

Débora Rosa da Silva Souza

*Preparação e Caracterização de Pontos de Carbono e Material Carbonoso  
Nanoestruturado a Partir da Celulose e Nanocristais de Celulose*

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

Belo Horizonte

2017

S719p Souza, Débora Rosa da Silva  
2017      Preparação e caracterização de pontos de carbono e  
T      material carbonoso nanoestruturado a partir da  
         celulose e nanocristais de celulose [manuscrito] /  
         Débora Rosa da Silva Souza. 2017.  
         [xx], 144 f. : il.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.  
Coorientador: João Paulo de Mesquita.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Celulose - Teses 3.  
Cristal whiskers - Teses 4. Nanotecnologia - Teses 5.  
Carbono - Teses I. Pereira, Fabiano Vargas, Orientador  
II. Mesquita, João Paulo de, Coorientador III. Título.

CDU 043

## "Preparação e Caracterização de Pontos de Carbono e Material Carbonoso Nanoestruturado a partir da Celulose e Nanocristais de Celulose"

**Débora Rosa da Silva Souza**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



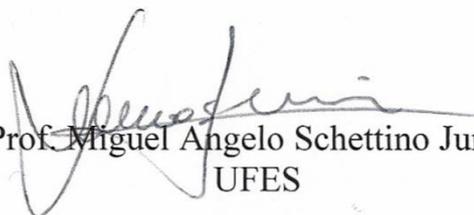
Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador  
UFMG



Prof. João Paulo de Mesquita - Coorientador  
UFVJM



Dra. Adelina Pinheiro Santos  
CNEN-CDTN



Prof. Miguel Angelo Schettino Junior  
UFES



Prof. Marcelo Machado Viana  
UFMG



Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Belo Horizonte, 27 de julho de 2017.

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Biocompósitos e Materiais Avançados, do Departamento de Química da UFMG, sob orientação dos Professores Dr. Fabiano Vargas Pereira (UFMG) e Dr. João Paulo de Mesquita (UFVJM).

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha família, minha fonte mais pura de força, amor e alegria.

Ao meu marido Wilian, por me apoiar com tanto carinho e amor. Você é minha torcida mais próxima.

Aos meus pais Elizeu e Elisabeth, por tornarem a realização deste sonho possível.

À minha irmã, Júnia, por sua amizade e apoio constante e por um exemplo de representatividade na pós-graduação que me encorajou a buscar a realização deste sonho.

Ao meu sobrinho Daniel, por quem eu tenho forças para me tornar a cada dia uma pessoa melhor.

Ao meu irmão André pela torcida constante.

*À Lucinéia Pereira (in memoriam), com amor.*

## **Agradecimentos**

A Deus, pelo dom da vida, pela saúde, e por ter me sustentado até aqui.

Ao meu marido Wilian, que esteve sempre ao meu lado me apoiando, compreendendo minha ausência em muitos momentos, e me dando força nos momentos difíceis que enfrentei neste percurso.

Aos meus pais, Elizeu e Elisabeth por investirem tanto em minha formação educacional, mesmo que isso representasse o sacrifício de seus sonhos. Agradeço o amor e o carinho não só durante este percurso, mas por toda a vida.

À minha irmã Júnia, pela torcida, carinho e por sempre se colocar à disposição para me ajudar. Agradeço a você e Guilherme por terem nos dado o Daniel, que completou o meu coração com um amor e uma força que eu não sabia que existia em mim.

Ao meu irmão André pela torcida.

Agradeço à minha equipe de orientação, os professores Fabiano e João Paulo pelas correções e contribuições nos textos desenvolvidos a partir desta pesquisa, discussões, ideias e apoio na execução de caracterizações.

Ao professor Fabiano pelas constantes discussões, orientações e direcionamentos ao desenvolvimento deste trabalho. Agradeço a troca de conhecimento e contribuições essenciais à minha formação.

Aos professores do Departamento de Química e funcionários que contribuíram de alguma forma para este trabalho ou para minha formação profissional.

À CAPES e CNPq pelo suporte financeiro desta pesquisa.

Ao Centro de Microscopia pelas imagens de microscopia. Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear pela colaboração nas análises de espectroscopia Raman.

Aos amigos do laboratório 209: Herculano Vieira, Rubens Freitas, Larissa Caminhas, Gabriela Farjado, Camilla Camargos, Lucinéia Pereira e Natália Ladeira. Agradeço a amizade, a torcida, o apoio. Vou levar vocês no coração sempre. Vocês tornaram a jornada mais leve.

À Larissa Caminhas, que foi uma grande companheira e me incentivou, me apoiou e me deu a sua força quando as minhas se acabaram.

Ao Herculano Vieira, por ser meu ponto de apoio no laboratório, com sua amizade e companheirismo. Obrigada por estar presente e compartilhar sua força comigo.

Aos colegas do DQ pelas conversas, os momentos de descontração, os sorrisos e o apoio.

## RESUMO

A celulose é um polímero de ocorrência natural, sendo este o principal constituinte da biomassa. Variadas estruturas de carbonopodem ser preparadas a partir da biomassa, gerando materiais em escala micro ou nanométrica. Neste trabalho foram utilizadas fibras de celulose de eucalipto e nanocristais de celulose (NCC) produzidos da mesma fonte, como precursores para o processo de obtenção de material carbonoso através de diferentes métodos, envolvendo a pirólise, a carbonização hidrotérmica assistida por microondas e a carbonização através da desidratação ácida e oxidação. Os materiais preparados foram caracterizados quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas e óticas. De uma maneira geral, a pirólise da celulose e de NCC permitiu a formação de estruturas com formato de folhas, bastões, estruturas aglomeradas e em formato esférico, com diferentes tamanhos, além da formação de pontos de carbono (PC), quando o precursor utilizado foram os NCC. PC também foram obtidos por meio da carbonização hidrotérmica de NCC assistida por microondas, obtendo-se estruturas nanométricas quase esféricas de diâmetro entre 1,7 a 4,6 nm, que fluorescem na região entre 400-500nm, dependendo do comprimento de onda de excitação.

A metodologia de carbonização por desidratação ácida e oxidação (CDAO) foi bastante eficiente para obtenção de PC com dispersão de tamanho homogênea, com média de diâmetro em torno de 2,35nm. Comportamentos emissivos típicos de pontos de carbono foram observados para as amostras produzidas neste trabalho, que apresentaram dependência entre comprimento de onda de excitação e fluorescência, e emissões na região do azul do espectro visível.

Variadas técnicas de caracterização foram utilizadas, como FTIR, MET, espectroscopia UV-vis, espectroscopia de fluorescência, análises térmicas, dentre outras. Os PC apresentaram uma superfície altamente funcionalizada, com muitos grupos oxigenados (carboxílicos, carbonílicos, fenólicos, etc), o que possibilitou a execução de reações de modificação da superfície dos mesmos. Os PC obtidos via CDAO foram submetidos à modificação dos grupos superficiais (passivação de superfície) com tetraetilenopentamina (TEPA) e PEG1500N, além de modificação com hidrato de hidrazina. As propriedades óticas, estruturais e morfológicas dos pontos de carbono foram avaliadas após a passivação.

Palavras chave: Celulose, nanocristais de celulose, material carbonoso, pontos de carbono.

## **ABSTRACT**

Cellulose is a naturally occurring polymer, which is the main constituent of biomass. Various carbon structures can be prepared from biomass, generating materials on a micro or nanometric scale. In this work, eucalyptus cellulose fibers and cellulose nanocrystals (NCC) produced from the same source were used as precursors for the process of obtaining carbonaceous material through different methods, involving pyrolysis, microwave assisted hydrothermal carbonization and carbonization through acid dehydration and oxidation. The prepared materials were characterized for their structural, morphological and optical properties. In general, the pyrolysis of cellulose and CNC allowed the formation of leaf shape structures, rod-shape and spherical structures with different sizes, in addition to the formation of carbon dots (CD), when the precursor used was the CNC. CD were also obtained by the microwave assisted hydrothermal carbonization of CNC, obtaining almost spherical nanometric structures with a diameter of between 1.7 and 4.6 nm and fluorescence, such as emission in the region between 400-500 nm, depending on the wavelength of excitation. The methodology of carbonization by acid dehydration and oxidation (CADO) was very efficient to obtain CD with a homogeneous dispersion size, with an average diameter around 2.35 nm. Typical emissive carbon dots behaviors were observed for the samples produced in this work, which showed dependence between excitation wavelength and fluorescence, and emissions in the blue region of the visible spectrum. Several characterization techniques were used, including FTIR, MET, UV-vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, thermal analysis, among others. The carbon dots have a highly functionalized surface, with many oxygen groups (carboxylic, carbonylic, phenolic, etc.), which allowed to perform surface modification reactions. Carbon dots obtained via CADO were submitted to surface passivation with tetraethylenepentamine (TEPA) and PEG1500N, in addition to surface modification with hydrazine hydrate. The properties of the carbon dots were evaluated after passivation.

**Key words:** Cellulose, cellulose nanocrystals, carbonaceous material, carbon dots.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	xviii
LISTA DE TABELAS .....	xxiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xxiv
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xxv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Biomassa .....	3
2.2 Celulose.....	5
2.3 Nanocristais de celulose .....	9
2.4 Materiais carbonosos.....	14
2.5 Pontos de carbono .....	15
2.6 Processos de preparação de nanomateriais de carbono a partir da biomassa .....	20
2.6.1 Pirólise.....	20
2.6.2 Carbonização hidrotérmica.....	22
2.6.3 Carbonização por desidratação ácida e oxidação (CDAO) .....	26
2.7 Celulose e nanocristais de celulose na preparação de estruturas de carbono .....	26
3 OBJETIVOS .....	28
3.1 Objetivo geral.....	28
3.2 Objetivos específicos.....	28
4 METODOLOGIA .....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Preparações de material precursor e amostras.....	29
4.2.1 Branqueamento da polpa de celulose e preparação de NCC.....	29
4.2.2 Preparação de amostras de material carbonoso por meio de pirólise (PI).....	30
4.2.3 Preparação de amostras de material carbonoso via carbonização hidrotérmica assistida por microondas .....	31
4.2.4 Preparação de amostras de material carbonoso via carbonização por desidratação ácida e oxidação (método CDAO) .....	32

4.2.5	Reações de modificação da superfície dos PC obtidos pelo método de CDAO..	32
4.2.5.1	Passivação da superfície dos PC com oligômeros de PEG1500N .....	32
4.2.5.2	Passivação da superfície dos PC com tetraetilenopentamina - TEPA.....	33
4.2.5.3	Modificação da superfície dos PC com hidrato de hidrazina .....	33
4.3	Caracterizações dos materiais .....	34
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
4.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	34
4.3.3	Birrefringência de fluxo .....	34
4.3.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
4.3.5	Termogravimetria (TGA).....	35
4.3.6	Difração de raios X (DRX) .....	35
4.3.7	Espectroscopia Raman .....	35
4.3.8	Análise elementar (CHN).....	35
4.3.9	Titulação potenciométrica .....	36
4.3.10	Potencial zeta.....	36
4.3.11	Absorção na região do UV-vis .....	36
4.3.12	Espectrofotometria de fluorescência (EF).....	36
5	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E NANOCRISTAIS DE CELULOSE .....	38
5.1	Birrefringência de fluxo .....	38
5.2	Caracterização morfológica.....	38
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	39
5.3	Espectroscopia Raman .....	40
5.4	Análise elementar (CHN).....	41
5.5	Difração de raios X .....	42
5.6	Termogravimetria (TGA).....	43
6	NANOESTRUTURAS DE CARBONO PREPARADAS A PARTIR DA PIRÓLISE DA CELULOSE E DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE .....	47

6.1	Pirólise da celulose.....	48
6.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 48	
6.1.2	Espectroscopia Raman .....	50
6.1.3	Difração de raios X (DRX) .....	52
6.1.4	Termogravimetria (TGA).....	53
6.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
6.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR).....	55
6.1.7	Propriedades óticas.....	57
6.2	PI das nanoestruturas, NCC. ....	61
6.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 61	
6.2.2	Titulação potenciométrica .....	63
6.2.3	Espectroscopia Raman .....	63
6.2.4	Difração de raios X (DRX) .....	65
6.2.5	Termogravimetria (TGA).....	65
6.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
6.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR).....	67
6.2.8	Propriedades óticas.....	71
7	MATERIAL CARBONOSO OBTIDO VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS .....	74
7.1	Carbonização hidrotérmica das nanoestruturas, NCC.....	75
7.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 75	
7.1.2	Difração de raios X (DRX) .....	77
7.1.3	Análise elementar (CHN).....	78
7.1.4	Termogravimetria (TGA).....	79

7.1.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR).....	80
7.1.6	Propriedades óticas.....	81
7.2	Carbonização hidrotérmica da celulose.....	86
7.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 86	
7.2.2	Análise elementar (CHN).....	87
7.2.3	Termogravimetria (TGA).....	88
7.2.4	Propriedades óticas.....	88
7.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	89
8	CARBONIZAÇÃO POR DESIDRATAÇÃO ÁCIDA E OXIDAÇÃO DA CELULOSE.	92
8.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	93
8.2	Titulação potenciométrica.....	93
8.3	Análise elementar (CHN).....	95
8.4	Termogravimetria (TGA).....	96
8.5	Espectroscopia Raman e difração de raios X.....	98
8.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR).....	99
8.7	Propriedades óticas.....	101
8.8	Modificação de superfície dos PC.....	104
8.8.1	Modificação com tetraetilenopentamina, TEPA.....	104
8.8.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 105	
8.8.1.2	Análise elementar (CHN).....	105
8.8.1.3	Termogravimetria (TGA).....	106
8.8.1.4	Propriedades óticas.....	107
8.8.2	Modificação com PEG1500N.....	109
8.8.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 110	
8.8.2.2	Análise elementar (CHN).....	111

8.8.2.3	Termogravimetria (TGA) .....	112
8.8.2.4	Propriedades óticas.....	113
8.8.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	117
8.8.3	Modificação com hidrato de hidrazina .....	119
8.8.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	119
8.8.3.2	Análise elementar (CHN).....	120
8.8.3.3	Termogravimetria (TGA) .....	120
8.8.3.4	Propriedades óticas.....	121
9	CONCLUSÕES.....	125
10	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	127
11	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de repetição celobiose. ....	5
Figura 2: Desenho esquemático da estrutura fibrilar da celulose <sup>30</sup> . ....	7
Figura 3: Representação das interações intermoleculares tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de glicose em uma cadeia da celulose. ....	8
Figura 4: <i>Reducing end</i> e <i>non reducing end</i> das cadeias celulósicas. Reproduzido da referência Habibi et al (2010). ....	8
Figura 5: Desenho mostrando a projeção axial das estruturas de celulose nativa à esquerda e celulose regenerada à direita. Reproduzido da referência Sjostrom (1981). ....	9
Figura 6: Mecanismo da hidrólise da celulose, catalisada por ácido. ....	11
Figura 7: Dispersões de NCC obtidos via hidrólise com ácido sulfúrico, em concentrações de 5 mg.mL <sup>-1</sup> . Da esquerda para a direita: dispersão em água obtida diretamente do processo de hidrólise, material liofilizado e redisperso em água, dimetilformamida, DMSO, n-metilpirrolidona, ácido fórmico, m-cresol. Reproduzido da referência Habibi <i>et al.</i> (2010). ....	12
Figura 8: Imagem digital ilustrando o aspecto da birrefringência de fluxo de NCC dispersos em água. Imagem obtida em nosso grupo de pesquisa. ....	13
Figura 9: Desenho ilustrando o comportamento líquido-cristalino de NCC orientados verticalmente em planos helicoidais <sup>51</sup> . ....	13
Figura 10: Desenho esquemático representando a estrutura química proposta para os PC <sup>73</sup> . ....	17
Figura 11: Ilustração do mecanismo de recombinação radiativa e não radiativa em PC. RNR: Recombinação Não Radiativa. ES: Estados de Superfície. Adaptado de Xu e colaboradores (2013) <sup>80</sup> . ....	18
Figura 12: Imagem iridescente de dispersão de NCC em água, com concentração de aproximadamente 1,2% (m/v). ....	38
Figura 13: Imagem de MET do precursor NCC. ....	39
Figura 14: Espectro de FTIR dos precursores celulose e NCC utilizados para a obtenção de materiais carbonosos. ....	40
Figura 15: Espectro Raman do NCC, $\lambda = 633$ nm. ....	41
Figura 16: Difratoograma de raios X dos precursores celulósicos, $\lambda = 0,154$ nm. ....	43
Figura 17: Curva termogravimétrica (TGA) e DrTGA da celulose. ....	44
Figura 18: Curva termogravimétrica (TGA) e derivada DrTGA dos NCC. ....	45
Figura 19: Comparação entre curvas termogravimétricas (TGA) dos precursores. ....	46

Figura 20: Imagens digitais de amostra de fibra de celulose de eucalipto branqueada antes (a) e após a PI em 300 °C (b), 400 °C (c) e 600 °C (d). .....	48
Figura 21: Espectro de FTIR das amostras obtidas por PI da celulose. ....	49
Figura 22: Espectros Raman das amostras carbonizadas a partir da celulose, $\lambda = 633$ nm. ....	51
Figura 23: Difratoograma do precursor (celulose) e amostras CCE300, CCE400 e CCE500 carbonizadas a partir da celulose, $\lambda=0,154$ nm.....	52
Figura 24: Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras carbonizadas a partir da celulose..	53
Figura 25: Curvas termogravimétricas (TGA e DrTGA) da amostra CCE300.....	54
Figura 26: Imagens de MEV das amostras CCE300 à esquerda (a, b, c) e CCE600 à direita (d, e, f). Imagens com aumento de a)12000, b)15000, c)11545, d)25000, e)90000, f)90000 vezes. ....	55
Figura 27: Imagens de MET e METAR das amostras CCE300 à esquerda (a-d) e CCE600 à direita (e-h). .....	57
Figura 28: Imagens digitais das suspensões das amostras CC3300 e CCE600 em etanol, sob iluminação UV (365nm).....	58
Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-vis e espectros de fluorescência obtidos a partir de excitação em $\lambda_{exc}$ 300, 310, 320 e 330 nm da amostra CCE300. ....	59
Figura 30: Regressão linear do padrão SQ.....	60
Figura 31: Regressão linear da amostra CCE300.....	60
Figura 32: Aspecto de amostras carbonizadas obtidas a partir do NCC e do precursor.....	61
Figura 33: Espectros de FTIR das amostras CNC300, CNC400 e CNC500.....	62
Figura 34: Espectros de FTIR das amostras CNC600, CNC800 e CNC1000.....	63
Figura 35: Espectros de espalhamento Raman das amostras carbonizadas a partir do NCC, $\lambda=633$ nm.....	64
Figura 36: Difratoograma das amostras carbonizadas a partir do NCC, $\lambda=0,154$ nm.....	65
Figura 37: Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras pirolisadas a partir do NCC.....	66
Figura 38: Imagens de MEV das nanoestruturas de carbono obtidas a 300 (a, b, c), 600 (c, d, e) e 1000°C (g, h, i). Em (f) observado a alta magnificação de (e). ....	67
Figura 39: Imagens de MET e METAR das nanoestruturas de carbono obtidas a 300 (a, b, c), 600 (d, e, f) e 1000°C (g, h, i). As imagens b, e, g são de alta resolução. ....	69
Figura 40: Esquema ilustrando as diferentes possibilidades de agregações de NCC e possíveis estruturas carbonizadas formadas após PI.....	70

Figura 41: Imagens de MET (a) e METAR (b) da amostra pirolisada a 600°C. O gráfico (a) mostra a distribuição de tamanho das partículas.....	70
Figura 42: Espectro de absorção na região do ultravioleta (a) e fluorescência (b) da amostra CNC300.....	72
Figura 43: Representação esquemática Do mecanismo proposto para o processo de PI dos NCC para obtenção de PC.....	73
Figura 44: Proposta mecanística para a formação de PC a partir da CH da celulose e NCC.....	74
Figura 45: Espectro de FTIR das amostras CCH1, CCH4 e precursor NCC.....	76
Figura 46: Difratoograma do precursor NCC e das amostras carbonizadas CCH1 e CCH4, $\lambda=0,154$ nm.....	78
Figura 47: Comparação entre curvas termogravimétricas (TGA) do precursor NCC e amostras CCH1 e CCH4.....	79
Figura 48 Imagens de microscopia de transmissão dos PC da amostra CCH4 com diferentes magnificações. A imagem (d) mostra a microscopia de alta resolução para um PC.....	81
Figura 49: Distribuição de tamanho da amostra CCH4. ....	81
Figura 50: Dispersões aquosas das amostras CCH2, CCH3 e CCH4. Acima, sob iluminação natural e abaixo, expostas a radiação ultravioleta (365 nm). ....	82
Figura 51: Espectros de absorção no UV-vis das amostras carbonizadas a partir de NCC. ....	82
Figura 52: Espectros de fluorescência da amostra CCH1 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm). ....	84
Figura 53: Espectros de fluorescência da amostra CCH2 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm). ....	84
Figura 54: Espectros de fluorescência da amostra CCH3 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm). ....	85
Figura 55: Espectros de fluorescência da amostra CCH4 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm). ....	85
Figura 56: Espectros de FTIR das amostras HCE80, HCE120 e do precursor, celulose.....	87
Figura 57: Análise termogravimétrica das amostras HCE80 e HCE120. ....	88
Figura 58: Aspecto de fluorescência da amostra HCE80 dispersa em etanol ou em água.....	88
Figura 59: Espectro de absorção na região do UV-vis e espectros de fluorescência obtidos a partir de excitação em progressivos comprimentos de onda, $\lambda_{exc}$ entre 330 a 430 nm (incremento de 10 nm) da amostra HCE80. ....	89
Figura 60: Imagens de MEV da amostra HC80, sobrenadante (a-c) e corpo de fundo (d-f). ....	91

Figura 61: Imagens digitais das fibras de celulose (esquerda) e CDOTCEL seco (direita) por liofilização.....	92
Figura 62: Espectro de FTIR da amostra CDotCEL. ....	93
Figura 63: Curvas de titulação potenciométrica obtidas para a solução de HCl e solução de HCl na presença dos CDotCel. ....	94
Figura 64: Curva termogravimétrica (TGA, esquerda) e derivada DrTGA (direita) da amostra CDotCEL.....	97
Figura 65: Representação esquemática dos grupos funcionais presentes na amostra CDotCEL.97	
Figura 66: Espectro Raman da amostra CDotCEL, $\lambda=514,5$ nm. ....	98
Figura 67: Difratoograma da amostra CDotCEL, $\lambda=0,154$ nm. ....	99
Figura 68: Imagens de microscopia de transmissão com diferentes magnificações. A imagem (c) mostra a microscopia de alta resolução. ....	100
Figura 69: Distribuição de tamanho da amostra CDOTCEL. ....	100
Figura 70: Amostra sob iluminação natural (a) e iluminação UV (365nm) em (b). ....	101
Figura 71: Espectro de absorção no UV-Vis da amostra CDotCEL. ....	101
Figura 72: Espectro de fluorescência da amostra CDotCEL (esquerda) e espectros normalizados (direita), com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 320 a 480 nm (incremento de 20 nm). ....	102
Figura 73: Esquema de preparação da amostra CDotCELTEPA. ....	104
Figura 74: Espectro de FTIR das amostras CDotCEL e CDotCELTEPA. ....	105
Figura 75: Curvas termogravimétricas (TGA, esquerda) e derivadas (DrTGA, direita) das amostras CDotCEL e CDotCDLTEPA. ....	107
Figura 76: Amostra CDotCELTEPA sob iluminação UV (365nm) em (a) e sob iluminação natural em (b). ....	107
Figura 77: Espectro de absorção na região do UV-Vis. ....	108
Figura 78: Espectros de fluorescência da amostra CDotCELTEPA (esquerda) e espectro normalizado (direita), obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm). ....	109
Figura 79: Esquema representando a preparação da amostra CDotCELPEG. ....	110
Figura 80: Espectros de FTIR em comparação das amostras CDotCEL, CDotCELCLOT e comparação PEG1500N, CDotCELPEG e CDotCEL. ....	111
Figura 81: Curvas termogravimétricas (TGA, esquerda) e derivadas (DrTGA, direita) das amostras CDotCEL, CDotCELPEG e PEG1500N.....	112

Figura 82: Amostra CDotCELCLLOT sob sob iluminação UV (365nm) em (a), e iluminação natural em (b). .....	113
Figura 83: Espectro de absorção no UV-vis da amostra CDotCELCLOLT. ....	114
Figura 84: Espectro de fluorescência (esquerda) e espectros normalizados (direita) obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm) da amostra CDotCELCLLOT.....	114
Figura 85: Amostra CDotCELPEG sob iluminação natural (a) e sob iluminação UV (365 nm) em (b). .....	115
Figura 86: Espectro de absorção na região do UV-vis da amostra CDotCELPEG.....	116
Figura 87: Espectros de fluorescência (esquerda) e espectros normalizados (direita) obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm) da amostra CDotCELPEG.....	117
Figura 88: Imagens de MET da amostra CDotCELPEG em diferentes magnificações. ....	118
Figura 89: Distribuição de tamanho da amostra CDotCELPEG. ....	119
Figura 90: Esquema de modificação dos grupos carboxílicos com hidrato de hidrazina.....	119
Figura 91: Espectro de FTIR das amostras CDotCEL e CDotCELHDZ. ....	120
Figura 92: Curvas termogravimétricas (TGA, esquerda) e derivadas (DrTGA, direita) das amostras CDotCEL e CDotCELHDZ. ....	121
Figura 93: Dispersão aquosa da amostra CDotCELHDZ sob iluminação natural (a) e iluminação UV (365nm) em (b) .....	122
Figura 94: Espectro de absorção na região do UV-vis da amostra CDotCELHDZ. ....	122
Figura 95: Espectro de fluorescência (esquerda) e espectro normalizado (direita), com progressivos comprimentos de onda de excitação, $\lambda_{exc}$ 320 a 480 nm (incremento de 20nm) da amostra CDotCELHDZ.....	123
Figura 96: Representação esquemática das reações de modificação dos grupos superficiais da amostra CDotCEL (central). ....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura adotada para as amostras preparadas por PI a partir de celulose branqueada e NCC. ....	30
Tabela 2: Nomenclatura e variáveis adotadas para a preparação de amostras de material carbonoso via CH assistida por microondas.....	31
Tabela 3: Composição elementar dos precursores. ....	42
Tabela 4: Dados referentes à termogravimetria dos precursores.....	45
Tabela 5: Faixa de classificação das absorções apresentadas por materiais carbonosos. Adaptado das referências Figueiredo et al (1999) <sup>137</sup> e Bilba (1996) <sup>24</sup> . $v$ representa estiramento e $\sigma$ deformação.....	50
Tabela 6: Dados de intensidade das bandas D e G e razão $I_D/I_G$ . ....	52
Tabela 7: Dados de RQ das amostras obtidas por PI da celulose.....	60
Tabela 8: Efeito da temperatura de PI na quantidade total de grupos funcionais. ....	63
Tabela 9: Dados de intensidade das bandas D e G e razão $I_D/I_G$ . ....	64
Tabela 10: Dados de RQ das amostras obtidas por PI do NCC. ....	72
Tabela 11: Faixa de classificação das absorções apresentadas pelas amostras CCH1 e CCH4..	77
Tabela 12: Dados de composição elementar das amostras CCH1 e CCH4. ....	78
Tabela 13: Atribuições de transições eletrônicas responsáveis pelas absorções no UV-vis. ....	83
Tabela 14: Dados de RQ das amostras preparadas por CH do NCC.....	86
Tabela 15: Composição elementar das amostras HCE80, HCE120, e do precursor, celulose....	87
Tabela 16: Dados de RQ das amostras preparadas por CH da celulose. ....	89
Tabela 17: Grupos funcionais e intervalo de pKa determinados para a amostra CDotCEL. ....	95
Tabela 18: Constituição elementar da celulose e CDotCEL. ....	95
Tabela 19: Composição elementar das amostras CDotCEL, CDotCELTEPA e precursor.....	106
Tabela 20: Composição elementar das amostras CDotCEL, CDotCELPEG e Celulose. ....	111
Tabela 21: Composição elementar das amostras CDotCEL, CDotCELHDZ e Celulose. ....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDAO: Carbonização por desidratação ácida e oxidação

CH: Carbonização hidrotérmica

D: Diâmetro

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

L: Comprimento

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

METAR: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NCC: Nanocristais de celulose

PI: Pirólise

PC: Pontos de carbono

PEG1500N: Polietileno glicol com terminação amino 1500 g/mol

TEPA: Tetraetilenopentamina

RQ: Rendimento quântico

SQ: Sulfato de quinino

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$ : Temperatura em graus Celsius

$\text{K}$ : Temperatura em graus Kelvin

$\mu$ : micro

$\text{\AA}$ : Ângstron

$\pi$ : Orbital  $\pi$  ligante

$\pi^*$ : Orbital  $\pi$  anti-ligante

$\lambda$ : Comprimento de onda

$\nu$ : Estiramento

$\sigma$ : Deformação

$\eta$ : Índice de refração

$\text{nm}$ : Nanometros

$\%$ : Porcentagem

$(\text{g})$ : Estado físico, gasoso

$\text{g}$ : Gramas (unidade de medida de peso)

$\text{cm}^2$ : Unidade de medida de área

$\text{cm}^3$ : Unidade de medida de volume

## INTRODUÇÃO

A modernização da sociedade é acompanhada pelas demandas cada vez maiores de consumo de recursos naturais, como a água ou combustíveis fósseis para geração de energia. O consumo sem controle desses recursos, ou sem a preocupação de reutilização, é uma postura que caminha rumo à extinção dos mesmos em países desenvolvidos ou em desenvolvimento. A substituição de recursos fósseis não renováveis, como o carvão mineral ou o petróleo, por fontes de energia limpa, pode representar a independência da sociedade moderna de recursos energéticos que, além de finitos, provocam a poluição da atmosfera pela liberação de gases tóxicos.

Um recurso renovável e muito disponível é a biomassa, que apresenta um grande potencial de utilização na produção de recursos energéticos, para suprir as demandas da sociedade na produção de novos materiais, ou na extração de moléculas de interesse para aplicações tecnológicas<sup>1; 2</sup>. Pesquisas ao redor do mundo têm demonstrado interesse sobre o desenvolvimento de produtos e processos que não só agregam valor, mas são socialmente, economicamente e ambientalmente sustentáveis<sup>3</sup>. Assim é possível investir na geração de lucros, desenvolvimento da sociedade e modernização, sem prejudicar o meio ambiente, nem comprometer o acesso das gerações futuras aos recursos naturais<sup>4; 5</sup>. Atualmente, existem enormes esforços para encontrar ou desenvolver formas acessíveis e renováveis de exploração de matérias-primas para a produção de energia, reduzir ou eliminar resíduos de todas as formas, e efetivamente gerenciar resíduos que são inevitavelmente gerados<sup>6</sup>.

Nesse contexto, torna-se fundamental a disseminação do conhecimento de técnicas que possibilitam a utilização dos potenciais que os materiais carbonosos oferecem, em benefício da sociedade.

Diferentes estruturas de carbono, em escala micro ou nanométrica, podem ser obtidas a partir da biomassa. Para tanto, podem ser empregados desde materiais com alta pureza, carboidratos, resíduos florestais, até mesmo resíduos da produção agrícola, lodo, etc. Tudo depende da rota sintética escolhida e do ajuste dos parâmetros, adequados à finalidade do material.

Algumas estruturas de carbono muito estudadas na literatura são os nanotubos de carbono<sup>7</sup>, grafeno<sup>8</sup>, fulerenos<sup>9</sup>, carvão ativado, e mais recentemente os pontos de carbono<sup>10</sup>. Entre os métodos de preparação destes materiais, percebe-se que alguns são

comumente utilizados, como a ablação a laser<sup>11</sup>, descarga por arco voltaico<sup>10</sup>, pirólise<sup>12</sup> e carbonização hidrotérmica<sup>13</sup>.

Em escala laboratorial, a pirólise é realizada em fornos tubulares, alimentados com atmosfera inerte, como nitrogênio, argônio, ou conduzido sob vácuo. A partir do processamento da biomassa são produzidos óleo de pirólise, gases e carvão. Os mecanismos de pirólise alteram substancialmente as proporções de gases, líquidos e produtos sólidos produzidos, por alteração da taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência<sup>14</sup>.

Nesse trabalho, foram utilizadas fibras de celulose de eucalipto e nanocristais de celulose (NCC) produzidos da mesma fonte, como precursores para o processo de obtenção de material carbonoso através de diferentes métodos, como a pirólise, a carbonização hidrotérmica assistida por microondas e a carbonização por desidratação ácida (CDAO). Para a pirólise, os materiais foram preparados em uma vasta faixa de temperaturas, variando de 300 a 1000°C para os nanocristais, e entre 300 a 600°C para as fibras de celulose, o que permite estudar as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos, a influência da temperatura de processamento e as implicações em se utilizar precursores com dimensões diferentes: fibras de celulose e nanocristais com aproximadamente 150nm de comprimento e 4-6nm de espessura.

Utilizou-se também fibras de eucalipto e NCC, como precursores do processo de carbonização hidrotérmica assistida por microondas. A celulose foi escolhida por ser um material abundante, ou seja, de fácil obtenção, de baixo custo, proveniente da biomassa. O Brasil possui condições naturais e geográficas favoráveis à produção de biomassa, que pode ser aproveitada na preparação de materiais tecnológicos. Os NCC também foram utilizados, em comparação com a celulose, com o objetivo de se estudar as diferenças entre os materiais carbonizados obtidos, devido à utilização de um precursor com dimensões nanométricas e homogêneo. Até o momento, não existem trabalhos publicados que utilizem NCC como precursor para obtenção de nanopartículas de carbono.

Finalmente, o método de CDAO foi utilizado para obtenção de PC a partir de fibras de celulose de eucalipto. Após a obtenção e purificação, os PC obtidos por este método foram submetidos a diferentes processos de passivação, e caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Biomassa

A biomassa é um recurso natural dos ecossistemas, que provém de matéria orgânica, seja ela de origem vegetal ou animal<sup>12</sup>. Este é o nome dado à matéria vegetal que é criada pela fotossíntese, em que a energia do sol converte CO<sub>2</sub> e água em matéria orgânica. Assim, a biomassa é direta ou indiretamente resultado do crescimento das plantas. É composta por elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Em menores proporções, pode-se encontrar enxofre na composição, ou até mesmo porções significantes de substâncias inorgânicas<sup>15</sup>. Alguns exemplos de fontes de biomassa são os resíduos agrícolas, industriais, agropecuários e urbanos ou culturas plantadas exclusivamente para a obtenção de biomassa, como as plantações de eucalipto cultivadas por algumas indústrias de papel e celulose. Os combustíveis fósseis também podem ser chamados de biomassa, uma vez que são os restos fossilizados de plantas que cresceram alguns milhões de anos atrás<sup>12</sup>.

Os principais constituintes moleculares da biomassa são hemicelulose, celulose e lignina. Estruturalmente, as cadeias de celulose (polissacarídeo formado por moléculas de glicose ligadas através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas) são unidas entre si por ligações de hidrogênio. Essas cadeias são, por sua vez, recobertas por hemiceluloses (polissacarídeos ramificados formados principalmente por D-xilose, com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico) e ligninas (redes poliméricas tridimensionais formadas por unidades fenilpropano interligadas)<sup>16</sup>.

A aplicação da biomassa estende-se desde a possibilidade de reutilização para aproveitamento de seu potencial energético até a preparação de materiais tecnológicos com aplicações específicas. A grande disponibilidade de biomassa oriunda de inúmeras fontes, aliada à disponibilidade de variadas tecnologias, acarreta na possibilidade de adquirirmos materiais e moléculas úteis para processos industriais e laboratoriais diversos. Seu processamento térmico pode, por exemplo, produzir óleo fenólico, um produto químico usado para fazer adesivos para madeira, plástico moldado e espuma de isolamento<sup>17</sup>.

As ideias e as ferramentas que a nanotecnologia dispõe transformam substâncias simples e matérias-primas em novos materiais, com propriedades extremamente atraentes. Um exemplo é a produção de material carbonoso mesoporoso a partir de carboidratos, que fornece material para catálise heterogênea, purificação de água e desenvolvimento de

aplicações para geração e armazenamento de energia<sup>1</sup>. Isto cria oportunidades excelentes para agregar valor a recursos naturais de todos os tipos<sup>18</sup>. O progresso no desenvolvimento de alternativas para a energia de biomassa, além de diminuir a demanda de consumo de recursos finitos (combustíveis fósseis), pode reduzir os custos de mitigação de emissões de carbono<sup>19</sup>.

As diversas tecnologias para os processos de conversão de biomassa variam desde uma simples combustão para a obtenção da energia térmica, até processos mais elaborados, físico-químicos e bioquímicos, promovendo a produção de combustíveis sólidos, líquidos e/ou gasosos, como a pirólise, gaseificação, carbonização hidrotérmica, fermentação, entre outros<sup>20</sup>. A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável, que pode melhorar o nosso ambiente, a economia e a segurança energética. A energia da biomassa gera menos emissões de poluentes no ar comparado aos combustíveis fósseis, reduz a quantidade de resíduos enviados para aterros sanitários e diminui a dependência do petróleo<sup>17</sup>.

O carvão produzido a partir de material lignocelulósico da biomassa é chamado de biocarvão ou *biochar*, composto por carbono estável (carbono fixo) e uma porção que sofre degradação com maior facilidade<sup>21</sup>. O mesmo vem recebendo muita atenção da comunidade científica nos últimos anos, para diversas aplicações. A literatura apresenta estudos em que o biocarvão foi aplicado ao solo de forma intencional, visando obter estoque de carbono resistente à degradação no solo e benefícios agrícolas e florestais, como melhoria das características químicas, físicas e biológicas do solo, melhoria na capacidade de retenção hídrica e diminuição de perdas de nutrientes por lixiviação<sup>21; 22; 23</sup>.

No contexto da agricultura brasileira, a biomassa proveniente de resíduos agrícolas da produção de açúcar e etanol é um material com grande potencial de aplicação. O Brasil é um importante produtor de cana de açúcar e o bagaço pode ser aproveitado para gerar energia através do processamento em caldeiras. Na produção do álcool combustível, em média, cada tonelada de cana-de-açúcar produz 140 kg de bagaço e 140 kg de palha como resíduo<sup>15</sup>. Além disso, outros resíduos também merecem destaque, como a casca de arroz, cascas de castanhas, côco da bahia, côco de babaçu e dendê, cascas de laranjas, resíduos florestais e madeira etc.

Bilba e Ouensanga (1996) estudaram as modificações estruturais do bagaço de cana por meio de pirólise, entre 200 a 800°C em atmosfera de N<sub>2</sub>(g), e aplicação de diferentes taxas de aquecimento. O material carbonizado foi caracterizado por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os pesquisadores observaram que em 200°C já é possível verificar alterações estruturais em relação ao precursor. As principais transformações ocorreram na faixa entre 300 a 400°C, através da degradação dos constituintes do bagaço de cana. O tratamento térmico em temperaturas mais

altas promoveu a formação de estruturas aromáticas, ruptura de ligações C-C e rearranjos na estrutura da lignina e liberação de compostos voláteis formados<sup>24</sup>.

Fengyi e colaboradores (2014) estudaram a carbonização hidrotérmica do bagaço de cana para obtenção de pontos quânticos de carbono. O material foi submetido a 180°C durante três horas, em autoclave de aço inox, na presença de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup>. Foi possível obter nanopartículas com tamanho variando entre 1,2 a 3nm, e rendimento quântico de 9%, determinado com comprimento de onda de excitação de 360nm<sup>25</sup>.

## Celulose

Também conhecido por ser o principal constituinte da biomassa, a celulose é um polímero estrutural natural, abundante, acessível e biodegradável. Vegetais e algas são capazes de sintetizar a celulose por meio da fotossíntese. No que diz respeito à parede celular da espécie, a proporção entre celulose, hemicelulose e lignina depende do tipo de vegetal, das condições de crescimento, da parte do vegetal escolhida, da idade de colheita, etc<sup>16</sup>. Além disso, cianobactérias, algas, fungos, amebas e invertebrados marinhos também podem praticar a biossíntese da celulose<sup>26</sup>.

A celulose é um polímero estrutural linear, e não ocorre de forma isolada. A polimerização é obtida através de ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 entre unidades D-glicopirranose. A unidade de repetição é composta por um dímero chamado celobiose (Figura 1). Os grupos hidroxilas da estrutura polimérica geram interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio intramoleculares, as quais são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e interações intermoleculares, responsáveis pela formação da fibra vegetal<sup>26</sup>.

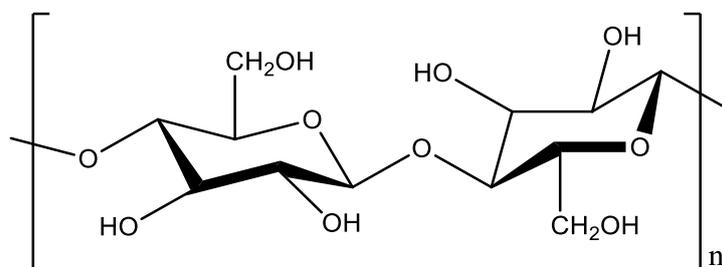


Figura 1: Estrutura de repetição celobiose.

Cadeias de celulose nas paredes celulares de vegetais apresentam diferentes graus de polimerização, na faixa de 5.000 a 7.500, podendo chegar a 10.000 na madeira ou 15.000 no algodão<sup>27</sup>. À temperatura ambiente, os anéis de glicose encontram-se em conformação cadeira mais estável, não fazendo transições para outra conformação cadeira ou para várias possíveis formas barco-deformado. Com os anéis nesta conformação, os grupos hidroxilas ligados por ligações de hidrogênio e os substituintes hidroximetilas dos anéis de piranose são equatoriais, direcionados à periferia do anel, enquanto que os hidrogênios estão em posições axiais, apontando tanto para cima quanto para baixo, em relação ao plano médio dos anéis<sup>16; 27</sup>.

A parede celular dos vegetais é um tecido semipermeável, composto de depósitos em camadas de celulose fibrilar, em que são incorporados mais polímeros amorfos, incluindo polissacarídeos neutros e ácidos, glicoproteínas, e substâncias cerosas aromáticas. Além da função estrutural, a parede celular tem um papel fundamental na proteção dos vegetais frente ao ataque de microrganismos<sup>28</sup>. O papel estrutural da celulose tem sido comparado a fios de nylon, fibra de vidro ou às hastes de suporte dentro do concreto reforçado. Fibrilas de celulose são insolúveis, inelásticas e sua configuração molecular faz com que as fibrilas apresentem resistência à tração comparável à do aço. A celulose confere uma combinação única de resiliência química, flexibilidade e suporte mecânico para os tecidos em que reside.<sup>29</sup>.

A composição estrutural da celulose é organizada em microfibrilas e macrofibrilas. As macrofibrilas são formadas por conjuntos de muitas microfibrilas. Por sua vez, as microfibrilas são constituídas por regiões cristalinas, com maior organização (micelas), e regiões amorfas (Figura 2). A produção das microfibrilas de celulose é um processo de várias etapas, bastante específico do organismo produtor. Variações neste processo influenciam a morfologia, a estrutura cristalina, e as dimensões das fibrilas resultantes<sup>26</sup>.

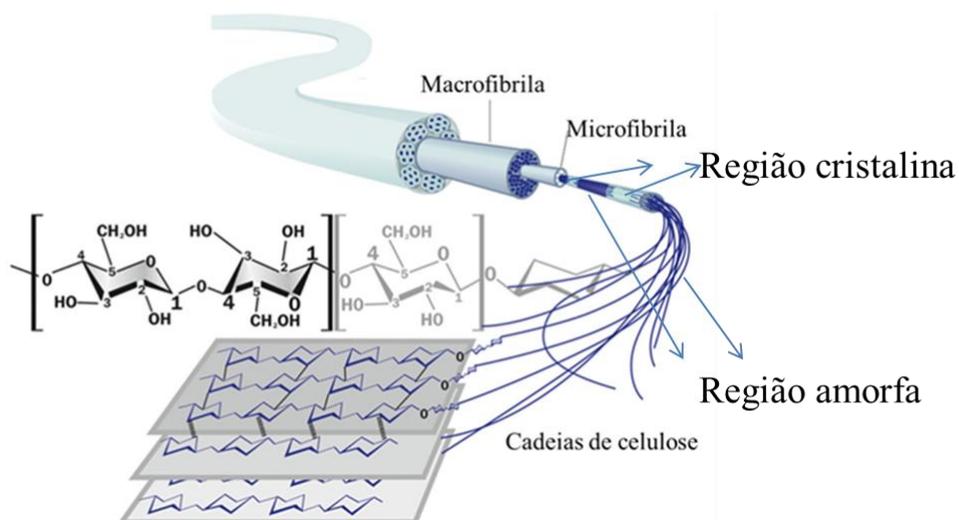


Figura 2: Desenho esquemático da estrutura fibrilar da celulose<sup>30</sup>.

As regiões amorfas são mais susceptíveis a reações e processos de hidrólise. A geometria especial deste arranjo covalente de cadeias poliméricas paralelas não ramificadas dá origem a estruturas fibrilares estendidas, com grupos hidroxilas disponíveis para estabelecer interações intermoleculares com os filamentos adjacentes. Surge dessa forma um grau de ordenamento suficientemente elevado para ser detectado por difração de raios X<sup>29</sup>. O grau de cristalinidade da celulose refere-se à quantidade relativa de celulose na região ordenada da estrutura fibrilar. A alta organização da estrutura cristalina da celulose e as interações intermoleculares e intramoleculares conferem às fibras de celulose uma alta resistência à tração, à elongação e à solvatação<sup>31</sup>.

As cadeias poliméricas são coesas devido ao estabelecimento de uma rede de interações intramoleculares, instituídas entre um oxigênio O(6) ligado ao carbono 6 e a hidroxila O(2)H ligada ao carbono 2 da molécula de glicose adjacente, e a hidroxila ligada ao carbono 3, O(3)H com o oxigênio no anela molécula adjacente (Figura 3)<sup>32</sup>.

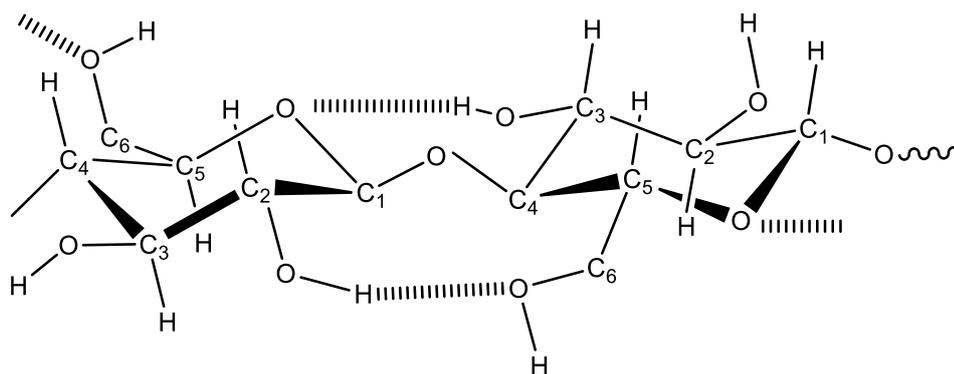


Figura 3: Representação das interações intermoleculares tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de glicose em uma cadeia da celulose.

As terminações das cadeias celulósicas podem ser assimétricas quanto à função química, contendo unidades hemiacetal pendentes (*reducing ends*) ou hidroxilas pendentes (*nonreducing ends*)<sup>33</sup>.

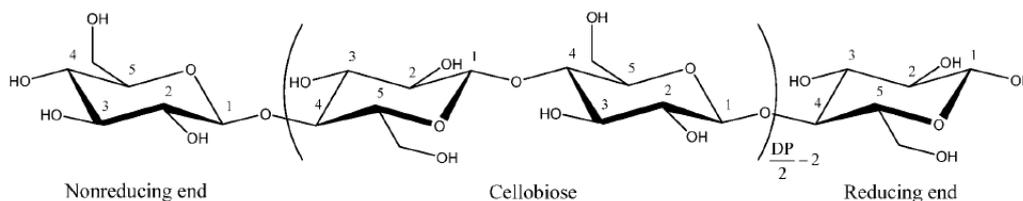


Figura 4: *Reducing end* e *non reducing end* das cadeias celulósicas. Reproduzido da referência Habibi et al (2010).

Estudos de difração de Raios X determinaram a estrutura monoclinica da célula unitária da celulose nativa, também chamada de celulose tipo I, formada por quatro unidades de D-glicopiranosose (Figura 5)<sup>32</sup>. Formas polimórficas a partir da celulose I podem ser obtidas, sendo estas chamadas de celulose II, III e IV. A conversão pode ser feita empregando-se tratamentos térmicos, soluções ácidas, glicerol ou soluções básicas<sup>16</sup>. O efeito destas transformações é uma distorção do ângulo de disposição das unidades da célula unitária, e rearranjo de ligações de hidrogênio. O polimorfo tipo II também é conhecido como celulose regenerada, e apresenta as unidades formadoras da célula unitária em orientação antiparalela. A conversão entre os polimorfos ocorre após a aplicação de solução básica, como ocorre no processo *Kraft* por exemplo, onde são empregadas soluções alcalinas na remoção da celulose da madeira.

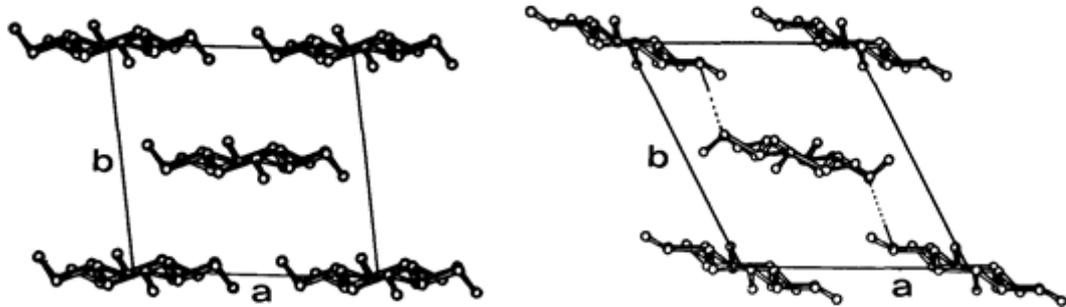


Figura 5: Desenho mostrando a projeção axial das estruturas de celulose nativa à esquerda e celulose regenerada à direita. Reproduzido da referência Sjostrom (1981).

A celulose II é a forma mais estável, e é utilizada na produção de papel celofane e fibras têxteis sintéticas. A celulose III pode ser formada a partir da I ou II na presença de amônia líquida e tratamento térmico subsequente pode formar a celulose IV<sup>26</sup>.

A celulose tipo I pode ainda se subdividir em tipos I $\alpha$ , de estrutura triclinica, e I $\beta$ , de estrutura monoclinica. Diferentes fontes de celulose apresentam diferentes proporções entre estes polimorfos. Frações da forma polimorfa I $\alpha$  pode ser convertida na I $\beta$ . Através de tratamento térmico em solução alcalina ou tratamento térmico em solventes orgânicos e atmosfera de hélio<sup>26</sup>.

A celulose bacteriana é um bioplímero que possui algumas características específicas que tornam viável sua aplicação na manufatura de artefatos para aplicações biomédicas, como suporte estrutural em engenharia de tecidos, carreador de fármacos de liberação controlada, membrana para hemodiálise quando modificada<sup>34</sup>. As bactérias produtoras são capazes de converter fontes de carbono, como por exemplo, a glicose, em celulose, sendo esta uma atividade fundamental de seu metabolismo. A glicose, neste caso, atua como fonte fornecedora de energia e como matéria-prima na biossíntese de um bioplímero<sup>34</sup>.

### Nanocristais de celulose

Materiais à base de celulose, como madeira, algodão, cânhamo, linho, dentre outros, têm sido utilizados há séculos. Esses materiais de primeira geração, no entanto, não apresentam a durabilidade, uniformidade e funcionalidade para suprir as necessidades cada vez crescentes de materiais tecnológicos de alta performance, e atender às demandas atuais. As nanoestruturas rígidas derivadas da celulose, os nanocristais de celulose (NCC), também

chamados de *nanowhiskers* de celulose ou nanocelulose, são a base ideal para a indústria moderna de biopolímeros<sup>26</sup>. Com formato de bastões, os NCC apresentam propriedades mecânicas, térmicas, óticas, dentre outras, que possibilitam sua utilização para diversas aplicações. A literatura apresenta algumas dessas possibilidades: reforço em material polimérico, filmes transparentes, filmes antimicrobianos, displays flexíveis, implantes biomédicos, supercapacitores, templates de dispositivos eletrônicos, etc<sup>26</sup>.

A sua elevada cristalinidade relativa, fortes interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, e sua estrutura de cadeia rígida dão origem a propriedades mecânicas que rivalizam com os de fibras sintéticas de aramida tais como Kevlar<sup>13</sup>. A superfície das nanoestruturas contém grupos hidroxila que participam de reações químicas, portanto existem inúmeras possibilidades de modificação da superfície deste material. Os NCC apresentam alta razão de aspecto e baixa densidade, em torno de  $1,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>(26)</sup>. A razão de aspecto é a razão entre comprimento e largura (L/D, onde L é o comprimento e D o diâmetro) e depende do precursor celulósico utilizado na preparação.

A determinação das propriedades mecânicas dos NCC apresenta muitas dificuldades de mensuração, devido ao tamanho do material e limitação de técnicas capazes de caracterizar estes materiais de forma multidirecional. Propriedades elásticas da celulose I são investigadas desde a década de 1930 por técnicas teóricas e experimentais. O módulo elástico de NCC de diferentes fontes varia entre 80 a 145 GPa<sup>35</sup>.

Propriedades térmicas dos NCC podem ser mensuradas por termogravimetria, que avalia a perda de massa em função da temperatura, a partir de uma taxa de aquecimento aplicada, e medidas de coeficiente de expansão térmico. A temperatura de início de degradação de NCC ocorre entre 200 a 300°C dependendo da taxa de aquecimento, do precursor e tipo de modificações superficiais aplicados. O coeficiente de expansão térmica para a celulose cristalina determinada na direção axial é estimada em  $0,1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , menor do que para metais e cerâmicas, mas compatível com outras fibras anisotrópicas, como as fibras de carbono<sup>36; 37</sup>.

A literatura apresenta diversas rotas para extração e purificação dos NCC. O modo clássico de obtenção é através do processo de hidrólise ácida controlada da celulose, em temperaturas moderadas. A Figura 6 apresenta uma proposta de mecanismo de hidrólise catalisada por ácido. A hidrólise ácida ocorre inicialmente com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 6a). Em seguida, observa-se a quebra da ligação C1-O. O carbocátion gerado é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente a C1. Ocorre um ataque nucleofílico da água sobre C1 (Figura 6c),

promovendo a regeneração do ácido (Figura 6d e 6e), encerrando a etapa de despolimerização<sup>2</sup>.

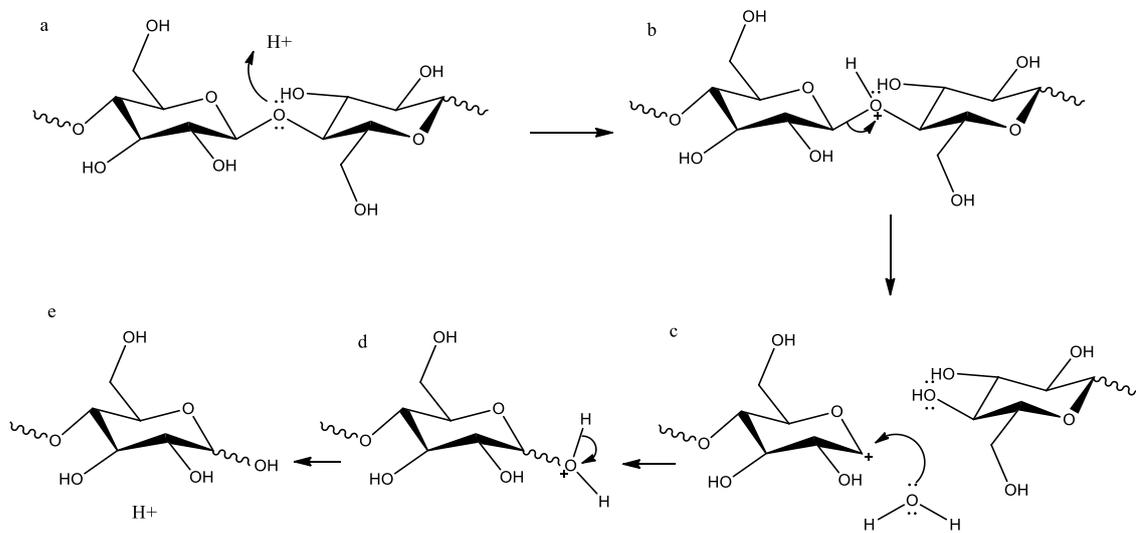


Figura 6: Mecanismo da hidrólise da celulose, catalisada por ácido.

Preferencialmente, as reações de hidrólise acontecem nas regiões amorfas, enquanto as regiões cristalinas permanecem intactas. O empacotamento das cadeias poliméricas nessas regiões é menos compacto, as interações intermoleculares são menos intensas, e por isso essas regiões são degradadas mais facilmente. NCC podem ser extraídos de diversas fontes, como algodão<sup>38</sup>, rami<sup>39</sup>, sisal<sup>40</sup>, tunicados<sup>41</sup>, celulose bacteriana<sup>42</sup>, trigo<sup>43</sup>, linho<sup>44</sup>, entre outras.

As condições de tempo, velocidade de agitação, temperatura e concentração do ácido empregados no processo determinam as características apresentadas pelas estruturas nanocristalinas resultantes. A natureza do ácido utilizado e a proporção entre a quantidade de ácido e fibras celulósicas também é um parâmetro essencial. As suspensões aquosas resultantes contendo os NCC são subsequentemente diluídas e lavadas com ciclos sucessivos de centrifugação. A diálise também pode ser utilizada para remover o excesso de ácido das dispersões.

Observa-se a possibilidade de obtenção de suspensões estáveis de NCC em outros solventes polares, além da água. A Figura 7 mostra imagens digitais de dispersões de NCC em diferentes solventes.

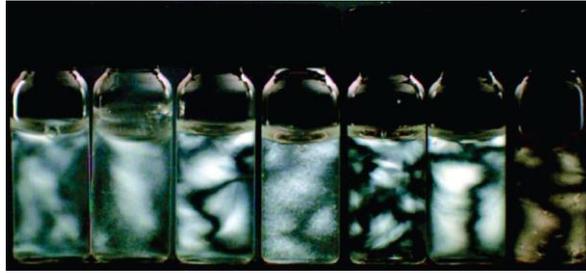


Figura 7: Dispersões de NCC obtidos via hidrólise com ácido sulfúrico, em concentrações de  $5\text{mg.mL}^{-1}$ . Da esquerda para a direita: dispersão em água obtida diretamente do processo de hidrólise, material liofilizado e redisperso em água, dimetilformamida, DMSO, n-metilpirrolidona, ácido fórmico, m-cresol. Reproduzido da referência Habibi *et al.* (2010).

Vários métodos de modificação de superfície podem ser aplicados aos NCC, dependendo do uso que se pretende das nanopartículas. Enxerto de cadeias poliméricas<sup>45</sup>, oxidação regioseletiva com TEMPO(N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) para conversão de hidroxilas primárias em grupos carboxilas<sup>46</sup>, carboxilação, acetilação ou outras modificações químicas<sup>47</sup>, uso de surfactantes<sup>48</sup> principalmente quando se deseja dispersar as nanopartículas em alguma matriz.

Os ácidos sulfúrico e clorídrico são mais comuns na preparação de NCC, porém, outros ácidos como fosfórico<sup>49</sup> e bromídrico<sup>50</sup> também podem ser utilizados. A capacidade de dispersar em água é bastante limitada para aquelas nanopartículas preparadas com o uso de ácido clorídrico, e a dispersão tem a tendência a flocular. Quando o ácido sulfúrico é utilizado, acontece a substituição de alguns grupos hidroxilas da superfície dos NCC por grupos éster sulfatos carregados negativamente. A presença destes grupos contribui para que o NCC apresente uma excelente capacidade de dispersar em água. As nanopartículas tendem a repelir umas às outras, e dispersões estáveis são obtidas dessa forma. O aumento da concentração de NCC em fase aquosa faz com que as nanopartículas adotem uma configuração que diminua as interações eletrostáticas entre si. Nesse contexto, dispersões concentradas tendem a adotar uma organização líquido-cristalina, um fenômeno que pode ser observado também em dispersões de fragmentos de DNA<sup>37</sup>.

Esse fenômeno de auto-organização é observado pela formação de imagens birrefringentes (Figura 8), que podem ser visualizadas entre polarizadores cruzados<sup>33</sup>.



Figura 8: Imagem digital ilustrando o aspecto da birrefringência de fluxo de NCC dispersos em água. Imagem obtida em nosso grupo de pesquisa.

Observa-se a transição de uma fase isotrópica desordenada para uma fase anisotrópica ordenada, onde há um alinhamento dos NCC, gerando uma fase colestérica, com capacidade de despolarizar o plano da luz polarizada. O fenômeno também é conhecido como birrefringência de fluxo. Essa transição de fase depende da forma geométrica dos nanocristais, da densidade eletrostática na superfície do cristal, da polidispersão do tamanho dos nanocristais e da razão de aspecto<sup>35</sup>. Os NCC ficam organizados ao longo de um vetor direcional, resultando em um alinhamento líquido cristalino nemático quiral (Figura 9).

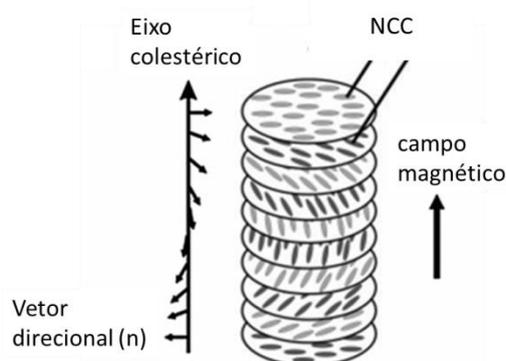


Figura 9: Desenho ilustrando o comportamento líquido-cristalino de NCC orientados verticalmente em planos helicoidais<sup>51</sup>.

Estudos mostram que o fator que mais influencia o comportamento líquido cristalino em dispersões é a razão de aspecto das nanopartículas. Alta razão de aspecto representa mais anisotropia e levam a uma transição para a fase líquido-cristalina em dispersões mais diluídas<sup>52</sup>.

## Materiais carbonosos

O carbono pode formar um grande número de estruturas distintas, podendo se apresentar em diversas formas alotrópicas estáveis como diamante, grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. Sua versatilidade química é o que possibilita a obtenção de tantos polimorfos. Todas essas formas mais conhecidas e estudadas do carbono, particularmente os nanotubos e fulerenos, possuem características diversificadas que permitem diversas aplicações tecnológicas: produção de nanocompósitos para indústria esportiva automotiva e de aviação, sensores eletrônicos<sup>53</sup>, purificação de água, separação de gás, suportes catalíticos<sup>54</sup>, dentre muitas outras.

O grafeno é constituído de arranjos hexagonais de átomos de carbono. A estrutura do grafeno é o ponto de partida para o estudo do grafite, e por sua vez, dos nanotubos de carbono e dos fulerenos<sup>55</sup>. Nanotubos de carbono de uma única parede são formados a partir do enrolamento de um plano de átomos de carbono, com diâmetro da ordem de poucos nanômetros e comprimento na ordem de 3 a 10µm. Nanotubos podem ser formados por uma folha de grafeno, enrolada em várias direções em relação aos hexágonos de carbono (helicidade), os chamados nanotubos de parede única. Ainda, nanotubos de paredes múltiplas podem ser formados por duas ou mais folhas de grafeno concêntricas, com helicidade aleatória<sup>56</sup>.

Apesar dos desenvolvimentos tecnológicos atuais, que permitem a preparação de materiais nanoestruturados de alto desempenho, deve-se ressaltar que a produção de materiais de grafite foi desenvolvida por A. Bucksmaster (1878-1880) na Rússia, e por E. Acheson e G. Kastner nos EUA (1887-1893). A obtenção de compósitos carbono-carbono (matrizes gráficas reforçadas com fibras de carbono) é realizada desde 1960. Este material apresenta grande resistência a choques térmicos e a elevadas temperaturas, além de possuir propriedades mecânicas melhoradas, em relação aos constituintes sozinhos<sup>57</sup>.

Materiais carbonosos obtidos através de tratamentos térmicos da biomassa, os chamados carvões vegetais, passam por transformações estruturais que fazem com que apresentem características semelhantes aos carvões minerais. Carvões minerais ou vegetais de um modo geral são sólidos porosos e heterogêneos, constituídos de uma parte orgânica (carbono, hidrogênio e oxigênio) e uma parte mineral<sup>58</sup>. Os carvões vegetais podem ser obtidos por técnicas de carbonização, como a pirólise e a carbonização hidrotérmica.

Dentre as possíveis aplicações de materiais carbonosos obtidos por pirólise, a adsorção de contaminantes orgânicos vem mostrando-se muito eficiente, devido à diversidade de possibilidades de modificações dos grupos superficiais e diversidade da estrutura de poros dos carvões, para torna-los mais compatíveis com o adsorvato de interesse. Isso faz com que os carvões ativados sejam amplamente utilizados para descontaminação de ambientes aquáticos<sup>59</sup>. O princípio de utilização de carvões para adsorção consiste no fato de as moléculas orgânicas serem atraídas pelos grupos superficiais do material adsorvente, ou pelos poros do adsorvente, dependendo do diâmetro dos poros e das dimensões das moléculas<sup>60</sup>.

### Pontos de carbono

Em 2004, um novo tipo de nanomaterial de carbono foi acidentalmente obtido durante a purificação eletroforética de nanotubos de parede única <sup>61</sup>. No material carbonoso bruto resultante, os pesquisadores observaram a presença de nanotubos de carbono de paredes simples e uma mistura de nanopartículas esféricas com diâmetros menores do que 10nm e fluorescentes. Isolando três frações de tamanhos diferentes dessas nanopartículas e expondo-as a um comprimento de onda de excitação de 365nm, estas apresentaram fluorescência verde-azul, amarelo e laranja (500-600 nm). Essas nanopartículas de carbono com propriedades fotoluminescentes têm sido chamadas de pontos de carbono (PC) ou *carbon dots*.

O grande potencial de aplicação dos PC está diretamente relacionado com propriedades interessantes apresentadas por este material, como a facilidade de preparação, baixo custo, o fato de serem ambientalmente adequados por não necessitarem de metais, e ainda por poderem ser sintetizados em água. Além disso, apresentam capacidade de absorção de radiação e emissão ajustáveis desde a região do infravermelho até a região do ultravioleta do espectro eletromagnético e ainda podem atuar como aceptores ou doadores de elétrons<sup>62</sup>.

Muitos são os precursores, meios reacionais e métodos que podem ser combinados para formar este material. Como fonte precursora de carbono, muitos recursos podem ser utilizados, desde açúcares e carboidratos, fontes de carbono de alta pureza, a resíduos agrícolas. Agentes desidratantes podem ser utilizados como catalisadores do processo, como soluções diluídas dos ácidos sulfúrico, fosfórico, ácidos orgânicos, hidróxidos, etc. Os métodos utilizados podem ser classificados em métodos físicos e métodos químicos. Os métodos químicos incluem sínteses eletroquímicas, métodos térmicos de combustão e carbonização hidrotérmica, oxidação ácida, processos assistidos por microondas ou ultrassom,

abertura de fulerenos, etc. Já os métodos físicos incluem descarga em arco voltaico e ablação a laser<sup>63</sup>.

Os métodos de preparação podem ainda serem classificados entre *bottom up* ou *top down*. Os processos *top down* utilizam uma fonte puríssima de carbono, como grafite de alta pureza, e promovem a partir deste precursor macroscópico a obtenção das nanopartículas de interesse. Referem-se, portanto à miniaturização de uma fonte grafítica precursora. São estes a ablação a laser, descarga por arco voltaico, choque eletroquímico em nanotubos de carbono, esfoliação eletroquímica de grafite, irradiação de laser em nanopartículas maiores do que 50nm dispersas em solventes orgânicos, dentre outros<sup>63</sup>. Processos *bottom up* baseiam-se nas transformações imputadas aos precursores carbônicos como carboidratos, ácidos orgânicos ou outras fontes, dependendo das particularidades do método e do precursor. São estes carbonização térmica, oxidação com ácido nítrico ou outros ácidos, utilização de hidróxidos, processos assistidos por ultrassom ou microondas<sup>64</sup>.

PC podem encontrar aplicações como carreadores de fármacos devido a sua biocompatibilidade comprovada por estudos *in vivo* em ratos<sup>65</sup>. Também podem ser conjugados com espécies biológicas e bioativas, incluindo anticorpos e moléculas que têm como alvo receptores específicos<sup>65</sup>.

O principal interesse que os PC têm recebido é devido as suas propriedades de fluorescência e emissões ajustáveis, desde o infravermelho até o azul do espectro visível<sup>66</sup>. É possível manipular e explorar esta característica de emissão (ou absorção) através da modificação da composição química, principalmente da superfície da nanopartícula, e do controle do tamanho do PC. Isso permite o desenvolvimento de tecnologias eficientes e específicas para estratégias terapêuticas e de diagnóstico molecular<sup>67;68</sup> para aplicação como marcadores biológicos, podendo atuar tanto no diagnóstico, como no tratamento e prevenção de doenças<sup>69</sup>.

Dados de ressonância magnética nuclear sugerem que os PC são estruturas conjugadas, contendo átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . A mensuração foi feita em PC coletados em fuligem de vela. Não foram observados átomos de carbono  $Csp^3$  nessa amostra<sup>70</sup>. Através de técnicas espectroscópicas é possível verificar que tipicamente grupos carboxilas são encontrados na superfície dos PC, o que confere solubilidade e possibilidade de modificações destas nanoestruturas<sup>64</sup>. A Figura 10 exibem esquema da estrutura química dos PC. De um modo geral, estes apresentam estruturas conjugadas com grupos funcionais em suas terminações grafíticas. Espaçamentos interplanares grafíticos são observados para PC preparados tanto por métodos *bottom up* quanto *top down*. Hu e colaboradores (2009)

prepararam PC a partir da irradiação a laser de suspensões de partículas de grafite em pó, em solvente orgânico. Imagens de Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (METAR) mostram distância interplanar de 0,20nm a 0,23nm, que no grafite corresponde a  $d = 0,335$  nm. Segundo os autores, a variação observada nos espaçamentos das nanopartículas é justificado pela disseminação de defeitos da superfície<sup>71</sup>. Dong e colaboradores (2013) prepararam PC que apresentaram espaçamento interplanar de 0,21nm e 0,32nm, atribuídos respectivamente ao espaçamento no plano do grafeno (100) e (002)<sup>72</sup> Resultados semelhantes já foram reportados em diversos trabalhos<sup>64</sup>.

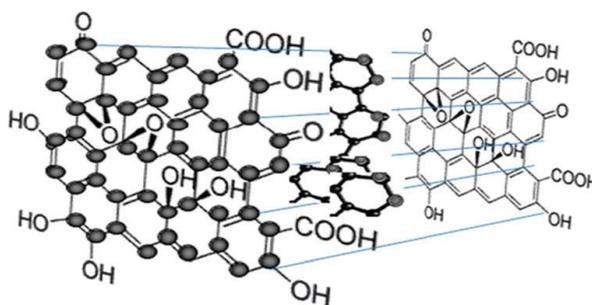


Figura 10: Desenho esquemático representando a estrutura química proposta para os PC<sup>73</sup>.

Outras características importantes dos PC são o seu comportamento anfótero dependente do pH, sua capacidade de resistir a ácidos, bases e ambientes de elevada força iônica e de manter fotoestabilidade em solventes orgânicos comuns, e sua baixa citotoxicidade<sup>74</sup>. O maior desafio das técnicas de produção de PC é o controle do tamanho do produto final e a homogeneidade no tamanho das partículas. PC são obtidos em tamanhos diferentes e métodos complexos de separação destas nanopartículas em frações homogêneas são exigidos. Estudos revelam as tentativas de separação através da utilização de centrifugação, cromatografia, microfiltração, diálise e separação eletroforética<sup>70; 75</sup>.

Observa-se que a fluorescência dos PC pode ser dependente de seu tamanho, grupos superficiais, comprimento de onda de excitação e defeitos de superfície. Isso faz com que os PC sejam sensíveis aos fenômenos físico-químicos que envolvam grupos químicos ligados à sua superfície<sup>76</sup>. O conhecimento do mecanismo e a origem da fluorescência é uma questão ainda muito discutida. Muitos autores atribuem sua origem ao tamanho das partículas e/ou às características da superfície<sup>64; 77</sup>.

A investigação sobre a origem da fluorescência visível em nanomateriais grafíticos de carbono começou com Riggs e colaboradores (2000), pela observação deste fenômeno em nanotubos de carbono curtos. Embora o mecanismo ainda seja uma questão aberta à

discussão para os PC, a presença de estados de defeito, introduzido pela oxidação química e funcionalização é uma importante fonte de fluorescência visível<sup>78</sup>. A presença de defeito de superfície perto do nível de Fermi pode explicar a dependência geralmente observada entre o formato da curva de emissão máxima e o comprimento de onda de emissão máxima. Como os defeitos não são todos iguais, isso resulta em diferentes níveis de energia de emissão, gerando bandas largas<sup>79</sup>.

A fluorescência é resultado das transições eletrônicas radiativas que podem ocorrer nos PC, sendo estas associadas aos domínios aromáticos presentes e a defeitos de superfície (Figura 11). Segundo Xu e colaboradores (2013), a emissão na região do azul acontece devido ao efeito do confinamento quântico dos elétrons nos domínios  $sp^2$ , enquanto emissão em outras regiões do espectro visível pode ser associada à presença de grupos funcionais na superfície dos domínios  $sp^2$ , gerando diferentes defeitos de superfície<sup>80</sup>. Transições não radiativas também podem ocorrer, representando armadilhas de energia que irão reduzir a eficiência quântica do material. As propriedades óticas de nanomateriais de carbono contendo ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  são determinadas pelos domínios aromáticos, contendo ligações  $sp^2$ . Portanto, seriam pelas recombinações radiativas dos pares elétron-buraco entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  nos domínios  $sp^2$ . Esses sítios ficam entre o bandgap dos estados  $\sigma$  e  $\sigma^*$  da matriz  $sp^3$ , gerando emissões na região do visível<sup>81</sup>.

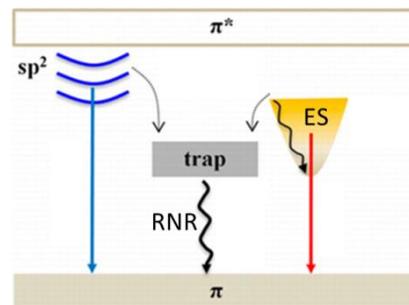


Figura 11: Ilustração do mecanismo de recombinação radiativa e não radiativa em PC. RNR: Recombinação Não Radiativa. ES: Estados de Superfície. Adaptado de Xu e colaboradores (2013)<sup>80</sup>.

O rendimento quântico é a relação entre a energia absorvida e emitida através da fluorescência. A determinação do rendimento quântico de PC é uma medida relativa de quantos fótons as partículas emitem, a partir da absorção de uma quantidade de energia a que a amostra é submetida. Para a mensuração dessa propriedade, é necessária a escolha prévia de um padrão de emissão bem conhecido. Seu valor varia segundo o método de preparação e o

precursor envolvido, visto que a combinação dessas duas variáveis produz nanopartículas com características específicas.

O método mais confiável para a determinação do rendimento quântico é o método comparativo de Williams e Winfield (1983), que envolve a utilização de moléculas padrões de fluorescência bem caracterizadas. Essencialmente, soluções do padrão e amostra em teste com absorvâncias equivalentes, em um mesmo comprimento de onda de excitação, absorvem a mesma quantidade de fótons. Portanto, a relação entre a intensidade da fluorescência integrada das duas soluções permite a mensuração do rendimento quântico da amostra em estudo<sup>82</sup>. Alguns cuidados devem ser tomados para diminuir a probabilidade de erros nas medidas, como não utilizar soluções muito concentradas, utilizar o mesmo solvente para a solução padrão e as amostras em estudo, observar se os índices de refração das amostras em estudo e solução padrão são equivalentes, entre outros. As amostras padrão devem ser escolhidas de forma a assegurar que absorvam no comprimento de onda de excitação de escolha para a amostra de teste, e, se possível, emitam numa região semelhante à amostra de teste<sup>83</sup>.

Alguns exemplos podem ser listados. PC com dimensões de 5nm produzidos por ablação a laser apresentaram um rendimento quântico entre 4 a 10%, dependendo do comprimento de onda de excitação<sup>84</sup>. PC produzidos em única etapa por decomposição térmica apresentaram um rendimento quântico de 3%, independente do comprimento de onda de excitação<sup>85</sup>. Foram observados para métodos que geram nanopartículas com grupos carboxila na superfície rendimento quânticos de 6,4%<sup>86</sup>, 1,2%<sup>87</sup>, 0,8%<sup>70</sup>, 1,9%<sup>70</sup>, 0,43%<sup>88</sup>, que são tipicamente inferiores que os apresentados por PC preparados a partir de carboidratos, e que passaram, posteriormente a sua preparação, por processos de passivação.

Alguns métodos podem ser aplicados na modificação das propriedades óticas dos PC, são estes: dopagem, funcionalização e passivação. Segundo Sun e colaboradores (2006), moléculas orgânicas precisam ser usadas na modificação da superfície de PC, para que estes exibam fluorescência no visível<sup>84</sup>.

Métodos de dopagem consistem em substituir átomos de carbono da superfície das nanopartículas por átomos que tenham orbitais p (ocupados ou não) disponíveis para participar de processos de transições eletrônicas, como o nitrogênio ou boro. A dopagem pode ser *in situ*, durante a formação das nanopartículas, ou pode ser uma etapa após a obtenção das nanopartículas. Li e colaboradores (2014) prepararam nanopartículas por meio da degradação hidrotérmica da frutose, na presença de ácido sulfúrico. O material dopado com enxofre resultante apresentou rendimento quântico de 7%<sup>89</sup>.

A funcionalização é um método de modificação dos grupos funcionais presentes, estratégia utilizada como uma etapa prévia ao acoplamento dos PC a moléculas de interesse para obtenção de um produto final, ou uma etapa prévia da passivação. O objetivo é conferir uma reatividade química específica às partículas. Pode ser realizada, por exemplo, através da formação de grupos carboxílicos, utilizando refluxo de ácido nítrico<sup>90</sup>.

A passivação ocorre com a formação de uma película em torno das partículas, por encapsulação. O material utilizado para encapsulação estabelece interações eletrostáticas ou intermoleculares, ou ainda ligação química com os grupos superficiais do PC. Alguns exemplos de agentes de passivação utilizados na literatura são polietilenoglicol-NH<sub>2</sub> de diferentes massas molares e N-acetilcisteína<sup>91</sup>. Ainda, a formação de ligações entre carbono e oxigênio parece ser uma condição necessária para a fluorescência em processos de modificação de superfície de nanoestruturas de carbono. PC passivados preparados a partir de ablação a laser tiveram uma melhora no rendimento quântico expressiva, que passou de 3 para 8%, dependendo do agente de passivação: hidrato de diamina 3,7%, PEG200N 5,0%, dietanolamina 7,8%<sup>71</sup>.

Processos de preparação de nanomateriais de carbono a partir da biomassa

### Pirólise

Atualmente, nanoestruturas de carbono são obtidas de diferentes formas e utilizando-se de diferentes precursores. Entre as técnicas de preparação destacam-se a ablação por laser, descarga em arco voltaico, métodos eletroquímicos e a carbonização de precursores adequados. Os métodos eletroquímicos, de carbonização e os que utilizam radiação microondas têm despertado um grande interesse devido à simplicidade, rendimento, tempo reduzido de processo e custo<sup>92</sup>.

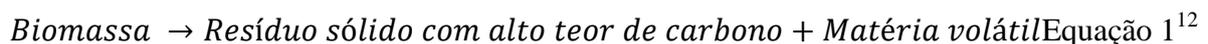
O mecanismo de transformação da biomassa empregada no processo de carbonização inclui reações de desidratação, hidrólise, condensação, descarboxilação, polimerização, aromatização<sup>93; 94</sup>, processos homolíticos, reações de condensação, rearranjo e formação de açúcares e estruturas que serão posteriormente degradadas em produtos de baixa massa molecular e carvão<sup>95</sup>. Estes não representam processos consecutivos, mas sim reações que ocorrem concomitantemente, em paralelo, por vários caminhos<sup>94</sup>. Vários mecanismos já foram propostos para as possíveis rotas de reação que ocorrem durante a carbonização da

biomassa. O ácido acético é o principal produto da decomposição térmica, formado a partir de reações nucleofílicas<sup>94</sup>. Durante a carbonização ocorre a formação de água por desidratação, de ácido acético pela eliminação de grupo acetila, originariamente ligado a unidades de xilose, de furfural pela desidratação da xilose, de ácido fórmico a partir de grupos carboxílicos do ácido urônico e de metanol a partir de grupos metoxilas também do ácido urônico<sup>12; 15</sup>.

Processos hidrolíticos são conduzidos principalmente pela clivagem de ligações éster, e ligações éter em biomacromoléculas, por adição de 1 mol de água<sup>94</sup>. Inicialmente, a hidrólise da celulose forma oligossacarídeos e em sequência, glicose monomérica. Ocorre a formação de frutose por isomerização, que após sofrer desidratação, forma hidroximetilfurfural. Este por sua vez forma os ácidos fórmico e levulínico. A hidrólise da hemicelulose forma inicialmente oligossacarídeos e em sequência xilose. Esta, por sua vez, forma furfural através de desidratação, que em seguida polimeriza-se. A lignina dá origem a fenóis, que podem polimerizar<sup>96</sup>.

Em temperaturas mais altas de tratamento térmico, quando barreiras de energia são removidas, uma variedade de rearranjos moleculares pode acontecer simultaneamente. Em tese, a degradação pirolítica da celulose ocorre através da clivagem de ligações glicosídicas ou desidratação e quebra de unidades de anidroglicose<sup>95</sup>.

A pirólise (PI) é a termoconversão de material orgânico em material sólido, líquido ou gasoso, com potencial teor energético<sup>12</sup>. A principal reação que ocorre na PI da biomassa é:



Os diferentes constituintes da biomassa sofrem degradação em diferentes temperaturas, através de mecanismos complexos. A lignina decompõe-se ao longo de um intervalo de temperaturas mais amplo em relação a celulose e hemicelulose, que se degradam rapidamente ao longo de mais estreitas faixas de temperatura, daí a aparente estabilidade térmica de lignina durante a PI<sup>97</sup>. A extensão da degradação destes componentes depende diretamente das variáveis do processo, como o tipo de reator, temperatura, taxa de aquecimento, pressão empregada, material precursor.

Existem diferentes tipos de PI: lenta ou rápida. PI lenta é um processo que tem sido tradicionalmente usada por milhares de anos para produzir carvão. Tal como o nome sugere, o material orgânico é aquecido durante períodos relativamente longos de tempo, a temperaturas de cerca de 400°C. O principal produto é o carvão sólido, embora outras substâncias, como gases de alcatrão, também são produzidos<sup>12</sup>. As temperaturas de reação e tempos de

residência (isotermas) podem ser ajustados, a fim de promover um melhor rendimento do produto desejado. Em geral, temperaturas mais baixas e tempos de residência mais longos irão produzir quantidades maiores de produtos sólidos. Enquanto que em temperaturas altas e menores tempos de residência, alta taxa de aquecimento, rendimentos mais elevados de produtos gasosos e líquidos são alcançados<sup>98</sup>. PI rápida envolve temperaturas elevadas e tempos de residência muito baixos<sup>12</sup>. Os produtos do processo são principalmente pequenas quantidades de carvão e quantidades relativamente grandes de vapor que contém alcatrão e gases voláteis, que são rapidamente arrefecidos para um estado líquido. Estes líquidos podem então ser utilizados como combustíveis úteis. O foco da PI rápida é geralmente a produção de produtos líquidos (até 75%)<sup>98</sup>.

Durante a PI da madeira, os produtos obtidos são os esperados pela degradação térmica dos três principais componentes da biomassa separadamente. As hemiceluloses degradam-se primeiro, a temperaturas de 197-257°C, a celulose resultante degrada-se no intervalo de temperatura 237-347°C, e a lignina é o último componente a degradar-se em temperaturas de 277-497°C<sup>99</sup>.

A PI de biomassa pode ser dividida em zonas distintas A, B, C ou D<sup>12</sup>. Na zona A (faixa de temperatura até 200°C) a biomassa desidrata-se, e vapor de água, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético, e glioxal são libertados. Na zona B (faixa de temperatura de 200-260°C) são liberados vapor de água, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético, glioxal, e monóxido de carbono. As reações até este ponto são principalmente endotérmicas, os produtos são não condensáveis em grande parte, e a madeira começa a ser carbonizada. A PI efetivamente começa entre 262 e 500°C, na zona C. As reações são exotérmicas e há uma rápida elevação da temperatura, se o calor não for dissipado. Vários gases são liberados, monóxido de carbono, hidrogênio, metano, formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol, e há também a formação de carvão. Os produtos primários começam a reagir entre si. Se a temperatura continua a subir acima de 500°C, uma camada de carvão vai ser formado, que é a região onde ocorrem reações secundárias, na chamada zona D. O processo de carbonização é completo a temperaturas na faixa de 400-600°C<sup>12</sup>.

## Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica (CH) é uma técnica termoquímica através da qual podem-se obter combustíveis e materiais com potencial de guarda para estocagem energética, biocarvão, suportes catalíticos, materiais adsorventes<sup>6</sup>. Em geral, processos de desidratação e de eliminação e quebra de açúcares resultam em despolimerização e formação de biocarvão, conversão de polissacarídeos ou açúcares em monômeros e polímeros, em solução aquosa ou outros solventes<sup>100</sup>. Todavia, uma grande vantagem da CH é a possibilidade de utilização da água, que é um excelente meio reacional para uma diversidade de reações<sup>101</sup>. O processo ocorre em sistema fechado, sob temperaturas relativamente baixas (160°C-350°C) e alta pressão, reproduzindo em laboratório condições naturais de formação de carvão mineral<sup>94</sup>. As propriedades químicas dos produtos da carbonização hidrotérmica dependem essencialmente da composição da biomassa precursora. As quantidades de proteínas, carboidratos, gorduras e lignina influenciam a formação de diferentes compostos durante o tratamento térmico<sup>96</sup>.

A CH foi relatada na literatura em 1913 por Friedrich Bergius. Este pesquisador tinha interesse em estudar a influência de altas pressões e temperaturas em processos químicos. Sua pesquisa atribuiu-lhe o Prêmio Nobel em 1931, e a seu colaborador Carl Bosch. Em 2007, Antonietti e colaboradores reintroduziram a técnica na literatura ao preparar material para estocagem de CO<sub>2</sub> via CH. Esse trabalho representou o retorno do grande interesse de preparação de materiais carbonosos<sup>102</sup>. O tratamento hidrotérmico em escala industrial foi aplicado pela primeira vez na desidratação de lenhite e turfa e atualmente é usado principalmente para a decomposição e solvólise de biomassa em diversas indústrias<sup>96</sup>.

Uma vantagem óbvia da CH é que uma gama de materiais pode ser explorada como matéria-prima, como a biomassa e os resíduos da indústria alimentícia ou agroindústria, que têm teor relativamente elevado de água. Outra vantagem é que os materiais de carbono, que têm sido tradicionalmente derivados do petróleo, tais como a turfa ou carvão, podem agora ser derivados a partir de recursos renováveis<sup>6</sup>. A manipulação cuidadosa dos reagentes, as condições do processo ou de pós-tratamento podem resultar na produção de material de carbono altamente funcionalizado. As avaliações recentes são otimistas e afirmam que a química da CH oferece um enorme potencial para influenciar as características do produto, e produzir materiais de carbono com *designer* avançado<sup>100</sup>. O benefício final que criou um grande interesse nos processos via CH é como os produtos podem não só serem vistos como neutro em carbono, mas também podem ser utilizados como uma forma de reduzir o dióxido de carbono produzido pelas atividades industriais do passado<sup>103</sup>.

A literatura aponta uma série de condições operacionais desta técnica. A operação deve ser limitada às condições subcríticas da água. A temperatura deve estar acima de 100°C, enquanto que acima de 180°C a hidrólise transcorre de forma substancial. O material precursor deve estar submerso durante todo o processo. O tempo de residência em uma faixa de temperatura não pode ser facilmente limitado, pois as taxas de reação são em grande parte desconhecidas. Procedimentos publicados mostram uma faixa de 1 a 72h de tempo de residência<sup>94</sup>.

A conversão de biomassa em materiais de carbono é bastante complexa e segue várias vias paralelas, das quais apenas algumas são totalmente compreendidas em termos de quando e como ocorrem<sup>94</sup>. Interações entre diferentes componentes da biomassa e seus fragmentos não podem ser evitadas. Fragmentos de hemicelulose, por exemplo, podem interagir com a lignina, modificando a solubilidade de compostos aromáticos. Enquanto muitos destes mecanismos envolvem várias reações que podem ocorrer em paralelo, o processo na CH começa principalmente com a hidrólise dos carboidratos. A hidrólise de hemicelulose começará em aproximadamente 180°C, enquanto que a hidrólise da celulose e da lignina começa a ocorrer acima de 200°C. Todavia, o processo de conversão por hidrólise não é completo<sup>101; 104</sup>. Processos longos ou executados em alta temperatura apresentam menor rendimento em massa de produto, todavia estes produtos tendem a um maior teor de carbono<sup>94</sup>.

Em caso de convecção forçada, a hidrólise pode ser completada dentro de alguns minutos e a sua decorrência é principalmente determinada pela taxa de fluxo ajustado e não pela temperatura da reação<sup>105</sup>. Pode concluir-se que a taxa de hidrólise da biomassa é determinada principalmente pela difusão e, portanto, limitada por fenômenos de transporte dentro da matriz de biomassa. Isto pode conduzir a condensação de fragmentos dentro da matriz da biomassa a altas temperaturas<sup>106; 107; 108</sup>.

Durante o processo de carbonização, produtos sólidos, líquidos e gasosos são formados. Em temperaturas moderadas, na faixa de 220°C, até 80% do carbono pode ser recuperado como material sólido carbonizado, 5% em material gasoso (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>), e 15% em material solubilizado<sup>109</sup>. Reações hidrotérmicas são muito sensíveis à temperatura aplicada em torno de 220°C. Uma explicação para este fenômeno pode ser a considerável diminuição das ligações de hidrogênio intermoleculares em fibras de celulose nesta temperatura<sup>110</sup>.

Muito dos intermediários formados da degradação da celulose e da lignina são reativos, e podem representar produtos químicos de alto valor agregado. Durante o curso da

polimerização, ácido húmico, betume e sólidos insolúveis são formados<sup>94</sup>. Grupos carboxila e carbonila são rapidamente degradados em temperaturas acima de 150°C, formando CO<sub>2</sub> e CO respectivamente<sup>111</sup>. Todavia, mais CO<sub>2</sub> é formado do que a quantidade esperada somente pela eliminação dos grupos carboxilas, evidenciando a ocorrência de outros mecanismos paralelos<sup>94</sup>.

A catálise no processo de carbonização da biomassa pode ser feita pela presença de ácido no meio reacional. A clivagem das ligações glicosídicas da celobiose é catalisada pelo íon hidrônio. A concentração de ácidos orgânicos na água pode aumentar a quantidade de carbono recolhida no produto final<sup>96</sup>.

O tratamento térmico controlado da celulose é governado por reações de desidratação e descarboxilação, sendo, portanto, um processo exotérmico<sup>94</sup>. Estudos relatam o aquecimento na faixa de 150 °C a 250 °C, por até 24 h<sup>54; 66</sup>, em meio ácido ou básico, dependendo da aplicação requerida para o material. A carbonização hidrotérmica da celulose para a obtenção de micropartículas de carbono foi relatada pela primeira vez em 2009<sup>112</sup>. Contudo, ainda não foi verificada na literatura a utilização de nanocristais de celulose para a obtenção de nanopartículas de carbono.

A utilização de microondas no processo de obtenção de material carbonoso hidrotérmico apresenta algumas vantagens em relação à CH convencional, como por exemplo, a redução do tempo de tratamento térmico, baixa emissão de gases e controle adequado da temperatura do processo, com energia seletiva. Os métodos diferem um do outro pela forma como o calor é gerado no sistema. No processo convencional, a energia é transferida para o material através de correntes de convecção e condução, na superfície do material. O aquecimento pela radiação microondas é resultado de interações das ondas eletromagnéticas com o dipolo elétrico das moléculas<sup>113</sup>. Portanto, o aquecimento é gerado diretamente a partir do material, por interações moleculares com as ondas eletromagnéticas<sup>114</sup>.

Guioutoku e colaboradores (2012) produziram microesferas de aproximadamente 2µm a partir da CH de celulose comercial ( $\alpha$ -celulose, Solucell<sup>®</sup>), assistida por microondas, a 200°C. Foi obtido um material funcionalizado rico em carbono, semelhante ao produzido por métodos hidrotérmicos convencionais. A estrutura do material foi determinada como agregados de domínios alifáticos e aromáticos<sup>115</sup>. Outros relatos de obtenção de microesferas a partir do tratamento hidrotérmico de carboidratos são encontrados na literatura. O tratamento de compostos derivados da biomassa, amido, maltose, etc, a 180°C produz microesferas com morfologia e grupos funcionais semelhantes<sup>3</sup>.

## Carbonização por desidratação ácida e oxidação (CDAO)

Verificamos muitos trabalhos na literatura que relatam a oxidação da superfície de nanotubos de carbono ou grafenos empregando-se os ácidos nítrico ou sulfúrico. Essa estratégia tem sido bastante utilizada para funcionalizar estas nanoestruturas visando promover sua dispersão em água ou solventes, ou possibilitar o desenvolvimento de reações subsequentes na superfície destes nanomateriais<sup>116; 117</sup>. A estratégia de submeter precursores carbônicos à oxidação pode também ser adotada para preparar PC.

Optou-se por utilizar nesse texto a terminologia de carbonização por desidratação ácida e oxidação (CDAO) para identificar os procedimentos utilizados para preparar PC a partir da degradação dos precursores selecionados, diante da ação de ácidos fortes, como ácido nítrico e sulfúrico, ácidos orgânicos<sup>118</sup> ou o peróxido de hidrogênio<sup>70</sup>. Essas reações dependem do fornecimento de calor ao meio reacional, e podem acontecer em algumas horas de refluxo ou sob microondas, reduzindo significativamente o tempo de preparo.

Peng e Travas-Sejdic (2009) submeteram amido proveniente de batata e glicose a desidratação na presença de ácido sulfúrico concentrado, produzindo um material intermediário carbonizado. Uma segunda etapa foi efetuada com tratamento do material em ácido nítrico, formando PC com dimensões de aproximadamente 5nm e emissão na região do azul do espectro visível após a passivação da superfície com diferentes moléculas<sup>119</sup>. A estratégia consistiu em submeter carboidratos a um tratamento ácido a quente, na presença de ácido sulfúrico, para obter um material carbonizado. Através do tratamento ácido na presença do ácido nítrico, a matéria carbonizada intermediária é miniaturizada concomitantemente à funcionalização pela inserção de grupos hidroxilas e carboxilas na superfície do material, formando os PC.

## Celulose e nanocristais de celulose na preparação de estruturas de carbono

A celulose é um precursor acessível, de fácil obtenção, que tem sido bastante investigado em nosso grupo de pesquisa. A escolha do mesmo para a preparação dos materiais estudados nesta tese permitiu a obtenção de um material rico em carbono, ausente de substâncias tóxicas, e susceptível a diversas modificações. A celulose utilizada não passou por tratamentos prévios de modificação para aumento da solubilidade em água, portanto foi

possível estudar neste trabalho a morfologia, características estruturais e texturais dos materiais obtidos a partir de um precursor celulósico de altíssima pureza.

O processamento térmico de precursores provenientes da biomassa através da PI para a obtenção de material carbonoso poroso é bem discutido na literatura. Todavia, contribuições quanto à obtenção de PC por meio da PI, bem como da carbonização hidrotérmica e oxidação da celulose ainda são necessárias. Algumas publicações relatam a obtenção de microesferas a partir de celulose, com aplicações em catálise, armazenamento de energia e adsorção<sup>115</sup>. Muitas contribuições podem ser dadas ao estudo de obtenção de nanomaterial a partir da carbonização de matrizes complexas oriundas da biomassa, principalmente a partir da celulose. Os estudos de CH, por exemplo, aplicam matrizes de mais baixa complexidade, como monossacarídeos puros. O mecanismo de obtenção de nanomaterial carbonizado a partir de matrizes complexas oriundas da biomassa ainda precisa ser melhor elucidado<sup>120</sup>. Falco e colaboradores (2011) estudaram a obtenção de material carbonoso através da CH de glicose, celulose e palha de centeio. A morfologia e a composição das microesferas obtidas foram avaliadas quanto à influência da temperatura empregada nos processos<sup>120</sup>. Sevilla e Fuertes (2009) obtiveram micropartículas carbonizadas a partir da celulose (Aldrich), com diâmetro entre 2 a 10µm. O material formado consistiu em clusters de estruturas aromáticas, com grupos oxigenados no núcleo<sup>121</sup>.

Salienta-se que o primeiro trabalho utilizando-se de nanocelulose como fonte precursora para a preparação de diferentes materiais carbônicos nanoestruturados pelo método de PI é de autoria de nosso grupo de pesquisa e assunto desta tese<sup>122</sup>. Ressalta-se também que não se encontra na literatura nenhum relato sobre a utilização de NCC na preparação de nanomaterial carbonizado por meio da CH até o momento. Este trabalho propõe-se a investigar as implicações de preparar materiais carbonosos nanoestruturados a partir de um precursor também nanoestruturado, com alta cristalinidade, desenvolvendo, desta forma, metodologias inéditas de carbonização de precursores celulósicos.

## OBJETIVOS

### Objetivo geral

Obtenção de materiais carbonos nanoestruturados a partir da celulose e nanocelulose, por meio de metodologias de pirólise (PI), carbonização hidrotérmica (CH) e carbonização por desidratação ácida e oxidação (CDAO).

### Objetivos específicos

- Obtenção e caracterização de PC via PI, CH ou CDAO a partir dos precursores celulose e NCC, e avaliar a influência do precursor na estrutura e nas propriedades dos PC formados;
- Estudo do tipo de estrutura de carbono formada em função do método e tratamento térmico;
- Avaliação do efeito das variáveis dos processos de carbonização (tempo, temperatura, concentração de material precursor, etc) nas características físico-químicas (estrutura, química de superfície, tamanho e morfologia) dos materiais obtidos;
- Avaliação do rendimento quântico dos PC obtidos por diferentes estratégias.
- Aplicação de diferentes metodologias de passivação da superfície para a modificação das propriedades óticas dos PC obtidos.

## METODOLOGIA

### Materiais

Ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, carbonato de potássio, etanol fornecidos pela Vetec; membrana de diálise 12kDa, clorito de sódio, poli(etilenoglicol)bis(3-aminopropil) - PEG1500N, tetraetilenopentamina - TEPA, hidrato de hidrazina 65% 98% e hidróxido de sódio fornecido pela Aldrich

### Preparações de material precursor e amostras

### Branqueamento da polpa de celulose e preparação de NCC

Foi utilizada polpa kraft de eucalipto como fonte de celulose. Antes de ser utilizada na preparação de NCC, a polpa foi submetida a processos de remoção de lignina e hemicelulose remanescentes. Para tanto, a mesma foi lavada a quente 4 h, com uma solução de NaOH 2%, na proporção de fibra na solução de 4% em massa. A mistura foi homogeneizada através de agitação mecânica. Em seguida, a amostra foi lavada com água corrente até um valor de pH próximo ao da água. Posteriormente, 50 g da amostra foram disperso em 500 mL de uma solução tampão acetato, preparada a partir de ácido acético e hidróxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  7,5% (v/v) + NaOH 2,7% (m/v)). Adicionou-se então 500 mL de uma solução de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) 1,7% (m/v) e a mistura foi aquecida a 80°C por 6 horas. Esse procedimento foi repetido mais uma vez. Por fim, a amostra foi lavada com água corrente e seca em temperatura ambiente.

Após a etapa de branqueamento descrita acima, a celulose está pronta para ser utilizada tanto como precursora da obtenção dos materiais carbonosos, quanto como matéria prima para a obtenção dos NCC.

Os NCC foram preparados por hidrólise ácida, utilizando-se ácido sulfúrico e celulose previamente preparada, como descrito acima. Misturaram-se 10,0g da celulose a 80,0mL de ácido sulfúrico 64%(m/v) para que a hidrólise fosse efetivada, em condições de temperatura controlada (50<sup>0</sup>C) e forte agitação mecânica, entre 20 a 40 min. A suspensão foi então diluída e lavada por três ciclos de centrifugação. A última lavagem foi realizada por

meio de membrana de diálise em água, até que a dispersão atingisse um pH próximo a 7. As dispersões foram sonicadas por até 2 min em um disruptor ultrassônico de ponteira, e filtradas em seguida, através de um papel de filtro qualitativo, para evitar aglomerados na dispersão final. A concentração das dispersões foi de aproximadamente 1% (m/v).

As dispersões de NCC obtidas foram utilizadas na preparação de material carbonoso por carbonização hidrotérmica, ou foram utilizadas após a secagem por meio de liofilização, na preparação de material carbonoso por PI em forno tubular. Para a liofilização, volumes necessários das dispersões foram acondicionadas em vasilhas plásticas e congeladas em nitrogênio líquido. Em seguida as amostras foram liofilizadas por 48 h em um liofilizador de bandejas Terroni LC 3000.

#### Preparação de amostras de material carbonoso por meio de pirólise (PI)

Os materiais carbonosos foram preparados por meio de PI em um forno tubular, com temperaturas variando entre 300°C a 1000°C, e taxa de aquecimento de 10°C/min. Após 1h de permanência na temperatura de interesse, o produto foi submetido a resfriamento natural até a temperatura ambiente. O controle atmosférico foi feito através da inserção de nitrogênio, com uma vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Foram pirolisadas amostras de celulose branqueada e NCC. A Tabela 1 apresenta as temperaturas utilizadas na PI e a nomenclatura utilizada para cada amostra. Os códigos indicam o tipo de precursor e a temperatura de tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida.

Tabela 1: Nomenclatura adotada para as amostras preparadas por PI a partir de celulose branqueada e NCC.

Precursor	Temperatura do processo (°C)	Nomenclatura
NCC	300	CNC300
NCC	400	CNC400
NCC	500	CNC500
NCC	600	CNC600
NCC	700	CNC700
NCC	800	CNC800

NCC	900	CNC900
NCC	1000	CNC1000
Celulose	300	CCE300
Celulose	400	CCE400
Celulose	500	CCE500
Celulose	600	CCE600

Preparação de amostras de material carbonoso via carbonização hidrotérmica assistida por microondas

Suspensões aquosas de NCC e celulose foram introduzidas em reatores de Teflon<sup>®</sup> e submetidas à carbonização no reator microondas Milestone Start D. Inicialmente, diversas condições de potência, tempo e temperatura foram testadas para se verificar em que condições a produção de PC seria possível. Após diferentes testes, as condições foram ajustadas para potência máxima de 800 W e ciclos de aquecimento a 200°C, com diferentes tempos de duração. A pressão dentro do reator não foi controlada e foi aproximadamente igual à pressão de vapor da água autogerada, nas condições de temperatura adotadas. A amostra CCH1 apresenta uma condição diferente por apresentar duas diferentes temperaturas de processamento, e com tempo de processamento diferente em cada temperatura. A Tabela 2 apresenta as variáveis aplicadas na preparação de cada amostra. Após o processo de carbonização, as dispersões resultantes foram submetidas à centrifugação (15 min, 10.000 rpm) para coletar e caracterizar a porção do sobrenadante.

Tabela 2: Nomenclatura e variáveis adotadas para a preparação de amostras de material carbonoso via CH assistida por microondas.

Código	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Precursor
CCH1	T <sub>1</sub> = 200	30	NCC
	T <sub>2</sub> = 230	40	

CCH2	200	80	NCC
CCH3	200	120	NCC
CCH4	200	160	NCC
HCE80	200	80	Celulose
HCE120	200	120	Celulose

Preparação de amostras de material carbonoso via carbonização por desidratação ácida e oxidação (método CDAO)

O processo de preparação de amostras de material carbonoso via carbonização por desidratação ácida e oxidação (CDAO) foi conduzido segundo a metodologia descrita por Peng e Travas-Sejdic (2009), com adaptações<sup>119</sup>. A celulose branqueada foi submetida a um processo de carbonização inicial, na presença de ácido sulfúrico. Ver-teu-se em um béquer com capacidade para 400mL a quantidade de 20mL de ácido sulfúrico. O ácido foi aquecido até atingir a temperatura de 80°C. Adicionou-se então 5g de fibra de celulose previamente branqueada e seca, sob agitação magnética vigorosa. Após 40 minutos, retirou-se o béquer do aquecimento e adicionou-se 120mL de água destilada à mistura. Prosseguiu-se a lavagem do material carbonizado em uma montagem para filtração a vácuo até que o excesso de ácido fosse removido. O material resultante foi levado à estufa para secar a uma temperatura de 60°C. A etapa de oxidação foi executada por refluxo do material carbonizado seco com uma solução aquosa de ácido nítrico 2 mol.L<sup>-1</sup> durante 12h. Em seguida a dispersão foi neutralizada adicionando-se 34,5g de bicarbonato de potássio e lavada através de diálise por 48h. A amostra preparada por meio desta metodologia foi chamada de CDotCEL.

Reações de modificação da superfície dos PC obtidos pelo método de CDAO

Passivação da superfície dos PC com oligômeros de PEG1500N

O processo de modificação dos grupos superficiais utilizando o PEG1500N consistiu em duas etapas, de acordo com o método descrito por Wang e colaboradores (2010), com adaptações<sup>123</sup>. Na primeira etapa, transferiu-se 5mL de cloreto de tionila destilado imediatamente antes do uso para um balão de fundo redondo com capacidade para 50mL, contendo 25mg de CDotCEL previamente liofilizado. Essa mistura foi aquecida a 80°C sob refluxo, durante seis horas. Em seguida, o cloreto de tionila foi removido através da redução da pressão, com o auxílio de um rotaevaporador. Na segunda etapa foi adicionado ao meio reacional 250mg de PEG1500N previamente seco em estufa a vácuo a 35°C durante 2 h. A temperatura foi elevada a 110°C e o refluxo mantido durante 72h, em sistema fechado e sob atmosfera de N<sub>2</sub>(g). O excesso de PEG1500N foi removido por filtração simples. A amostra preparada através desta metodologia foi chamada de CDotCELPEG.

Passivação da superfície dos PC com tetraetilenopentamina - TEPA

O processo de modificação dos grupos superficiais utilizando o reagente TEPA foi conduzido em única etapa, em um reator microondas Milestone Start D, com metodologia adaptada de Ribeiro e colaboradores (2015)<sup>124</sup>. O TEPA foi previamente seco através de contato com peneira molecular 4Å previamente ativada, por no mínimo 48h. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 70mg de CDotCEL em 100 mL de TEPA. O balão foi acoplado ao reator de microondas e programado para temperatura de trabalho de 120°C, com potência crescente de 250 W por 30 min. Durante todo o processo, houve injeção de N<sub>2</sub>(g) e o sistema permaneceu sob agitação magnética. Após a reação assistida por microondas, a mistura resultante foi resfriada e lavada por sucessivos ciclos de centrifugação a 10000 rpm, com aproximadamente 500 mL de etanol anidro. O material foi deixado em estufa com circulação de ar por 12 h a 60°C para secar. A amostra preparada através desta metodologia foi chamada de CDotCELTEPA.

Modificação da superfície dos PC com hidrato de hidrazina

Foi conduzida uma reação na presença de hidrato de hidrazina, com metodologia adaptada de Li e colaboradores (2008), Ren e colaboradores(2011)<sup>125; 126</sup>. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 300mg de CDotCEL, 40mL de água destilada e 300μL de hidrato de hidrazina. A temperatura foi mantida em 95°C e o processo foi conduzido sob agitação magnética durante oito horas. Após a reação, a mistura resultante foi resfriada e lavada através de diálise durante 12 h. Subsequentemente, a dispersão foi seca a 60°C em

estufa com circulação de ar. A amostra preparada através desta metodologia foi chamada de CDotCELHDZ.

## Caracterizações dos materiais

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, usando um microscópio eletrônico de varredura FIB Quanta FEG 3D FEI. As amostras previamente dispersas em água foram depositadas em grade de transmissão, de filme contínuo de carbono.

### Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200kV. As amostras foram preparadas através da deposição das nanopartículas previamente dispersas, em grades de transmissão contendo filme de carbono contínuo, para o caso dos materiais carbonosos e grades de cobre com filme de Formvar, para o caso das imagens obtidas para os NCC.

### Birrefringência de fluxo

Imagens birrefringentes de suspensões de NCC, com concentração de aproximadamente 1,2% (m/m), foram observadas entre dois polarizadores cruzados. As fotografias foram obtidas com uma câmera Canon EOS MSLR 18 megapixels.

### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na infraestrutura do Departamento de Química, em equipamento Perkim Elmer Spectrum RX I. Foi utilizado KBr previamente seco na preparação das pastilhas, que foram analisadas com no mínimo 16 varreduras, na faixa de 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .

## Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas na infraestrutura do Departamento de Química, em equipamento modelo TGA-50 Shimadzu. Foi utilizado fluxo de nitrogênio a  $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e programa de aquecimento de 25 a  $700^{\circ}\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos na infraestrutura do Departamento de Química, em um difratômetro SHIMADZU modelo XRD6000, usando radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0,154\text{nm}$ ) filtrada com Ni. As análises foram realizadas com tensão de 30kV e corrente de 30mA. O ângulo de incidência variou de  $2\theta = 5$  a  $70^{\circ}2\theta$  com velocidade de  $2^{\circ}\text{min}^{-1}$  e resolução de  $0,02^{\circ}$ .

## Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras pirolisadas foram obtidos em equipamento Senterra da Bruker, com microscópio acoplado com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . O foco foi otimizado com uma objetiva de aumento de 50 vezes. A potência do laser utilizado foi de 2mW e comprimento de onda de excitação foi de 633nm (vermelho). As demais amostras foram analisadas em espectrômetro Raman modular Horiba Jobin-Yvon, no Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN). O foco foi otimizado com uma objetiva de aumento de 50 vezes. A potência do laser utilizado foi de 2mW e o comprimento de onda de excitação foi de 514,5nm (verde).

## Análise elementar (CHN)

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

#### Titulação potenciométrica

As curvas de titulação foram obtidas a 25°C em um titulador automático SCHOTT Titroline 7000 com eletrodo de pH acoplado N6280 SCHOTT, sob atmosfera de nitrogênio. Uma solução de NaOH 0,034 mol.L<sup>-1</sup> livre de CO<sub>2</sub> foi utilizada como titulante. Essa solução foi preparada através da diluição de uma solução estoque de NaOH 15 mol.L<sup>-1</sup> em água previamente fervida por 30 minutos. Para manter a atividade dos íons H<sup>+</sup> durante o experimento, a força iônica do NaOH e HCl foram ajustados para 0,10 mol.L<sup>-1</sup> através da dissolução de cloreto de sódio.

#### Potencial zeta

Dispersões diluídas de amostras de PC foram adicionadas em cubeta própria e inseridas no equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS para determinação do potencial zeta. Os resultados obtidos são uma média de no mínimo 12 medidas.

#### Absorção na região do UV-vis

Amostras diluídas dos materiais carbonizados foram analisadas na infraestrutura do Departamento de Química, em equipamento Varian Cary 100. Para obtenção dos espectros, volumes adequados das soluções diluídas foram inseridas em cubetas de quartzo, com 1cm de caminho ótico.

#### Espectrofotometria de fluorescência (EF)

Amostras diluídas dos materiais carbonizados foram analisadas na infraestrutura do Departamento de Química, em equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence

Spectrophotometer. Para obtenção dos espectros, volumes adequados das soluções foram inseridas em cubetas de quartzo, com 1cm de caminho ótico. As amostras foram excitadas em comprimentos de onda selecionados, e foram coletados os espectros de emissão, correspondentes.

As medidas de absorção no UV-vis, bem como os resultados de fluorescência foram utilizados para o cálculo do rendimento quântico. No mínimo três concentrações do padrão ou de cada amostra foram preparadas, todas contendo absorção de até 0,1 em 340nm. O espectro de fluorescência das amostras foi coletado no mesmo comprimento de onda de excitação, sendo este 340nm. As curvas de intensidade integrada excitadas em 340nm do padrão e das amostras e os respectivos valores de absorbância em 340nm foram utilizados para construir as curvas de absorbância versus intensidade integrada. Os dados de coeficiente angular das curvas foram coletados para determinação dos rendimentos quânticos (Equação2).

$$RQ = RQ_{SQ} \times \frac{m_x}{m_{SQ}} \times \frac{\eta_x^2}{\eta_{SQ}^2} \quad \text{Equação2}$$

RQ: Rendimento quântico,  $m_x$ : coeficiente angular da amostra,  $m_{SQ}$ : coeficiente angular do SQ,  $\eta$ : índice de refração.

O padrão selecionado foi o sulfato de quinina monohidratado (SQ), padrão de fluorescência quando aplicadas as condições de comprimentos de onda de excitação e emissão 347nm e 448nm respectivamente. A solução padrão foi preparada em solução aquosa de ácido sulfúrico  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  ( $\eta = 1,33$ ), enquanto as amostras de material carbonoso foram preparadas em água destilada ( $\eta = 1,33$ ). A coleta de dados foi realizada utilizando cubeta de 1cm de caminho ótico, o que contribui para eliminação de efeitos de reabsorção. Os valores de absorção devem estar compreendidos entre 0,1 e 0,01<sup>83</sup>.

## CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Neste capítulo serão investigadas e discutidas as propriedades e características físico-químicas dos precursores, celulose e nanocelulose, utilizados na obtenção dos materiais carbonosos por diferentes técnicas de carbonização.

### Birrefringência de fluxo

O comportamento anisotrópico das nanoestruturas de NCC em água é comprovado pela formação de imagens birrefringentes, quando suspensões são observadas entre polarizadores cruzados (Figura 12). O aparecimento de birrefringência de fluxo é resultado de um alinhamento induzido das partículas na forma de bastão, sob agitação, o que indica a presença de nanocristais isolados na dispersão. As cargas superficiais negativas, devido à incorporação dos grupos sulfato na superfície dos nanocristais durante o processo de hidrólise, garantem a formação da suspensão estável.



Figura 12: Imagem iridescente de dispersão de NCC em água, com concentração de aproximadamente 1,2% (m/v).

### Caracterização morfológica

A microestrutura do precursor NCC foi investigada através de técnicas de microscopia, MET. As imagens foram obtidas a partir da deposição de uma suspensão diluída (concentração de aproximadamente 0,01%) de NCC sobre grade de cobre. Ainda assim

observam-se bastões agregados, além de alguns cristais individuais. O estabelecimento de interações intermoleculares entre os bastões, devido à presença dos grupos hidroxila na superfície dos NCC, e a elevada área específica das nanopartículas, faz com que este precursor apresente uma grande tendência à agregação. As dimensões dos nanocristais, razão de aspecto e formato estrutural puderam ser determinados. As dimensões dos NCC variam dependendo da fonte precursora utilizada e das condições de preparação. Para a metodologia de preparação adotada nesta tese, os valores médios do comprimento ( $L$ ) e diâmetro ( $D$ ) dos NCC isolados foram determinados como sendo  $145 \pm 25$  nm e  $6 \pm 1,5$  nm, respectivamente, resultando em uma relação ( $L/D$ ) em torno de 24 (razão de aspecto). A constatação destas dimensões foi executada através de aproximadamente 50 imagens. A razão de aspecto obtida para os NCC preparados com polpa de eucalipto é semelhante à observada para outras fibras vegetais como algodão, com razão de aspecto entre 10 a  $30^{33}$ , e curauá com razão de aspecto entre 20 a  $65^{33}$ .

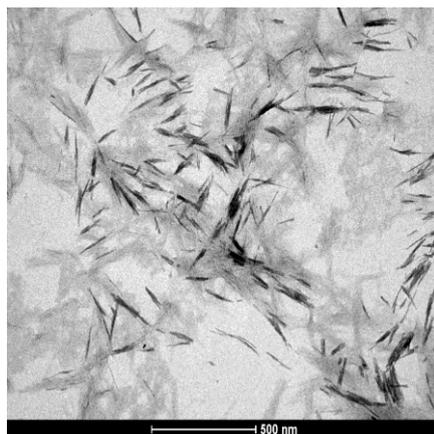


Figura 13: Imagem de MET do precursor NCC.

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho mostram absorções características da celulose I, da estrutura glicosídica, e das interações intermoleculares presentes (Figura 14). As mesmas bandas de absorção características de celulose são observadas nos espectros dos dois precursores, por tratar-se de precursores celulósicos, da mesma fonte e constituição equivalente. Todavia, algumas bandas apresentam diferenças nas intensidades de absorção.

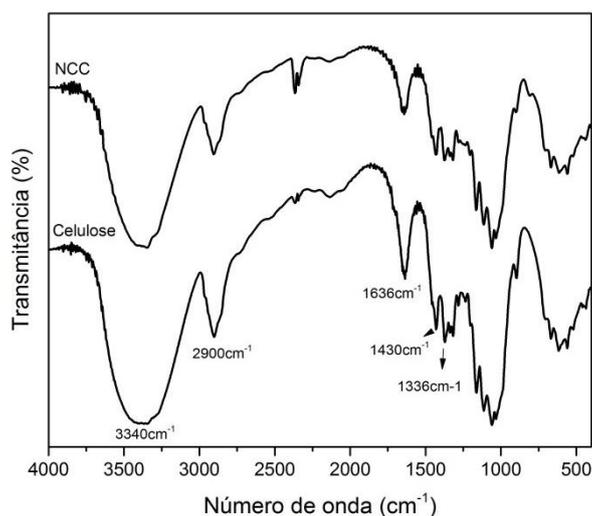


Figura 14: Espectro de FTIR dos precursores celulose e NCC utilizados para a obtenção de materiais carbonosos.

Observam-se estiramentos dos grupos O-H, C-H e deformação de grupos metila ( $\text{CH}_2$ ) localizados em torno de  $3340$ ,  $2900$  e  $1430\text{cm}^{-1}$  respectivamente. As absorções localizadas em torno de  $1200$  e  $920\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à estrutura sacarídea. A região de absorção em aproximadamente  $3500\text{cm}^{-1}$  é associada à soma das vibrações referentes a ligação de hidrogênio intramolecular ( $2\text{-OH}\dots\text{O-6}$ ) e hidrogênio ligado do grupo OH; absorções em aproximadamente  $3340\text{cm}^{-1}$  associada à ligação de hidrogênio intramolecular ( $3\text{-OH}\dots\text{O-5}$ );  $3195\text{cm}^{-1}$  associada à ligação de hidrogênio intermolecular ( $6\text{-O}\dots\text{OH-3}$ )<sup>127</sup>. Absorções próximos a  $1600\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de grupos hidroxila e água adsorvido na superfície dos NCC.

As absorções dos grupos éster sulfatos introduzidos na superfície dos NCC durante a hidrólise com ácido sulfúrico em geral são pouco intensas e nenhuma banda característica é observada no espectro. Embora a presença dos mesmos seja a razão da obtenção de suspensões estáveis de NCC, a substituição de hidroxilas por grupos éster sulfatos não acontece em extensão suficiente para ser precisamente detectada por FTIR.

### Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica padrão não destrutiva para caracterização de carbono cristalino, nanocristalino ou amorfo. Os espectros de espalhamento Raman dos precursores celulósicos apresentam aspecto semelhante, com diferenças somente nas

intensidades das absorções apresentadas. Justifica-se dessa forma a apresentação do espectro somente do precursor NCC (Figura 15). Os modos vibracionais da celulose são potencialmente ativos tanto no FTIR quanto no Raman. Todavia, em relação ao registro dos espectros, grupos com ligações polares que resultam em bandas de absorção intensas no FTIR possuem polarizabilidade relativamente baixa e produzem espectros Raman com baixa intensidade <sup>128</sup>.

Na região entre 570 a 950  $\text{cm}^{-1}$  do espectro da Figura 15 observam-se diversas absorções atribuídas à deformação angular na estrutura celulósica <sup>129</sup>. Complexos modos de vibração estão envolvidos, e muitas vezes envolvem movimentos da ligação glicosídica. Entre 1095 a 1122  $\text{cm}^{-1}$ , observam-se picos relacionados a modos de deformação axial C-O <sup>130</sup>. Entre 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  somente modos de estiramento C-C e C-O são detectados. Em torno de 1200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  modos de deformação angular de metileno e hidroxila são detectados. Em 2895  $\text{cm}^{-1}$  é detectada deformação axial de CH e CH<sub>2</sub> <sup>129</sup>.

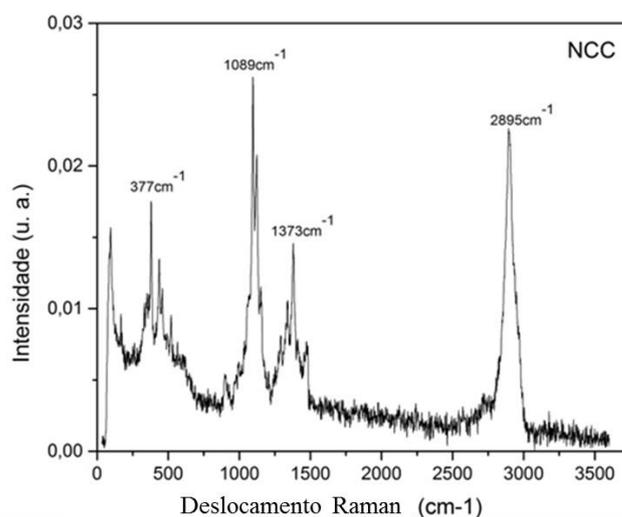


Figura 15: Espectro Raman do NCC,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

#### Análise elementar (CHN)

A Tabela 3 apresenta a constituição elementar dos precursores utilizados nesta pesquisa, em termos da porcentagem dos elementos nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio. Os valores experimentais são uma média de três medições. Considera-se que o equivalente à porcentagem de oxigênio seja calculado a partir dos dados dos demais elementos obtidos com a realização da análise. Os dados teóricos são mostrados entre parêntesis, considerando uma quantidade de carbono de 44,45% para a celulose pura <sup>131</sup>. A

quantidade relativa de carbono obtida experimentalmente para O NCC e as demais amostras produzidas nesta tese foi convertida em um valor teórico usando o fator de conversão obtido ( $44,45/42,07 = 1,057$ ).

Tabela 3: Composição elementar dos precursores.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
Celulose	42,07	6,24	0,11	51,58
	(44,45)	(6,05)	(0,0)	(49,50)
NCC	39,92	5,82	0,09	54,17
	(42,19)	(5,58)	(0,00)	(51,95)

### Difração de raios X

A cristalinidade da estrutura celulósica tem sido estudada desde o século 19, quando descoberta<sup>132</sup>. A cristalinidade relativa das fibras de celulose e das nanopartículas pode ser avaliada pela difração de raios X. Os padrões de difração de raios X observados são característicos de celulose I, exibindo picos bem definidos em  $2\theta$  aproximadamente de  $15^\circ$  [1-10],  $17^\circ$  (110),  $22,5^\circ$  (002) e  $34,5^\circ$  (040). O índice de cristalinidade foi determinado pelo método de Jayme e Knolle<sup>127</sup>, através da medida da intensidade do pico, após subtração do *background*, coletado a partir da análise do porta amostra de vidro nas mesmas condições de obtenção dos difratogramas das amostras(Equação 3).

$$IC = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

A intensidade do pico referente ao plano (002) é medida( $I_{002}$ ), retirando a contribuição da parte amorfa ( $I_{AM}$ ), na região de  $2\theta$   $18^\circ$ . O índice de cristalinidade encontrado para os NCC foi de aproximadamente 88%, enquanto da celulose foi de aproximadamente 84% (Figura 16).Este método é útil para comparar as diferenças relativas entre as amostras. No entanto, como existem pelo menos três picos cristalinos, e apenas o mais intenso (002) é considerado no cálculo,este método fornece valores de cristalinidade relativamente maiores que outros métodos de mensuração<sup>132</sup>.

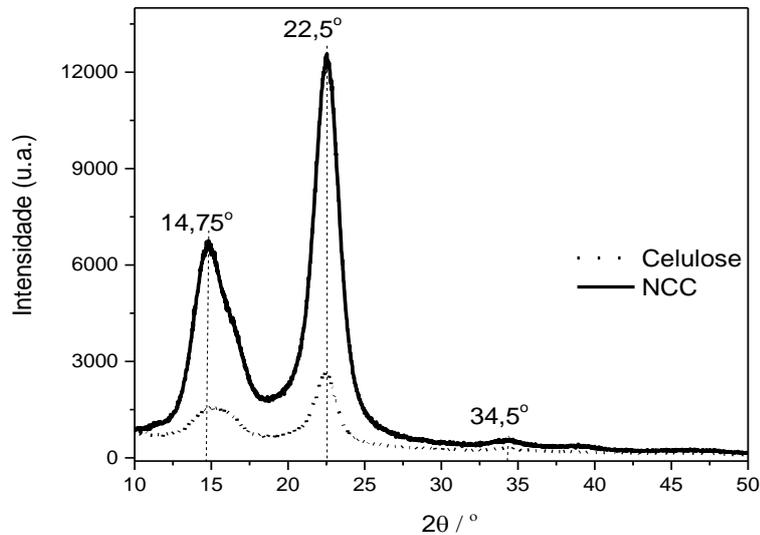


Figura 16: Difratograma de raios X dos precursores celulósicos,  $\lambda = 0,154$  nm.

Os diferentes métodos de medidas de cristalinidade, exaustivamente descritos na literatura, são normalmente utilizados como metodologias comparativas de determinação da cristalinidade na celulose e na nanocelulose. Um exemplo de sua aplicação é quando são realizadas reações de modificação química na celulose e então o método é utilizado para comparação da cristalinidade no material final em relação ao precursor.

#### Termogravimetria (TGA)

Pode-se observar através das curvas termogravimétricas sob atmosfera de  $N_2(g)$  da celulose e dos NCC, o efeito da eliminação das partes amorfas das fibras celulósicas para a formação dos cristais celulósicos, bem como do efeito da inserção dos grupos éster sulfatos na superfície destes cristais (Figuras 17 e 18).

A degradação térmica da celulose pode ser associada a mecanismos de formação de radicais livres, despolimerização, quebra da ligação glicosídica, formação de matéria volátil e novas estruturas que serão posteriormente degradadas<sup>95</sup>. As fibras de celulose apresentam uma estabilidade térmica maior que as nanopartículas, NCC. Essa diminuição da estabilidade termoresistiva nos NCC está diretamente relacionada com a presença de grupos sulfatos, introduzidos na superfície das nanopartículas durante a hidrólise<sup>133</sup>. Estes grupos são

responsáveis por facilitar reações de desidratação, e, conseqüentemente, promover a ocorrência de mecanismos de degradação da estrutura celulósica em temperaturas menores.

A perda de massa observada entre a temperatura ambiente a aproximadamente 100°C pode ser atribuída à perda de água de hidratação. Para os NCC (Figura 18), o início da degradação ocorre em aproximadamente 240°C, enquanto que para as fibras de celulose, o início ocorre em aproximadamente 290°C (Tabela 4). As temperaturas em que se observam os máximos de degradação para os NCC e fibras de celulose são aproximadamente 278 e 365°C, respectivamente. Verifica-se a ocorrência de outros eventos térmicos, tanto para as fibras de celulose (máximo em aproximadamente 506°C), quanto para os NCC (aproximadamente em 345 e 668°C). Para os NCC, esses eventos térmicos em regiões distintas têm sido atribuídos a diferentes graus de sulfonação das nanoestruturas<sup>134</sup>. Já para a fibra de celulose, as diferentes temperaturas de degradação podem estar relacionadas com diferentes graus de cristalinidade, ou a degradação de estruturas com maior resistência térmica como a hemicelulose e lignina.

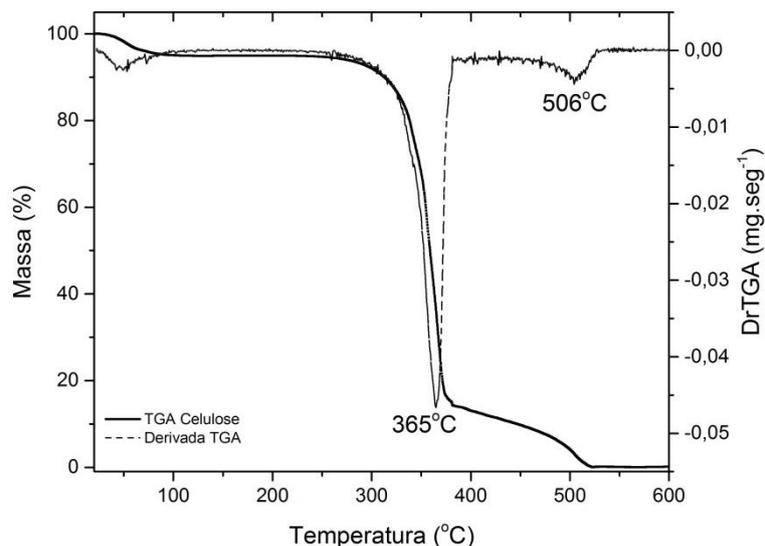


Figura 17: Curva termogravimétrica (TGA) e DrTGA da celulose.

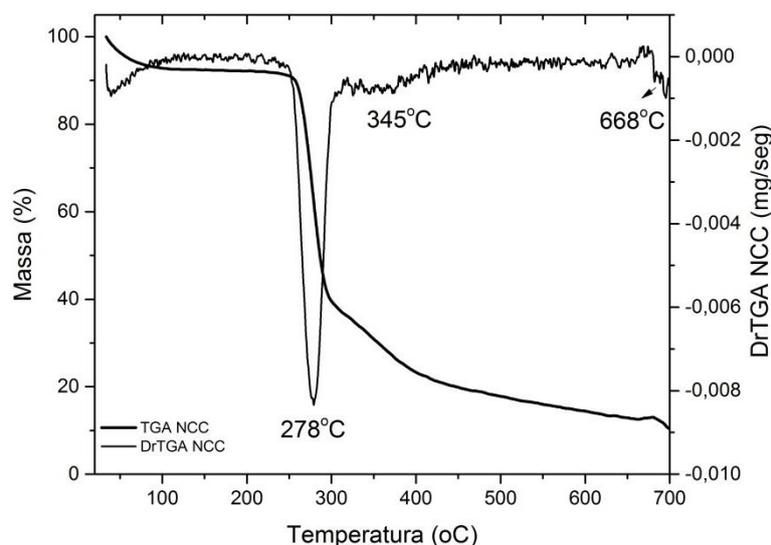


Figura 18: Curvatermogravimétric(TGA) e derivada DrTGAdos NCC.

Tabela 4: Dados referentes à termogravimetria dos precursores.

Amostra	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{endset}}$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)- DTG
NCC	240	535	278, 345 e 668
Celulose	290	544	365 e 506

$T_{\text{onset}}$ : temperatura inicial da degradação.  $T_{\text{endset}}$ : temperatura final da degradação.  $T_{\text{máx}}$ : Temperatura de velocidade máxima de perda de massa.

A massa residual observada a partir de 500°C na termogravimetria dos dois precursores mostra que o processamento térmico da celulose é viável a até 600°C, devido a porcentagem de massa residual observada na Figura 17. Ainda assim, na temperatura limite para o tratamento térmico, o rendimento em massa do material é muito baixo, próximo a 1%. Mesmo que a análise tenha sido realizada em atmosfera inerte, a quantidade de oxigênio presente nos grupos funcionais deste precursor é suficiente para promover sua oxidação e degradação. A massa residual a partir do tratamento térmico do NCC é superior nessas mesmas temperaturas. Observa-se uma massa residual de carbono fixo de aproximadamente 20% a 600°C para os NCC. Segundo Roman e Winter (2004), essa massa de carbono fixo superior dos NCC pode ser justificada pela presença dos grupos sulfato, pois estes são retardantes de chama. A Figura 19 mostra a comparação entre a estabilidade térmica das fibras de celulose e dos NCC.

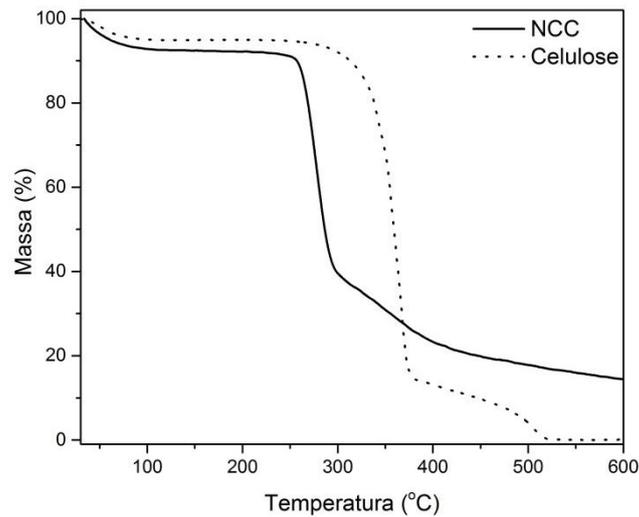


Figura 19: Comparação entre curvasternogravimétricas (TGA) dos precursores.

A menor temperatura de início de degradação térmica para os NCC e a maior massa de carbono fixo para os mesmos indica a viabilidade e justifica o estudo da utilização dos NCC para a preparação de materiais carbonosos em diferentes condições. Espera-se a partir da utilização de um precursor em escala nanométrica, obter materiais carbonosos também na forma de objetos na escala nanométrica. Nesse contexto, esta tese envolve a preparação e caracterização de material carbonizado, preparado a partir de NCC, por diferentes metodologias, como a PI e CH, com rendimento em massa satisfatórios.

## NANOESTRUTURAS DE CARBONO PREPARADAS A PARTIR DA PIRÓLISE DA CELULOSE E DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Devido à complexidade das reações químicas que ocorrem durante a degradação térmica dos materiais lignocelulósicos, observa-se uma heterogeneidade nos produtos obtidos, nas escalas macroscópicas e microscópicas. A pirólise (PI) de materiais lignocelulósicos envolve caminhos que ocorrem paralelamente: formação de biocarvão e gases, formação de alcatrão e óleo de PI. O mecanismo predominante de controle da abundância relativa dos produtos de degradação depende da temperatura de tratamento, da taxa de remoção de voláteis e do tempo de residência (tempo de carbonização) aplicado durante o processo.

A degradação começa em temperaturas de aproximadamente 150°C a 250°C, por meio do início da despolimerização da celulose e formação de gases. Na faixa de temperatura entre 250 a 350°C, há a degradação da celulose em maior extensão, promovendo maior perda de massa, volatilização de matéria orgânica e criação de uma matriz de carbono amorfo. Em temperaturas acima de 350°C observa-se a formação de ligações aromáticas sobre a matriz carbonosa amorfa<sup>23</sup>.

Na faixa de temperaturas entre 300 a 600°C, diferentes quantidades de óleo de PI e alcatrão são formados, o que afeta diretamente o rendimento em massa de obtenção do biocarvão. À medida que se aumenta a temperatura do processamento térmico, o rendimento em massa do biocarvão é menor. As moléculas produzidas reagem entre si, formando novas espécies que serão degradadas, e a partir de então há a formação do material carbonizado e espécies voláteis ou degradadas<sup>135</sup>. O alcatrão produzido a partir da celulose é constituído principalmente de levoglucosano e outros anidro açúcares, menos reativos que as espécies radiculares formadas a partir da quebra das ligações glicosídicas<sup>23</sup>. O processo de formação destes radicais livres pode ser auxiliado pela presença de impurezas inorgânicas no material de partida, ou o mínimo de oxigênio atmosférico presente<sup>23</sup>.

Os elementos constituintes da celulose são perdidos por volatilização durante a desidratação e PI, sendo que hidrogênio e oxigênio são perdidos em maiores proporções. Inicialmente hidrogênio e oxigênio são perdidos na forma de água, em seguida podem ser formados hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, hidrogênio gasoso, gases monóxido e dióxido de carbono<sup>136</sup>.

Nesta tese a pirólise em atmosfera inerte de fibras de celulose de eucalipto e NCC da mesma fonte, em uma extensa faixa de temperaturas, tem como meta a obtenção de material carbonoso nanoestruturado a partir da biomassa mais abundante da crosta terrestre.

As fibras de celulose foram utilizadas como precursoras na preparação de material carbonizado pelo método da PI em temperaturas entre 300 a 600°C. Temperaturas superiores não foram utilizadas para a carbonização da celulose devido à impossibilidade de obtenção de material carbonoso, como indicado pelas curvas termogravimétricas (Figuras 17 a 19). O processamento dos NCC pelo método da PI foi efetuado em temperaturas entre 300 a 1000°C.

Com o estudo descrito neste capítulo, esperou-se analisar o efeito da estruturação em nanopartículas do material precursor para a obtenção do produto final.

### Pirólise da celulose

A celulose foi pirolisada nas temperaturas de 300, 400 e 600°C. A Figura 20 mostra o aspecto do material precursor, das fibras de celulose de eucalipto branqueadas e dos materiais obtidos após a PI das fibras celulósicas, com aspecto de material carbonizado.

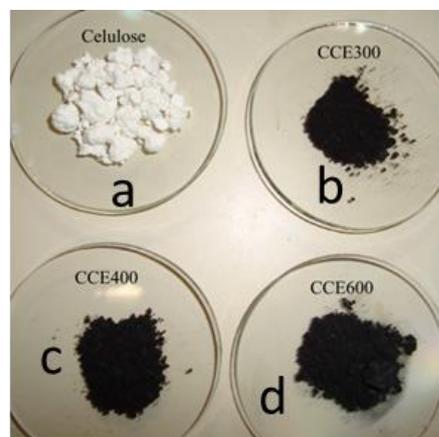


Figura 20: Imagens digitais de amostra de fibra de celulose de eucalipto branqueada antes (a) e após a PI em 300 °C (b), 400 °C (c) e 600 °C (d).

### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais dos materiais obtidos por PI foram elucidados por meio de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os materiais produzidos em menores

temperaturas de tratamento térmico apresentam maior quantidade de grupos oxigenados em sua superfície.

Os espectros de FTIR mostram que as amostras carbonizadas a até 500°C apresentam uma maior quantidade de grupos oxigenados. A diminuição de absorções em torno de 3400 a 3100 $\text{cm}^{-1}$  indica a diminuição de grupos OH na superfície do material carbonizado.

As absorções em 1366 $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação C-O-C, e 1435 $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação angular de grupos metila  $\text{CH}_2$  ou hidroxila, são observadas na amostra CCE300 com maior definição, até desaparecerem na amostra CCE600. Estas mesmas absorções são observadas com nitidez no precursor.

As absorções em aproximadamente 1702 $\text{cm}^{-1}$  e 1578 $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas a estiramento C=C em aromáticos, C=O de quinonas e ácidos carboxílicos. O estiramento C-H aparece em diferentes regiões de absorção em cada amostra, na faixa de 2882 a 2955 $\text{cm}^{-1}$ .

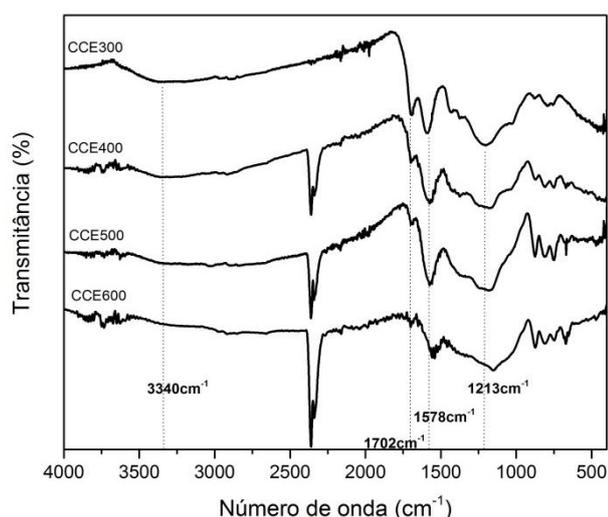


Figura 21: Espectro de FTIR das amostras obtidas por PI da celulose.

Em um estudo sistemático das modificações estruturais da celulose proveniente de bagaço de cana, submetido a PI em atmosfera de  $\text{N}_2(\text{g})$  entre 200 a 800°C, Bilba e Ouensaga (1996) determinaram que as principais modificações ocorrem entre 300 a 400°C<sup>24</sup>.

As absorções em aproximadamente 1200 $\text{cm}^{-1}$  referentes à estrutura sacarídea sofrem uma grande modificação, restando na amostra CCE600 uma absorção em 1155 $\text{cm}^{-1}$ . As absorções em baixa região são associadas à estrutura carbônica. A Tabela 5 apresenta um resumo das absorções observadas.

Tabela 5: Faixa de classificação das absorções apresentadas por materiais carbonosos. Adaptado das referências Figueiredo et al (1999)<sup>137</sup> e Bilba (1996)<sup>24</sup>.  $\nu$  representa estiramento e  $\sigma$  deformação.

Grupo funcional	Atribuições (cm <sup>-1</sup> )		
	1000 a 1500	1500 a 2050	2050 a 3700
$\nu$ C-O em éteres	1000 a 1300		
álcoois	1049 a 1276		3200 a 3640
$\nu$ C-OH fenólico	1000 a 1220		
O-H fenólico	1160 a 1200		2500 a 3620
Carbonatos, carboxil carbonatos	1100 a 1500	1590 a 1600	
C=C aromático		1585 a 1600	
Quinonas		1550 a 1680	
Ácido carboxílico	1120 a 1200	1665 a 1760	
Lactonas	1160 a 1370	1675 a 1790	
Anidridos carboxílicos	980 a 1300	1740 a 1880	
$\nu$ C-H			2600 a 3000

## Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é extremamente sensível à presença de materiais carbonosos. As características espectrais (posição, largura, forma e amplitude) podem fornecer informações adicionais sobre dopantes, modificação física e química da superfície<sup>138</sup>. Os espectros coletados dos materiais carbonosos obtidos de celulose apresentam duas bandas, De G, distintas para todas as amostras. Também são observados ombros largos em torno de 500, 2250, 2750 ou 3000cm<sup>-1</sup>. A presença de bandas largas ou ombros largos é associada ao processo de carbonização das amostras<sup>139</sup>.

A banda D está tipicamente localizada entre 1300 e 1450 cm<sup>-1</sup>, e é associada ao modo de respiração da simetria A<sub>1g</sub> dos átomos de carbono em estruturas hexagonais (aromáticas). Segundo Tuinstra e Koenig (1970), a banda D é induzida por defeitos que resultam na perda da simetria cristalina, ativando este modo de espalhamento Raman de primeira ordem<sup>140</sup>. Este modo é proibido em

grafite perfeito e só se torna ativa na presença de desordem. Nos materiais carbonosos a presença de ligações  $sp^3$  favorece a desordem estrutural<sup>139</sup>. É altamente dispersiva, ou seja, sua posição é dependente do comprimento de onda do feixe de laser incidente. Com uma exatidão aceitável, a posição da banda D depende linearmente da energia (comprimento de onda) do feixe de laser incidente<sup>138</sup>.

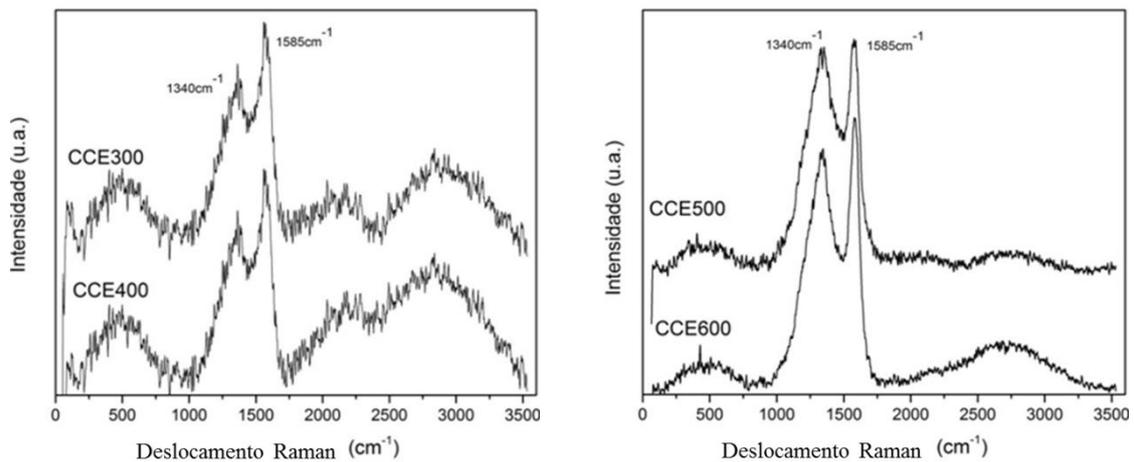


Figura 22: Espectros Raman das amostras carbonizadas a partir da celulose,  $\lambda = 633$  nm.

A banda G é localizada entre  $1500$  e  $1600$   $cm^{-1}$  e é atribuído a estruturas grafíticas. Está relacionada a estruturas de carbono mais organizadas, e é associada ao estiramento de ligações C=C, ou seja, à presença de estruturas com carbono grafítico  $sp^2$ . Normalmente, a banda G não é dispersiva, por exemplo, a posição da banda não é afetada pelo comprimento de onda do feixe de laser de entrada. Corresponde ao modo ativo  $2E_{2g}$  do estiramento C-C em todos os materiais carbonosos e/ou grafíticos<sup>141</sup>.

O tratamento térmico na faixa de temperatura de  $200-800^{\circ}C$  para preparação de nanopartículas de carbono promove um processo de grafitização ou carbonização que aumenta o grau de desordem, estreita as bandas D e G, diminui o *gap* de energia, e é responsável por uma fraca mudança (deslocamento) da banda G à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta<sup>138</sup>.

São apresentados dados da razão  $I_D/I_G$  na Tabela 6. Esta razão permite estimar o grau de grafitização em materiais carbonosos, e indica um aumento na distribuição de defeitos na estrutura grafítica das amostras à medida que se aumenta a temperatura de trabalho.

Tabela 6: Dados de intensidade das bandas D e G e razão  $I_D/I_G$ .

Amostra	Intensidade banda D	Intensidade banda G	Razão $I_D/I_G$
CCE300	162,14	274,36	0,59
CCE400	149,58	214,00	0,69
CCE500	118,06	174,76	0,67
CCE600	116,11	133,09	0,87

#### Difração de raios X (DRX)

A Figura 23 exibe os difratogramas dos materiais carbonosos obtidos da celulose. A estrutura cristalina do precursor é destruída, todavia, à medida em que se aumenta a temperatura de tratamento térmico nas amostras, há um indício de organização estrutural. As temperaturas de trabalho são relativamente baixas, e insuficientes para promover uma reorganização estrutural através do crescimento e fusão dos microcristalitos. Materiais produzidos a até 1000 °C possuem uma estrutura pouco organizada, com a presença de elementos como hidrogênio e oxigênio. A presença de ligações tipo éter, por exemplo, identificada nos espectros de FTIR inibe ou limita o desenvolvimento de microcristalitos.<sup>142</sup>. O aspecto abaulado das curvas pode ser justificado pela dimensão manométrica das amostras, consequentemente o tamanho dos cristalitos<sup>7</sup>.

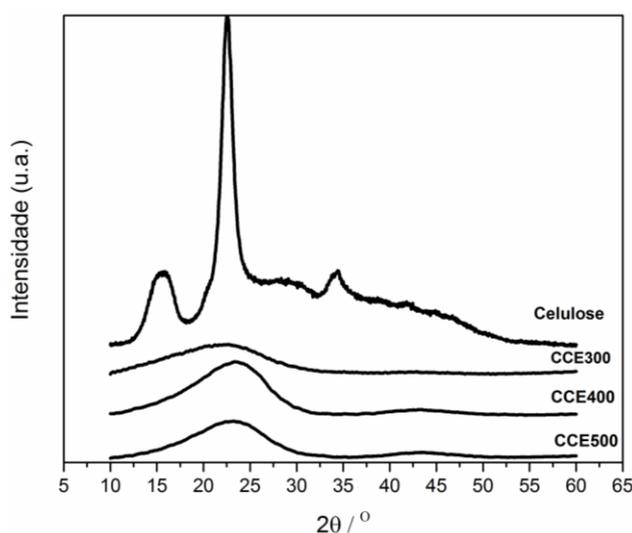


Figura 23: Difratograma do precursor (celulose) e amostras CCE300, CCE400 e CCE500 carbonizadas a partir da celulose,  $\lambda=0,154$  nm.

## Termogravimetria (TGA)

Na Figura 24 são apresentadas as curvas TGA das fibras de celulose antes e após a carbonização. As amostras são termicamente estáveis e apresentaram baixa perda de massa durante a análise termogravimétrica até 700°C. Somente a amostra CCE300 apresentou uma perda de massa mais expressiva, visto que esta amostra apresenta uma carbonização incompleta. Inicialmente todas as amostras apresentam perda de umidade a até aproximadamente 100°C.

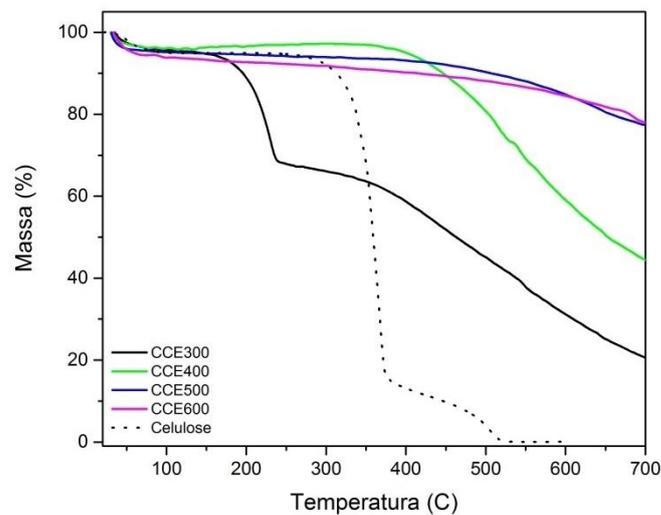


Figura 24: Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras carbonizadas a partir da celulose.

Observa-se que a amostra CCE300 ainda apresenta celulose e hemicelulose remanescentes devido à semelhança entre as curvas termogravimétricas desta amostra e do precursor. A derivada da curva termogravimétrica (curva DrTGA) apresenta o início da degradação em aproximadamente 180°C e um máximo de degradação em aproximadamente 231°C (Figura 25). Observam-se outros eventos térmicos na faixa entre 300 a 360°C associado à degradação da celulose remanescente. A amostra CCE400 apresenta temperatura de início de degradação em aproximadamente 390°C. As amostras CCE500 e CCE600 apresentam uma perda de massa de aproximadamente 20% em relação à massa inicial. A celulose e hemicelulose já sofreram degradação completa nestas amostras. À medida que a temperatura de tratamento das amostras aumenta, a temperatura inicial de degradação e o teor de carbono fixo aumentam. A quantidade de carbono fixo a 700°C para a amostra CCE300 é de 20,5% enquanto que para CCE600 esse valor é em torno de 78%.

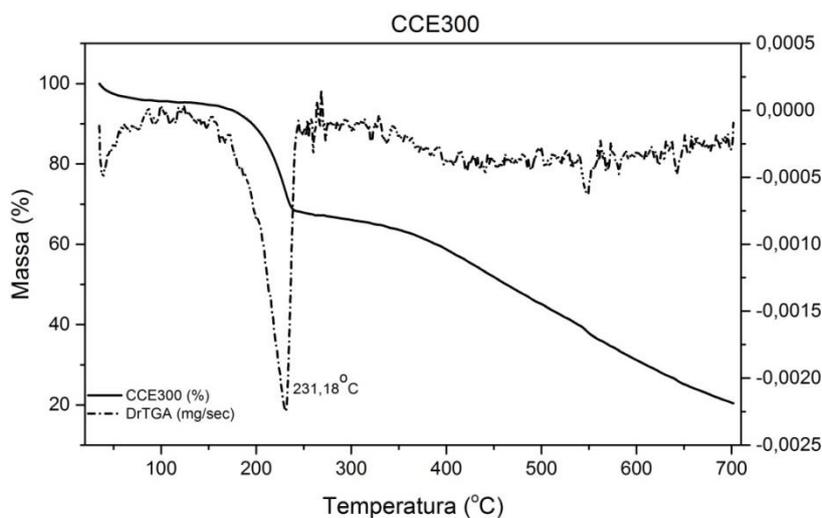


Figura 25: Curvastermogravimétricas (TGA e DrTGA) da amostra CCE300.

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi avaliada por técnicas de microscopias de varredura e transmissão. As imagens de MEV foram obtidas para avaliar as diferentes estruturas de carbono obtidas quanto à sua natureza grafítica ou amorfa, dimensão, formato e tamanho. Investigações foram realizadas para verificar as alterações microestruturais provocadas pela degradação térmica dos precursores nas diferentes temperaturas que foram aplicadas.

Diferentes estruturas de carbono foram observadas a partir da PI da celulose. As imagens de MEV do material carbonoso obtido a 300°C mostram alguns aglomerados disformes com tamanhos variados, sendo que alguns deles alcançaram tamanhos maiores do que 2  $\mu\text{m}$  (Figura 26 a e b). Foram também observadas estruturas que indicam a reminiscência da forma das fibras da celulose precursora (Figura 26c). As imagens de MEV do material carbonoso obtidos a 600°C mostram estruturas alongadas, possivelmente associadas à celulose precursora (Figura 26d), aglomerados disformes (Figura 26e) e estruturas que se assemelham a folhas, que podem estar formando camadas de material (Figura 26f).

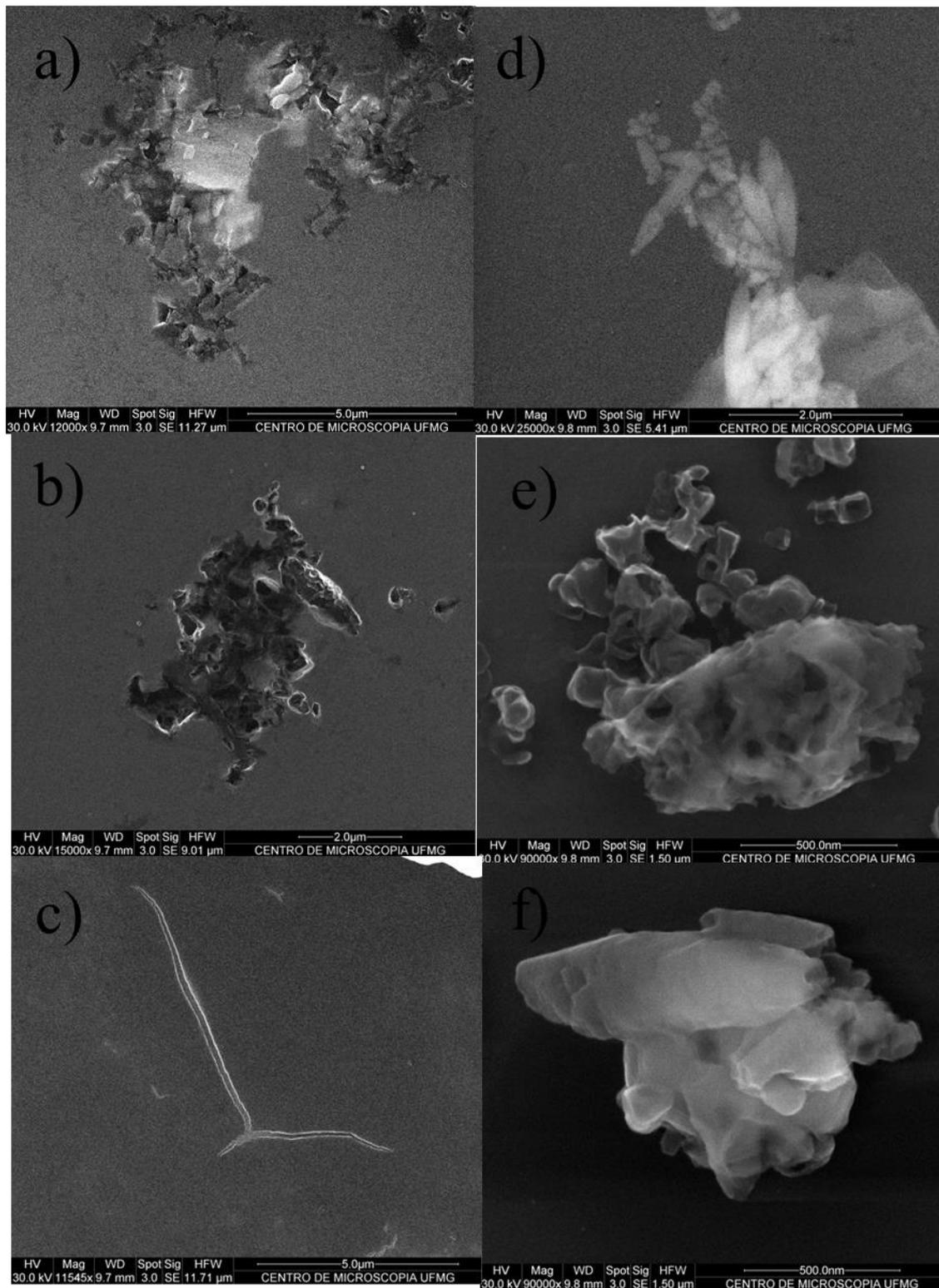


Figura 26: Imagens de MEV das amostras CCE300 à esquerda (a, b,c) e CCE600 à direita (d, e, f).Imagens com aumento de a)12000, b)15000, c)11545, d)25000, e)90000, f)90000 vezes.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do material carbonoso obtido da celulose em diferentes temperaturas permitiram uma análise mais detalhada das estruturas obtidas. Como os espectros de espalhamento Raman mostram a presença de carbono amorfo e com organização grafítica, foram também realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR).

As Figuras 27a e b mostram aglomerados formados por folhas disformes ou partículas de carbono de diferentes tamanhos. Também pode-se observar nas imagens de MET estruturas que mantêm a morfologia das microfibrilas, formadoras da celulose precursora (Figura 27c). Essa morfologia foi encontrada mais comumente na temperatura de 300°C, pois nessa temperatura a carbonização é incompleta. A Figura 27d evidencia uma folha de carbono com certo grau de ordenamento, pois pode-se observar, na imagem de alta resolução inserida na mesma figura, os planos cristalinos do material com espaçamentos entre os planos de 0,23nm atribuído ao plano grafítico hexagonal (100)<sup>118</sup>. Observa-se a coexistência de placas e/ou folhas constituídas por domínios cristalinos e amorfos.

O material carbonoso obtido da PI em temperatura de 600°C mostra a formação de fibras de carbono na escala micrométrica, em função da manutenção da forma das estruturas das microfibras de celulose (Figura 27e) e estruturas alongadas (Figura 27f). Os aglomerados disformes (Figura 27g) apresentam regiões com diferentes contrastes na imagem, em função da quantidade de material carbonoso encontrado em cada ponto da amostra. Observam-se também folhas flexíveis de carbono (Figura 27h), eventualmente contendo material de carbono em sua superfície. Imagens de METAR permitiram verificar que as folhas de carbono obtidas da PI de celulose apresentaram-se parcialmente ordenadas, com algumas contendo regiões grafíticas.

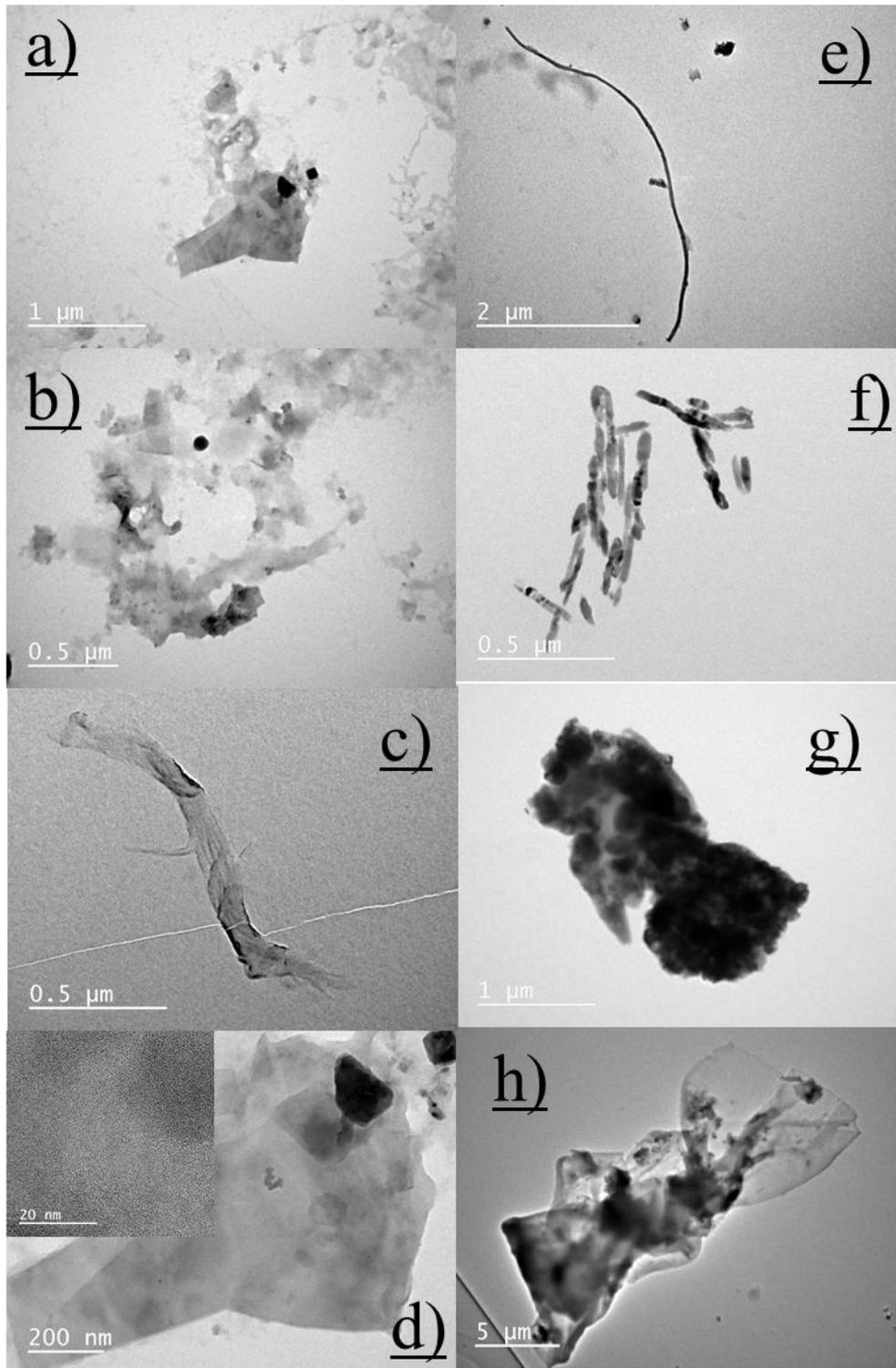


Figura 27: Imagens de MET e METAR das amostras CCE300 à esquerda (a-d) e CCE600 à direita (e-h).

Propriedades óticas

Para a investigação das propriedades óticas, as amostras obtidas por meio da PI da celulose foram dispersas em água e centrifugadas a 10.000 rpm por 15 min e o sobrenadante foi separado para investigar a ocorrência de partículas de carbono menores.

Suspensões aquosas ou suspensões preparadas com solventes orgânicos de PC apresentam fluorescência quando expostas à radiação ultravioleta. Com base nessa evidência experimental, espectros de absorção no UV-vis e espectros de fluorescência foram coletados para cada amostra e utilizados para a determinação de rendimento quântico. A Figura 28 mostra dispersões das amostras CCE300 e CCE600 preparadas utilizando etanol como solvente, e expostas à iluminação ultravioleta (365nm).

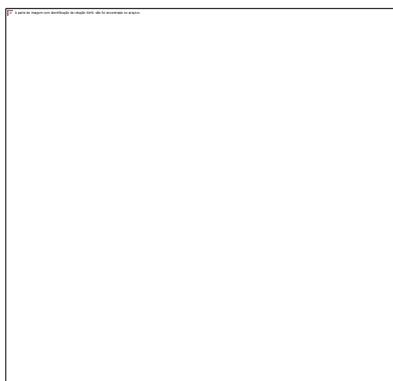


Figura 28: Imagens digitais das suspensões das amostras CCE300 e CCE600 em etanol, sob iluminação UV (365nm).

O espectro de absorção na região do UV-vis das amostras estudadas é semelhante, assim como o espectro de emissão após excitação em 340nm. As amostras apresentam absorção em torno de 200 a 250nm e 260 a 390nm, e emissão por volta de 400 a 475nm, que podem ser associadas à transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  dos grupos superficiais presentes (Figura 29).

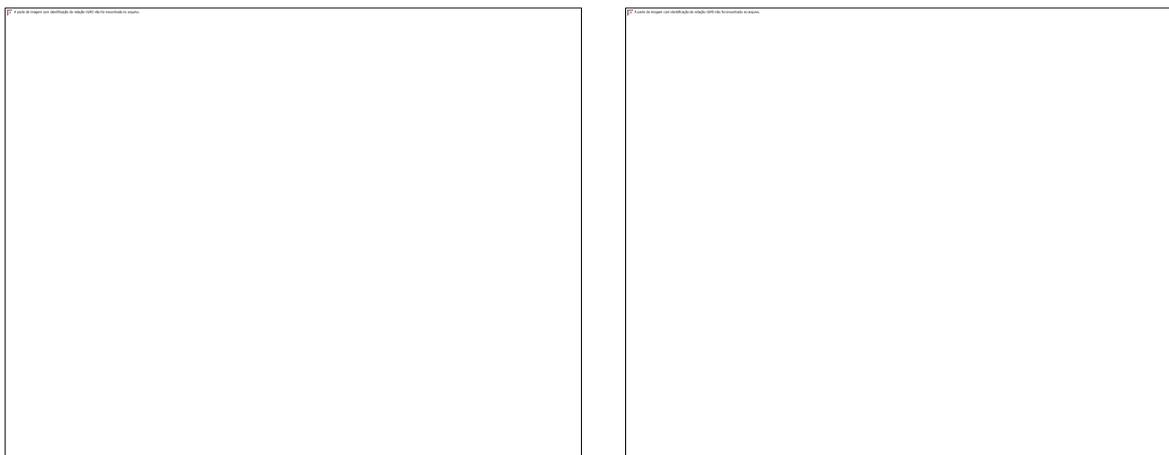


Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-vis e espectros de fluorescência obtidos a partir de excitação em  $\lambda_{exc}$  300, 310, 320 e 330 nm da amostra CCE300.

A Tabela 7 apresenta os valores de rendimento quântico das amostras calculado a partir da Equação 2. Os RQ de todas as amostras estudadas nesta tese foram determinados a partir das curvas de absorbância versus área integrada de fluorescência, como os apresentados na Figura 30 para o padrão sulfato de quinino e Figura 31 para a amostra CCE300. Os valores de inclinação da reta de cada amostra foram levados à Equação 2 para mensuração do RQ. De um modo geral, as amostras apresentam rendimento quântico entre 1,7 a 1,9%.

$$RQ = RQ_{SQ} \times \frac{m_x}{m_{SQ}} \times \frac{\eta_x^2}{\eta_{SQ}^2} \quad \text{Equação 2}$$

RQ: Rendimento quântico,  $m_x$ : coeficiente angular da amostra,  $m_{SQ}$ : coeficiente angular do SQ, sendo este  $2,56 \times 10^6$ ,  $\eta$ : índice de refração.

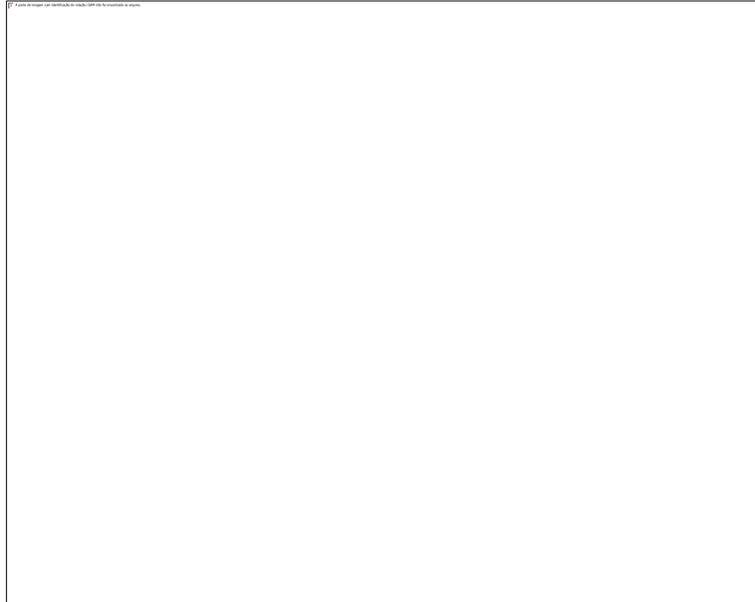


Figura 30: Regressão linear do padrão SQ.

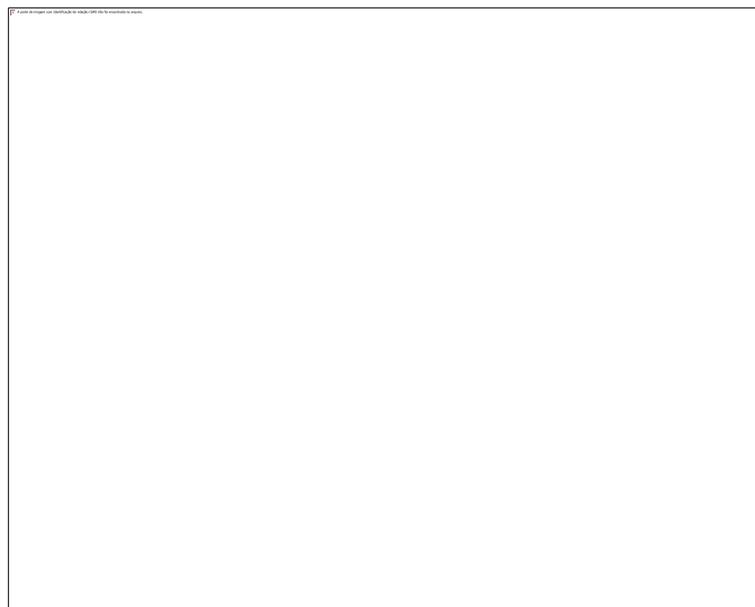


Figura 31: Regressão linear da amostra CCE300.

Tabela 7: Dados de RQ das amostras obtidas por PI da celulose.

Amostra	RQ <sub>AI</sub> (%)
CCE300	1,90
CE400	1,75
CCE500	1,81
CCE600	1.73
SQ 1ppm	54

PI das nanoestruturas, NCC.

Os NCC apresentam várias vantagens para serem utilizados como precursores da obtenção de nanoestruturas de carbono: apresentam custo relativamente baixo, teor de carbono fixo relativamente alto em muitas temperaturas de trabalho, além de apresentar a possibilidade de formação de diferentes morfologias a partir da agregação dos nanobastões de celulose, como a formação de nanopartículas esféricas, filamentos, filmes, e diferentes agregados. Esses materiais formados podem ainda ser termicamente decompostos para a obtenção de estruturas carbônicas específicas.

A Figura 32 apresenta o aspecto das amostras pirolisadas a partir do NCC. A amostra pirolisada em 300°C apresenta uma coloração marrom, indicando uma carbonização incompleta do material. As amostras preparadas em temperaturas mais altas apresentam um aspecto de material completamente carbonizado.



Figura 32: Aspecto de amostras carbonizadas obtidas a partir do NCC e do precursor.

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras são apresentados nas Figuras 33 e 34. Observa-se uma redução significativa da presença de grupos funcionais oxigenados a partir da

temperatura de 600°C de tratamento térmico. As atribuições das absorções apresentadas pelas amostras encontram-se listadas na Tabela 5 (seção 6.1.1). Observa-se em relação ao precursor NCC uma diminuição considerável da absorção característica do estiramento OH, mesmo a baixas temperaturas de tratamento térmico. Há o surgimento de novas bandas de absorção, como em aproximadamente 1700cm<sup>-1</sup> atribuída à presença de grupos carbonílicos e na faixa de 1580 a 1620cm<sup>-1</sup> atribuída à ligação C=C. A absorção em aproximadamente 1550cm<sup>-1</sup> é atribuída à presença de quinonas, em torno de 1160cm<sup>-1</sup> a compostos fenólicos e em torno de 2900cm<sup>-1</sup>, a estiramento C-H. As absorções referentes à estrutura sacarídea desaparecem a partir do espectro da amostra CNC600 e a maior parte das bandas desaparecem acima dessa temperatura devido à decomposição térmica dos grupos funcionais oxigenados.

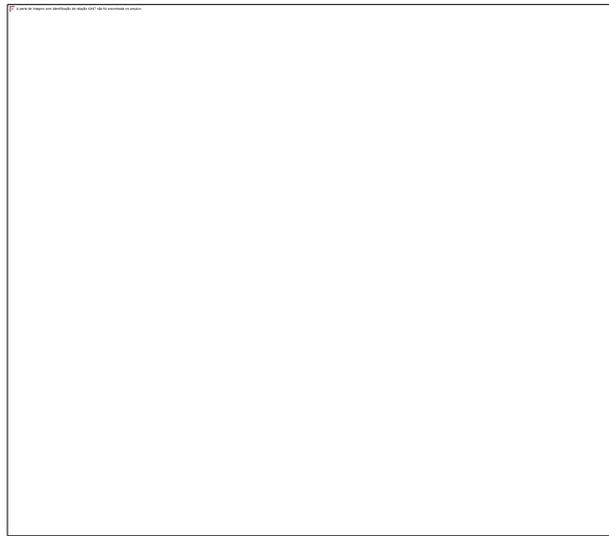


Figura 33: Espectros de FTIR das amostras CNC300, CNC400 e CNC500.

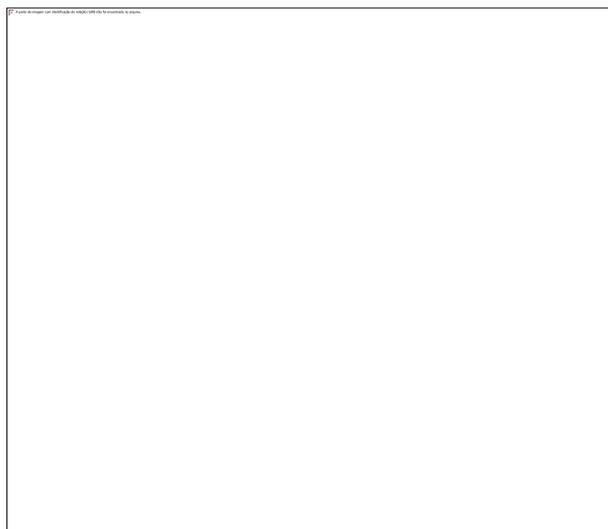


Figura 34: Espectros de FTIR das amostras CNC600, CNC800 e CNC1000.

### Titulação potenciométrica

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir da titulação potenciométrica. Para os materiais carbonosos, o grupo funcional carboxílico apresentam  $pK_a < 5$ , lactonas apresentam  $pK_a$  entre 6 a 8, e grupos fenólicos apresentam  $pK_a > 8$ . Assim, a amostra obtida em menor temperatura, CNC300, apresenta uma quantidade significativamente maior de grupos funcionais carboxílicos quando comparado às amostras obtidas a partir do tratamento térmico em altas temperaturas. A decomposição do material em temperaturas mais elevadas resulta na presença somente de lactonas e grupos fenólicos. O ponto de carga zero (PZC) entre aproximadamente 9-10 foi obtido para as amostras CNC600 e CNC900, devido à decomposição dos grupos carboxílicos.

Tabela 8: Efeito da temperatura de PI na quantidade total de grupos funcionais.

Amostras	Grupos funcionais ácidos ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )			Total ( $\text{mmol.g}^{-1}$ PZC <sup>1)</sup> )	
	$pK_a < 5$	$5 < pK_a < 8$	$pK_a > 8$		
CNC300	0,056	0,052	0,16	0,27	6,5
CNC600	-	0,062	0,032	0,094	>9
CNC900	-	0,065	0,028	0,093	>10

### Espectroscopia Raman

Na Figura 35 também são observados modos característicos, semelhante ao que ocorreu com as amostras obtidas a partir das fibras de celulose. A banda D observada localiza-se em aproximadamente  $1347\text{cm}^{-1}$  e a banda G  $1589\text{cm}^{-1}$ . O aumento da temperatura de trabalho proporciona uma extensão na dispersão de defeitos nas amostras, como pode ser observado pelos dados da razão  $I_D/I_G$  na Tabela 9.

Tabela 9: Dados de intensidade das bandas D e G e razão  $I_D/I_G$ .

Amostra	Intensidade banda D (u.a.)	Intensidade banda G (u.a.)	Razão $I_D/I_G$
CNC300	486,16	800,09	0,61
CNC400	277,51	403,82	0,68
CNC500	735,68	1027,27	0,71
CNC600	192,53	254,03	0,75
CNC700	146,77	156,53	0,93
CNC800	91,16	96,30	0,94
CNC900	77,16	77,79	0,99
CNC1000	22,73	20,70	1,10

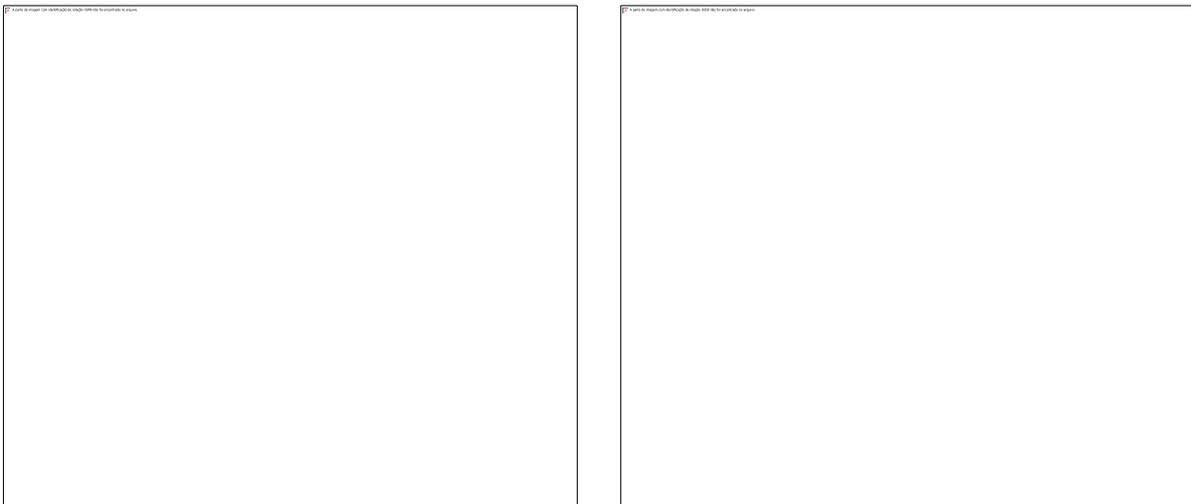


Figura 35: Espectros de espalhamento Raman das amostras carbonizadas a partir do NCC,  $\lambda = 633\text{ nm}$ .

## Difração de raios X (DRX)

Observa-se que com a degradação térmica por PI dos NCC, primeiramente as nanopartículas de celulose têm sua estrutura cristalina desconstruída já na temperatura de 300°C, o que ocorre mais acentuadamente até a temperatura de 600°C (Figura 36). Nota-se que os perfis dos difratogramas apresentam padrões semelhantes, característicos de baixa cristalinidade. Por esta razão, o difratograma de três amostras (temperatura de carbonização inicial, intermediária e final) são comparados ao precursor. A banda amorfa que aparece nos difratogramas das amostras carbonizadas pode ser atribuída a bandas difusas correspondendo a uma mistura das posições dos planos grafíticos (002), (100) e (110). Isto sugere que estes materiais são formados de pequenos planos localmente semelhantes ao grafite em estrutura, os quais são empacotados em grupos paralelos mas não mutuamente orientados<sup>143</sup>. O deslocamento observado na região do difratograma entre  $2\theta = 20-25^\circ$  pode ser um indício de alteração na distância interplanar  $d_{002}$  entre planos aromáticos, ocorrendo um distanciamento entre os planos nos microcristalitos do tipo grafite<sup>143</sup>.

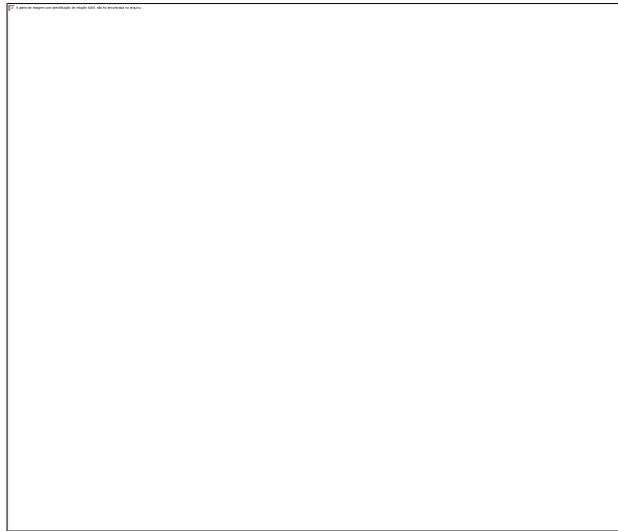


Figura 36: Difratograma das amostras carbonizadas a partir do NCC,  $\lambda=0,154$  nm.

## Termogravimetria (TGA)

Assim como observado para as amostras obtidas a partir da celulose, as amostras apresentam maior estabilidade térmica, à medida que aumenta-se a temperatura de tratamento térmico, e também um maior teor de carbono fixo. O teor de carbono fixo das amostras

preparadas a partir de NCC em baixas temperaturas (300 e 400°C) é maior do que as pirolisadas a partir da celulose, quando comparadas as amostras processadas à mesma temperatura. O início da degradação das amostras acontece em temperaturas superiores, com o aumento da temperatura de preparação da amostra, e um aspecto geral é apresentado nas Figuras 37. A quantidade de carbono fixo aumenta com a temperatura da PI pois a quantidade de grupos oxigenados diminui, elevando o teor de carbono das amostras. A quantidade de carbono fixo à 700°C para a amostra CNC300 é de 55% enquanto que para CNC1000 esse valor é em torno de 82%.

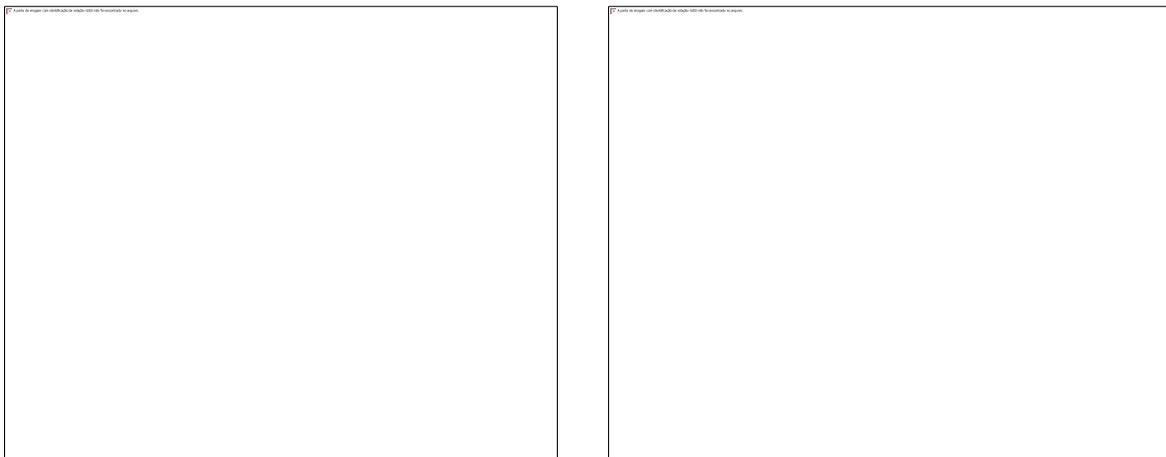


Figura 37: Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras pirolisadas a partir do NCC.

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas após o tratamento térmico dos NCC indicam a presença de diferentes estruturas de carbono, como partículas, fibras e folhas. Mesmo sendo obtidas em diferentes temperaturas, as amostras apresentam morfologias semelhantes. Observações das imagens sugerem que as estruturas com morfologia fibrilar são compostas de fragmentos fundidos de NCC. Esses fragmentos consistiam primeiramente em estruturas com formato de bastões entre 100-300nm de comprimento. Folhas largas (1-3 $\mu$ m) com poucos nanômetros de espessura, com superfície bastante regulares foram observados. Na Figura 38f, que mostra em detalhes a imagem 38e, observa-se que as folhas são formadas por filmes finos de carbono. As imagens da amostra obtida a 1000°C indicam a presença de partículas isoladas com formato de bastões, com aproximadamente 100-200nm (Figura 38g), folhas (Figura 38h) e agregados com formato esférico (30-50nm, Figura 38i).

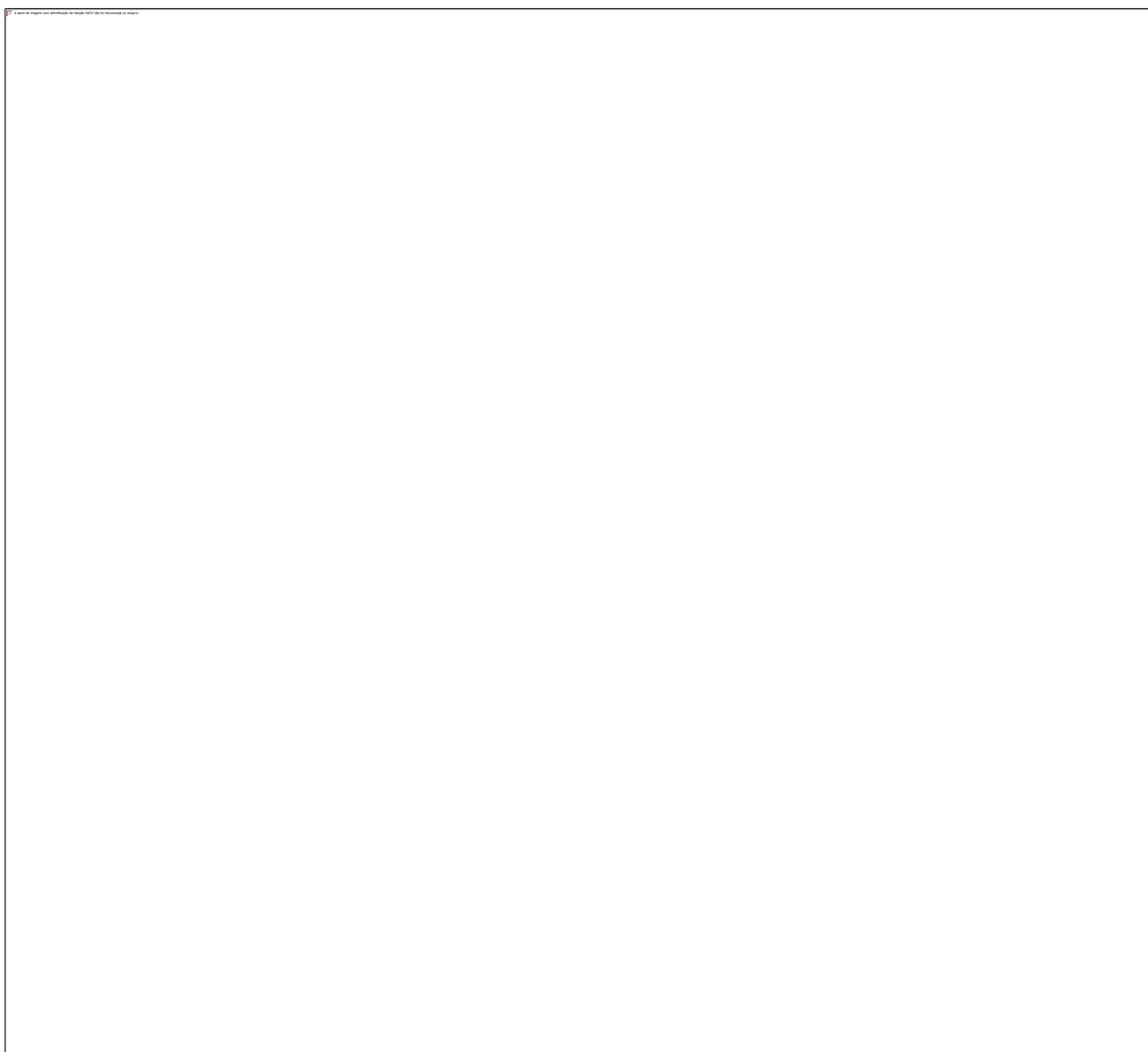


Figura 38: Imagens de MEV das nanoestruturas de carbono obtidas a 300 (a, b, c), 600 (c, d, e) e 1000°C (g, h, i). Em (f) observado a alta magnificação de (e).

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), aliada à microscopia eletrônica de alta resolução permite uma análise mais detalhada das estruturas formadas principalmente no que diz respeito à classificação do material carbonoso e a presença de material amorfo ou com organização grafítica. Além de um estudo mais detalhado das estruturas mostradas nas imagens de MEV descritas anteriormente, as imagens de MET

também identificaram a presença de estruturas de carbono com tamanhos menores do que 5nm. Essas estruturas serão descritas mais detalhadamente por meio da técnica de METAR.

A Figura 39 fornece mais informações sobre estas nanoestruturas de carbono semelhantes a bastões de 50-150nm (Figuras 39a e b) e folhas (Figura 39c). As imagens de partículas semelhantes a bastões permitiram a observação de planos grafíticos (Figura 39b), indicando que estas partículas foram formadas por estruturas cristalinas no seu interior com um espaçamento de aproximadamente 0,33nm, que é típico do plano grafítico 002, e carbono amorfo exterior, com uma espessura de aproximadamente 5nm (Fig. 39b). Além disso, semelhante ao detectado nas imagens de MEV, observou-se uma grande quantidade de folhas semelhantes a grafenos (Fig. 39c e f). Para as amostras obtidas a 1000 °C foram observadas estruturas tipo bastões com carbono grafítico altamente ordenado (0,33nm), bem como nanoestruturas esféricas, de 50-150nm, com uma camada externa composta de carbono amorfo, na forma de agregados (Fig. 39g, h).



Figura 39: Imagens de MET e METAR das nanoestruturas de carbono obtidas a 300 (a, b, c), 600 (d, e, f) e 1000°C (g, h, i). As imagens b, e, g são de alta resolução.

Embora o exato mecanismo de formação de todas as estruturas de carbono observadas nas imagens ainda necessite de maiores investigações, pode-se sugerir que os NCC possuem uma tendência de se agregarem durante a carbonização, devido à interação intermolecular dos grupos superficiais dessas estruturas (ligações de hidrogênio). A decomposição térmica dos NCC pode promover uma aglutinação das nanopartículas, formando estruturas carbonizadas mais complexas (Figura 40). As estruturas fibrilares podem ser formadas pela decomposição térmica de filamentos agregados, e a formação de folhas pode ser justificada pela decomposição térmica de filmes de NCC. Este comportamento diante da decomposição térmica é único dos NCC, visto que a PI de fibras de celulose

resultam principalmente na produção de material amorfo, e em alguns casos estruturas esféricas com dimensões entre 2-5 $\mu\text{m}$ .

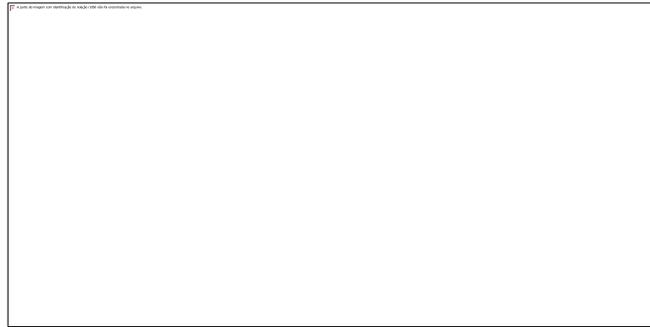


Figura 40: Esquema ilustrando as diferentes possibilidades de agregações de NCC e possíveis estruturas carbonizadas formadas após PI.

É interessante notar que as partículas de carbono obtidas podem ser bem dispersas em água devido à elevada concentração de grupos de superficiais oxigenados. Para isolar as partículas pequenas obtidas a partir dos materiais pirolisados, as amostras foram dispersas em água ou outros solventes orgânicos e centrifugadas a 10.000 rpm durante 20 min, obtendo-se dessa forma uma suspensão estável do sobrenadante. Após a centrifugação, as análises MET e METAR indicaram a presença de partículas com formato esférico de 4-8 nm (Figura 41). A distribuição de tamanho observada para as amostras obtidas em diferentes temperaturas foi semelhante. Os PC exibiram distâncias interplanares de 0,32 e 0,25 nm (Fig. 41b), que são associadas ao espaçamento dos planos (002) e (100) de grafite<sup>144; 145</sup>. Este resultado indica que os PC exibiram uma estrutura grafítica.

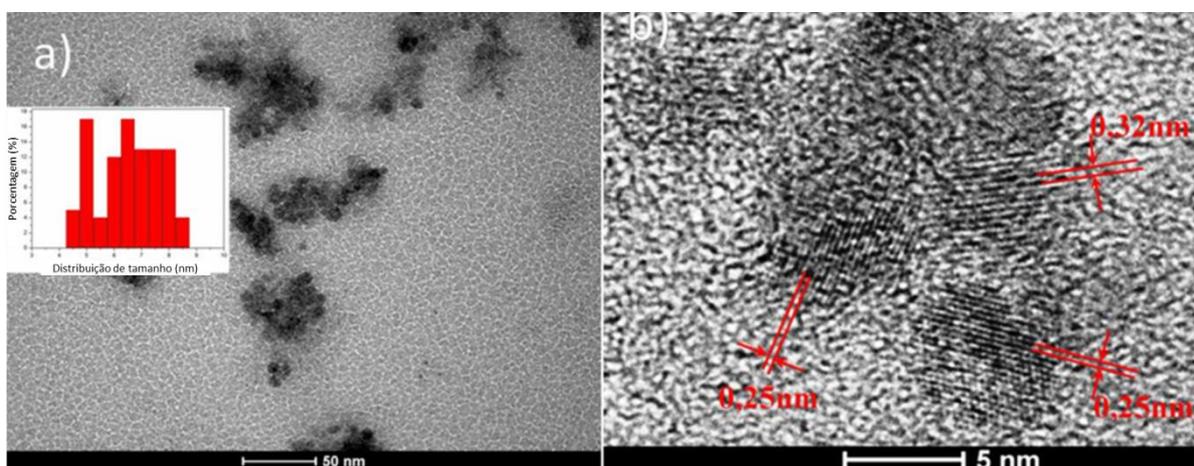


Figura 41: Imagens de MET (a) e METAR (b) da amostra pirolisada a 600°C. O gráfico (a) mostra a distribuição de tamanho das partículas.

## Propriedades óticas

Para investigar as propriedades óticas dos PC preparados e avaliar os efeitos das diferentes temperaturas de PI nas suas propriedades, medidas de absorção de UV-vis e fotoluminescência foram levadas a cabo.

A Figura 42 mostra absorção na região do UV-vis típica de PC, e espectros de fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra CNC300 dispersa em água. O espectro de absorção apresenta um sinal em 265nm associado à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos domínios aromáticos contendo ligações C=C e a transições  $n \rightarrow \pi^*$  da ligação C=O<sup>146</sup>. A fotografia da Figura 42a foi obtida submetendo uma suspensão da amostra CNC300 em etanol à luz de UV (365 nm). Foi possível obter suspensões estáveis de PC, com emissão na região do azul quando iluminadas com lâmpada UV. Sob diferentes comprimentos de onda de excitação, os PC exibiram uma emissão de fluorescência cobrindo a região de luz visível do azul até o verde, devido às suas emissões serem altamente dependentes da energia de excitação. A posição do pico de emissão mudou linearmente à medida que a excitação aumentou. A Figura 42b mostra os espectros de fluorescência da amostra CNC300 obtidos com diferentes comprimentos de onda de excitação. Os PC emitem na região azul do espectro quando excitados de 320 a 360nm, pelo fato da fluorescência variar de 415 até próximo de 450nm.

O rendimento quântico das amostras foi determinado em relação ao padrão SQ, conforme descrito anteriormente, e os valores estão discriminados na Tabela 10. De um modo geral, as amostras apresentam rendimento quântico entre 0,8 a 1,64%.

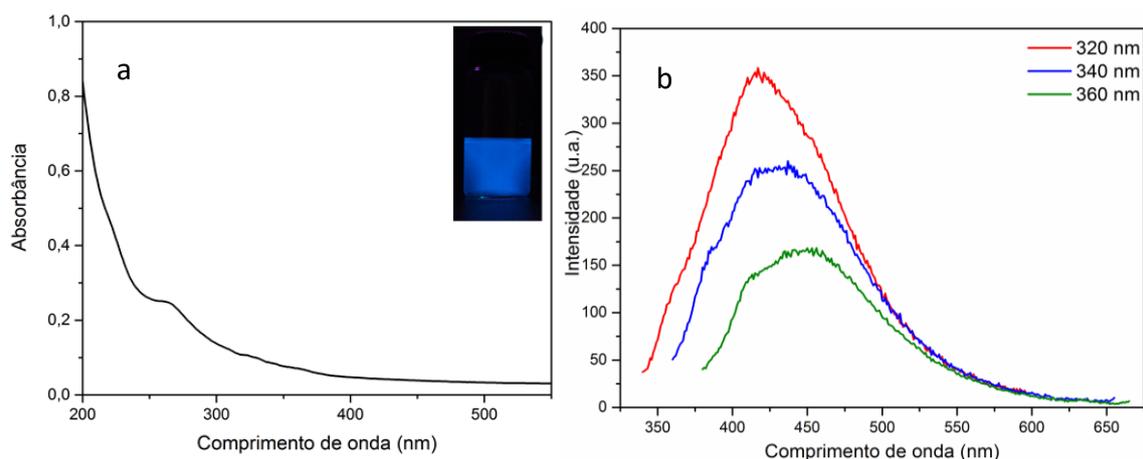


Figura 42: Espectro de absorção na região do ultravioleta (a) e fluorescência (b) da amostra CNC300.

Tabela 10: Dados de RQ das amostras obtidas por PI do NCC.

Amostra	RQ <sub>AI</sub> (%)
CNC300	0,85
CNC400	0,94
CNC500	0,84
CNC600	1,67
CNC700	0,87
CNC800	1,31
CNC900	1,30
CNC1000	0,90
SQ 1ppm	54

Embora o mecanismo de formação dos PCa partir dos NCC seja desconhecido, as suas dimensões (4-8nm) são muito menores do que o tamanho dos NCC (em torno de 140nm de comprimento e 5nm de diâmetro, Fig. 13). Portanto, esses PC são principalmente formados durante a decomposição térmica dos NCC, devido à fragmentação da estrutura da celulose em porções menores que carbonizam. Além disso, durante a decomposição térmica, há a formação de produtos gasosos e líquidos que podem reagir e/ou polimerizar para produzir as partículas de PC.

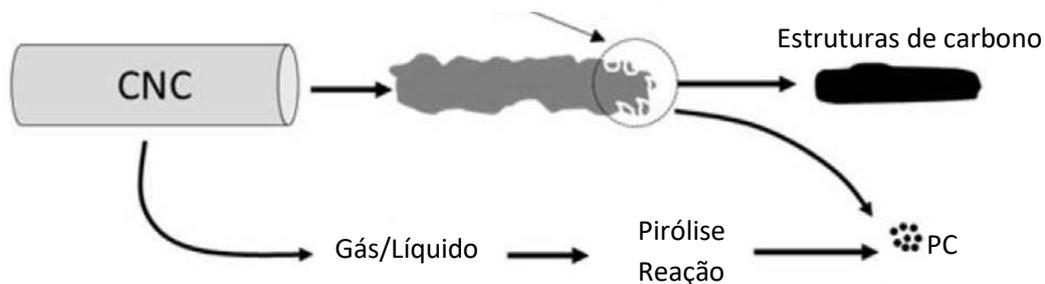


Figura 43: Representação esquemática Do mecanismo proposto para o processo de PI dos NCC para obtenção de PC.

Nós acreditamos que o mecanismo de formação dos PC a partir dos NCC seja semelhante ao da formação dos mesmos a partir da celulose (sessão 6.1). O mecanismo de despolimerização de celulose envolve a formação de levoglucosano<sup>147</sup>. A LGA também sofre desidratação para formar diferentes açúcares. Os açúcares também reagem ainda mais para formar várias outras moléculas, tais como compostos de tipo furfural, cetonas, ácidos e aldeídos. A formação de pontos de carbono a partir de suco de banana, que contém carboidratos, tais como frutose e glucose, foi descrita como uma nucleação de agregados aromáticos após um ponto de concentração crítico para estas porções aromáticas<sup>148</sup>. Estes agregados aromáticos foram formados após condensação ou polimerização das diferentes moléculas formadas pela carbonização hidrotérmica dos hidratos de carbono. De um modo semelhante, podem ser formadas diferentes espécies após a despolimerização de celulose e submetendo-se à condensação ou polimerização para formar pontos de carbono. Estudos detalhados são necessários para compreender completamente o mecanismo de formação de PC a partir dos NCC.



A desidratação e decomposição dos precursores celulósicos leva à formação de furfural e seus derivados solúveis, ácidos orgânicos (acético, fórmico, propiônico, levunílico), aldeídos e fenóis. O íon hidrônio é formado no meio aquoso, e exerce catálise sobre as reações subsequentes de desidratação e decomposição. A aromatização e formação de clusters (aglomerados) aromáticos ocorrem via condensação aldólica e cicloadição. Quando a concentração de aglomerados aromáticos atinge um ponto crítico e o meio reacional fica supersaturado, ocorre a nucleação e formação dos PC.

As propriedades químicas de materiais carbonosos produzidos a partir da CH de carboidratos (glicose, xilose, maltose, sacarose, amilopectina, amido) e derivados (hidroximetilfurfural - HMF) e furfural) foram recentemente revisada por Titirici e Antonietti (2010). O tratamento térmico de hexoses em 180°C, não importa qual a sua complexidade, produz hidroximetilfurfural, que finalmente se condensa a um material carbonoso de composição química e estrutural semelhante em todos os produtos de partida<sup>3</sup>.

#### Carbonização hidrotérmica das nanoestruturas, NCC

As análises apresentadas referem-se a porção do sobrenadante das amostras, para separação da fração formada por partículas menores, visto que essas consistiram em parte considerável do material obtido, e pelo fato da meta principal deste trabalho ser a produção de pontos de carbono. A seguir, será dada maior ênfase na caracterização das amostras CCH1 e CCH4 por terem apresentado espectros de fluorescência com um máximo de emissão mais pronunciado, indicando uma homogeneidade na distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas.

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As absorções apresentadas pelas amostras são atribuídas à presença de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície, devido à aplicação de temperaturas baixas no processo de carbonização. O espectro de FTIR do precursor NCC e da amostra CCH1 são muito parecidos. Observa-se que a amostra CCH1 apresenta absorções características da estrutura sacarídea, na faixa de 1200 a 920 $\text{cm}^{-1}$ .

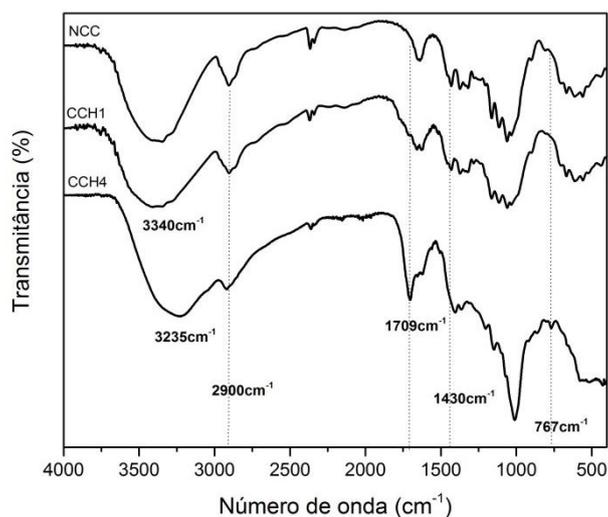


Figura 45: Espectro de FTIR das amostras CCH1, CCH4 e precursor NCC.

Observam-se estiramentos característicos de hidroxila na região compreendida entre  $3340\text{cm}^{-1}$  para as amostras CCH1 e NCC, a amostra CCH4 apresenta um deslocamento desse estiramento, sendo este em  $3235\text{cm}^{-1}$ . Observa-se o aumento no tempo de processamento promove uma alteração no ambiente químico desta amostra, enquanto as amostras NCC e CCH1 são estruturalmente semelhantes. Observam-se ainda estiramento C-H na região de  $2900\text{cm}^{-1}$ , e estiramentos referentes à ligação C-O-C na faixa de  $1000$  a  $1200\text{cm}^{-1}$  e C-O de álcoois em  $1410$  (CCH4) ou  $1430\text{cm}^{-1}$  (CCH1 e NCC). As absorções em  $1640$  ou  $1645\text{cm}^{-1}$  são associadas a estiramento da ligação C=C e absorções próximo a  $1709\text{cm}^{-1}$  ao estiramento da ligação C=O, presente somente na amostra CCH4. Vários grupos funcionais podem ser responsáveis por essa banda de absorção, como cetonas ou quinonas. As amostras preparadas por meio da PI nas temperaturas medianas (entre  $300$  a  $600^\circ\text{C}$ ) também apresentam absorções próximas a  $1700\text{cm}^{-1}$ . O aumento da temperatura de tratamento ou o aumento do tempo de processamento na CH promovem o surgimento de grupos funcionais que apresentam carbonila (quinonas, lactonas ou ácidos carboxílicos). A Tabela 11 apresenta especificações das principais bandas de absorções em materiais carbonosos, observadas nas amostras CCH1 e CCH4. A absorção em  $767\text{cm}^{-1}$  observada somente na amostra CCH4 é atribuída a deformação angular em anel aromático ou deformação C-H fora do plano em furanos<sup>149</sup>.

Tabela 11: Faixa de classificação das absorções apresentadas pelas amostras CCH1 e CCH4.

Grupo funcional	Atribuições (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ O-H	Em torno de 3200 a 3400
$\nu$ C-H	2900
C=O	1709
C=C	1645
CH <sub>2</sub>	1410 (CCH4) e 1430 (CCH1)
$\nu$ C-O	1000 a 1200
$\sigma$ C-H fora do plano em furanos	767
Deformação angular em aromáticos	

De uma maneira geral, observa-se que a carbonização dos NCC não foi completa pela persistência na presença de vários grupos funcionais característicos do material precursor (celulose). A temperatura e o tempo de reação foram utilizadas no limite do equipamento, não permitindo uma carbonização mais completa do material. No entanto, pode-se observar uma carbonização considerável nesse material claramente pelos dados de CHN, os dados de microscopia e características óticas do material, como serão mostrados a seguir.

#### Difração de raios X (DRX)

A Figura 46 apresenta os difratogramas das amostras CCH1 e CCH4, juntamente com o difratograma do precursor NCC para comparação. Observa-se pelos difratogramas que as amostras retêm parte da estrutura cristalina do precursor, principalmente os PC obtidos pelo método que utilizou menor tempo para a preparação (CCH1). Assim, o difratograma de CCH1 mostra os picos de difração provenientes da estrutura cristalina dos NCC ( $2\theta=14,5^\circ$  e  $22^\circ$ ), correspondentes aos planos (10-1) e (002) respectivamente, além do sinal próximo de  $2\theta = 34^\circ$ , correspondente ao plano (040) da celulose<sup>132</sup>. O difratograma da amostra que foi preparada em tempo de carbonização de 160 minutos (CCH4) mostra igualmente os picos de difração provenientes da estrutura cristalina dos NCC, mas com menor intensidade do que a observada no precursor e na amostra CCH1. Além disso, outros picos são observados

possivelmente provenientes de rearranjos estruturais que ocorrem durante a carbonização da celulose.

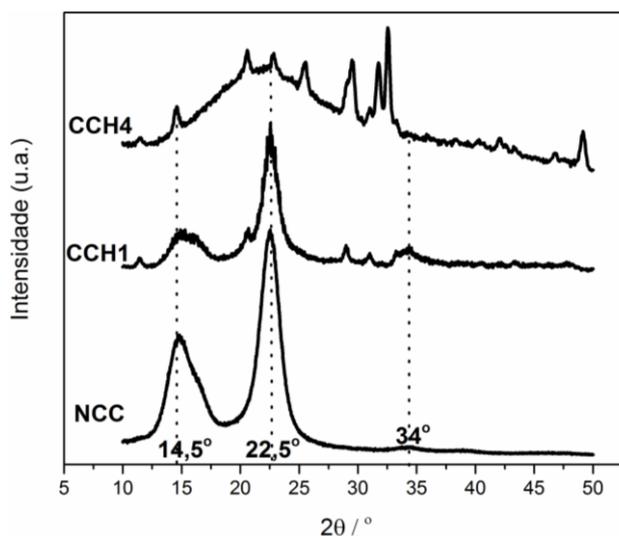


Figura 46: Difratograma do precursor NCC e das amostras carbonizadas CCH1 e CCH4,  $\lambda=0,154$  nm.

#### Análise elementar (CHN)

Os dados da análise elementar sugerem que as amostras preparadas por CH apresentam alto teor de oxigênio. Isso é associado aos grupos funcionais oxigenados observados nos espectros de FTIR. As amostras são altamente hidrofílicas devido ao alto grau de funcionalização. Essa característica peculiar nesse material pode oferecer várias vantagens devido ao fato do mesmo ser altamente solúvel em água. Em muitas aplicações dos PC, como no caso da obtenção de bioimagens, é desejável obter-se um material altamente solúvel em meio biológico.

Tabela 12: Dados de composição elementar das amostras CCH1 e CCH4.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
NCC	42,19	5,58	0,00	51,95
CCH1	40,98	5,57	0,56	52,89
CCH4	39,83	5,82	1,02	53,33

## Termogravimetria (TGA)

Os perfis de degradação térmica das amostras CCH1 e CCH4 podem ser verificados na Figura 47. As amostras apresentam inicialmente perda de massa associada à água de hidratação. Enquanto o perfil de degradação térmica da amostra CCH1 é similar ao precursor NCC, o perfil de degradação da amostra CCH4 difere muito de ambos. O tempo de processamento da amostra CCH4 foi suficiente para promover uma degradação mais completa da estrutura celulósica do precursor, de modo que não é observado o perfil característico de celulose remanescente no material. Isso confirma o resultado obtido por difração de raios X. O perfil de degradação da amostra CCH1 mostra que esta é influenciada pelo perfil de degradação do precursor celulósico, enquanto que a amostra CCH4 apresenta maior resistência térmica.

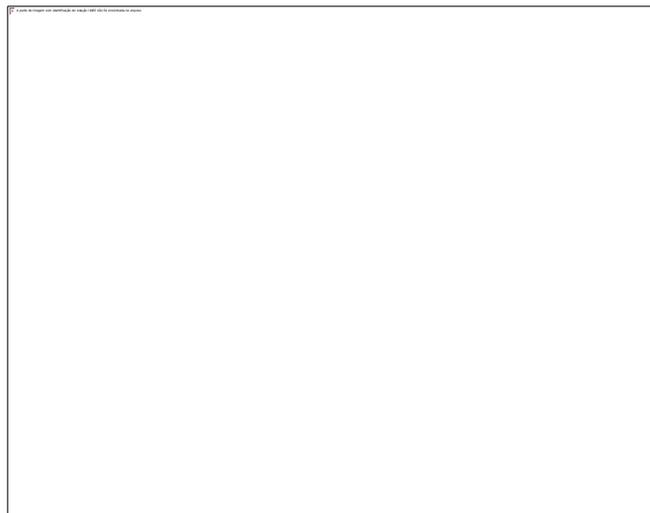


Figura 47: Comparação entre curvas termogravimétricas (TGA) do precursor NCC e amostras CCH1 e CCH4.

Pode-se observar a ocorrência de dois eventos principais de perda de massa no termograma da amostra CCH1 (Figura S1, Anexos). O início da degradação desta amostra é em aproximadamente  $270^{\circ}\text{C}$ , seguido de um evento de perda máxima de massa em aproximadamente  $314^{\circ}\text{C}$ , um desprendimento de massa na faixa de  $460$  a  $510^{\circ}\text{C}$ , e outra ocorrência de perda máxima de massa em aproximadamente  $683^{\circ}\text{C}$  (Figura 48). Esses eventos podem ser associados a degradação da celulose remanescente inicialmente sem quebra de ligações, seguido da degradação das macromoléculas de celulose, que pode ocorrer na faixa

de 260 a 470°C. Eventos térmicos em temperaturas maiores podem ser associados a degradação de lignina ainda presente no material. Guiotoku e colaboradores (2014) encontraram eventos térmicos semelhantes em microesferas produzidas via CH a partir de celulose<sup>114</sup>. A amostra CCH4 apresenta um perfil de perda de massa contínuo, e apresenta início da degradação em baixa temperatura (Figura S2, Anexos). Observa-se a liberação de um fragmento a alta temperatura nas duas amostras, entre 683 a 686°C. Podemos inferir que trata-se de um fragmento equivalente para as duas amostras, resultante da liberação de produtos degradados formados durante o processo térmico.

As amostras preparadas por meio da CH apresentam estabilidade térmica bem distintas. A amostra CCH1 é composta por material que apresenta um baixo teor de carbono fixo a 700°C (9%), assim como o precursor NCC (10,3%).

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)

Como as estruturas de carbono obtidas nessa parte do trabalho são majoritariamente formadas por material nanoestruturado, com maior incidência de pontos de carbono, o material foi centrifugado após carbonização hidrotérmica e o sobrenadante foi analisado por microscopia de transmissão, para a adequada caracterização dos pontos de carbono.

A Figura 48 mostra as imagens de MET e METAR para os pontos de carbono obtidos, em diferentes magnificações. As imagens mostram a obtenção de nanopartículas esféricas, que apresentam distribuição de tamanho entre 1,70 a 4,64nm, com a maior parte das nanopartículas com diâmetro de aproximadamente 2nm, conforme indicado no histograma da Figura 51. Esses dados foram obtidos a partir de uma média de diâmetro de 92 nanopartículas.

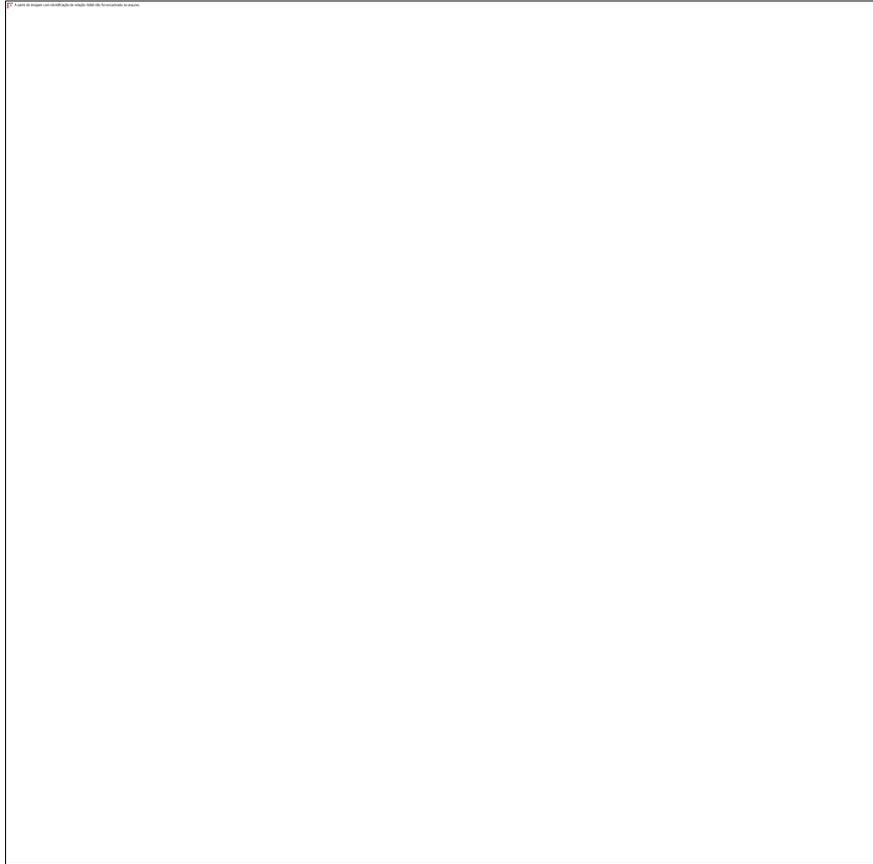


Figura 48 Imagens de microscopia de transmissão dos PC da amostra CCH4 com diferentes magnificações. A imagem (d) mostra a microscopia de alta resolução para um PC.

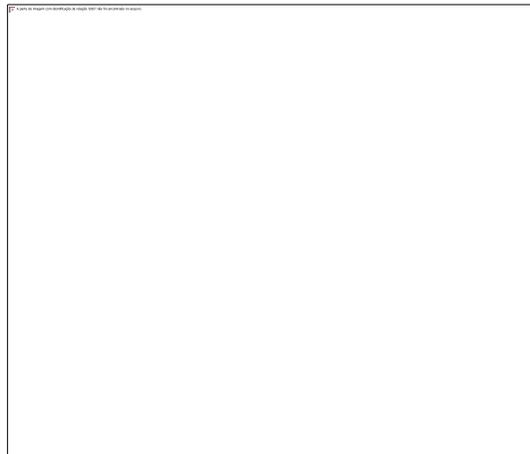


Figura 49: Distribuição de tamanho da amostra CCH4.

A imagem de alta magnificação mostra espaçamento lamelar de 0,21nm, característico de carbono grafítico, correspondente ao plano hexagonal (100).

Propriedades óticas

As amostras em solução aquosa são amarelas e transparentes, porém quando observadas sob iluminação UV (365nm), apresentam fluorescência no verde (Figura 50).



Figura 50: Dispersões aquosas das amostras CCH2, CCH3 e CCH4. Acima, sob iluminação natural e abaixo, expostas a radiação ultravioleta (365nm).

Os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras mostram absorções na faixa de 200 a 400nm, com máximos em aproximadamente 222, 273 e 344nm (Figura 51). A Tabela 13 apresenta um resumo de atribuições das transições eletrônicas nos grupos funcionais presentes, que podem ser responsáveis pelas absorções observadas. Os grupos funcionais oxigenados são os principais responsáveis pelas absorções em todas as amostras.

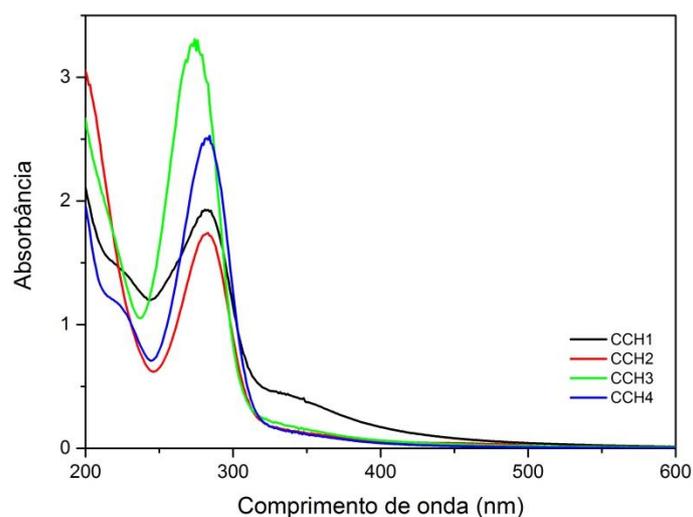


Figura 51: Espectros de absorção no UV-vis das amostras carbonizadas a partir de NCC.

Tabela 13: Atribuições de transições eletrônicas responsáveis pelas absorções no UV-vis.

Grupo funcional	Região espectral de absorção (nm)	Atribuições das transições
R <sub>2</sub> CO	280	n → π*
R-CHO	290	n → π*
RCOOH	205	n → π*
C=C	217 a 245	π → π*

A fluorescência das amostras foi investigada em uma série de comprimentos de onda de excitação (Figuras 54 a 57). As amostras sintetizadas em temperatura mais alta (CCH1) ou em um maior tempo de síntese (CCH4) apresentam curvas de fluorescência que indicam uma maior homogeneidade no tamanho das nanopartículas preparadas. A aparência de um único pico de emissão indica a presença de população de nanopartículas com distribuição de tamanho mais homogêneo para as amostras CCH1 e CCH4. As amostras CCH2 e CCH3 aparentam polidispersão do tamanho de partículas, os dois picos de emissão podem ser associados a diferentes populações de nanopartículas.

É observado uma dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão. Observa-se um deslocamento nos máximos de emissão, com a variação dos comprimentos de onda de excitação. Este deslocamento, chamado de deslocamento de Stokes, pode ser associado ao efeito de defeitos de superfície, ou ao efeito do tamanho das nanopartículas<sup>150</sup>. O aumento ou diminuição no tamanho das partículas varia o *gap* de energia e a densidade de sítios sp<sup>2</sup> disponíveis para participar dos fenômenos óticos<sup>77</sup>.

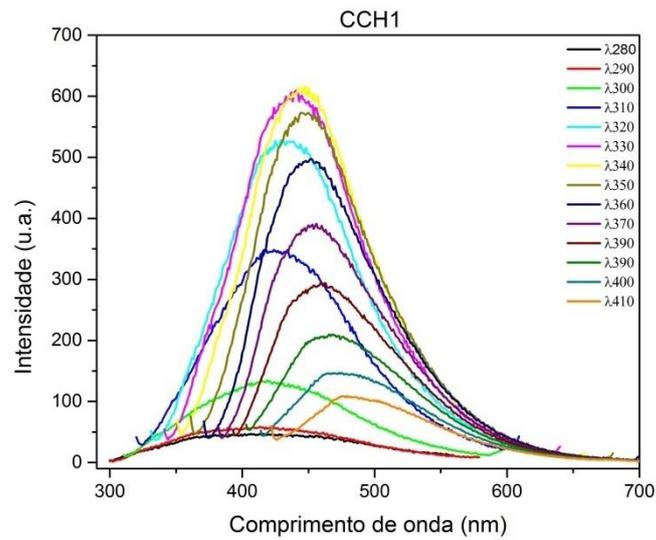


Figura 52: Espectros de fluorescência da amostra CCH1 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm).

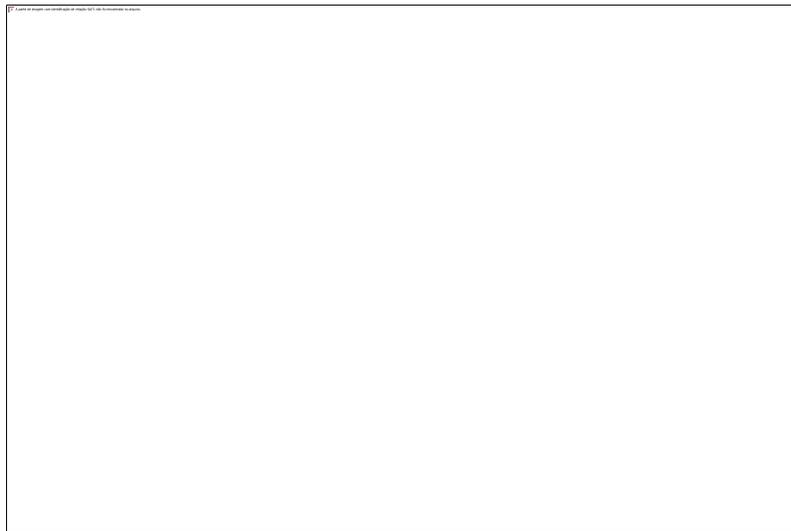


Figura 53: Espectros de fluorescência da amostra CCH2 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm).

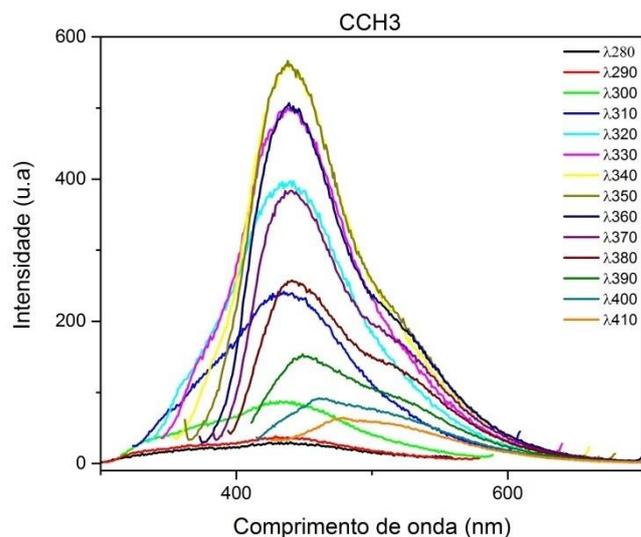


Figura 54: Espectros de fluorescência da amostra CCH3 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm).

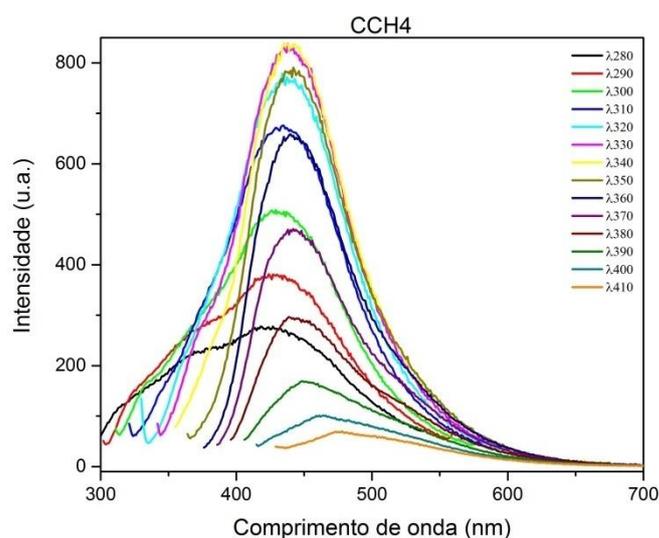


Figura 55: Espectros de fluorescência da amostra CCH4 obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 280 a 410 nm (incremento de 10nm).

As dispersões precisaram ser diluídas para verificação do rendimento quântico. Observa-se que as amostras são bastante coloridas sob iluminação natural (Figuras 52). A utilização de soluções concentradas pode provocar desvios conhecidos como efeito de filtro (*inner-filter effect*). A amostra apresenta absorção de luz nos comprimentos de onda de excitação e emissão, um grupo superficial da superfície absorve a energia emitida por outro<sup>151</sup>. Outro efeito que pode prejudicar a mensuração é o *quenching*, um processo no qual a dissipação da energia de excitação ocorre por outras formas, diferentes da emissão de luz,

como por exemplo, a interação entre as moléculas<sup>151</sup>. De um modo geral, a diminuição desses efeitos é realizada na prática em laboratório através de diluições a níveis aceitáveis. Algumas sugestões são verificadas na literatura, como absorvância abaixo de  $11,5\text{m}^{-1}$ , ( $a = 0,05$ ), ou manter as absorções do padrão e amostras na faixa de 0,1 a 0,01. Todavia, modelos matemáticos podem ser aplicados<sup>83</sup>.

Os valores de RQ das amostras e os parâmetros utilizados na mensuração dos mesmos encontram-se na Tabela 14. De um modo geral, as amostras apresentam RQ entre 0,66 a 0,88%, sem aplicação de métodos de modificação das propriedades óticas. Valores de RQ reportados na literatura para PC variam desde 0,8<sup>70</sup> a 26%<sup>77</sup>.

Tabela 14: Dados de RQ das amostras preparadas por CH do NCC.

Amostra	RQ <sub>AI</sub> (%)
CCH1	0,88
CCH2	0,66
CCH3	0,83
CCH4	0,70
SQ 1ppm	54

#### Carbonização hidrotérmica da celulose

A seguir, como comparativo ao método de obtenção de PC a partir da nanocelulose, são apresentados os resultados de caracterizações do material carbonoso obtido por meio da CH de fibras de celulose após passarem pelo processo de branqueamento em laboratório.

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura mostra os espectros de FTIR da celulose em comparação com as amostras HCE80 e HCE120, obtidas via carbonização hidrotérmica. Observa-se que após 80 minutos de processamento na temperatura de trabalho (amostra HCE80) já é possível verificar que a estrutura sacarídica do precursor foi desconstruída. Isso é evidenciado pela comparação das absorções na faixa entre  $1200$  a  $920\text{cm}^{-1}$ . Estiramentos referentes à ligação C-H sofrem

deslocamento para comprimentos de onda mais altos nas amostras carbonizadas, apresentando-se em torno de  $2930\text{cm}^{-1}$ . Bandas largas de absorção são observadas na região de estiramento de ligação O-H em torno de aproximadamente  $3400\text{cm}^{-1}$ . As absorções em torno de  $1620\text{cm}^{-1}$  são associadas a estiramento da ligação C=C e absorções próximo a  $1715\text{cm}^{-1}$  ao estiramento da ligação C=O, não existente no precursor. A pequena banda de absorção em  $1500\text{cm}^{-1}$  que aparece nas amostras carbonizadas é associada à deformação da ligação C-H em grupos aromáticos.

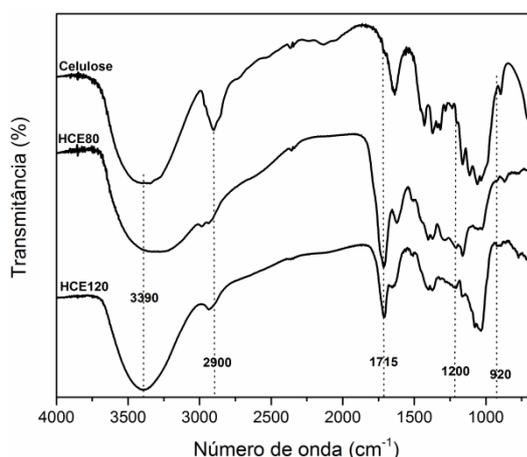


Figura 56: Espectros de FTIR das amostras HCE80, HCE120 e do precursor, celulose.

#### Análise elementar (CHN)

Os dados da análise elementar mostram que houve um aumento na quantidade de carbono nas amostras carbonizadas, em comparação ao precursor. Como consequência, as amostras carbonizadas apresentam uma menor quantidade de oxigênio em relação à celulose, como reflexo da diminuição na quantidade de grupos funcionais no material parcialmente carbonizado.

Tabela 15: Composição elementar das amostras HCE80, HCE120, e do precursor, celulose.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
Celulose	42,07	6,24	0,11	51,58
HCE80	48,77	5,26	0,74	45,23
HCE120	43,88	6,13	0,23	49,76

## Termogravimetria (TGA)

O perfil de degradação térmica das amostras preparadas com diferentes tempos de processamento é similar entre si e também similar ao perfil de degradação apresentado pela amostra CCH4. Ambas apresentam temperatura inicial de degradação baixa, em torno de 80°C, e aproximadamente 35% de teor de carbono fixo a 700°C.

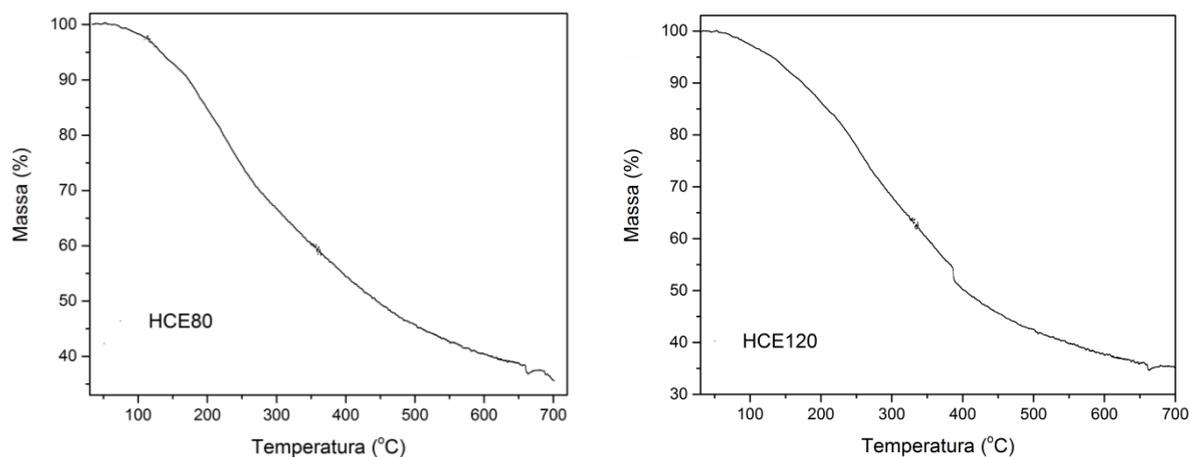


Figura 57: Análise termogravimétrica das amostras HCE80 e HCE120.

## Propriedades óticas

A amostra HCE80 em solução aquosa ou em solventes orgânicos apresenta fluorescência, como pode ser observado na Figura 60.



Figura 58: Aspecto de fluorescência da amostra HCE80 dispersa em etanol ou em água.

Foram coletados os espectros de absorção no UV-vis e emissão das amostras preparadas a partir da celulose. As amostras apresentam aspecto de absorção e emissão semelhante às amostras preparadas a partir de NCC, por CH assistida por microondas. A mensuração do rendimento quântico também foi efetuada, sendo estes 0,94% para a amostra HCE80 e 0,45% para a amostra HCE120 (Tabela 16). Os valores encontrados são semelhantes aos determinados para as amostras preparadas a partir de NCC. As amostras apresentam absorção no UV-vis e emissão após excitação em 340nm semelhante às amostras preparadas a partir do NCC (Figura 61).

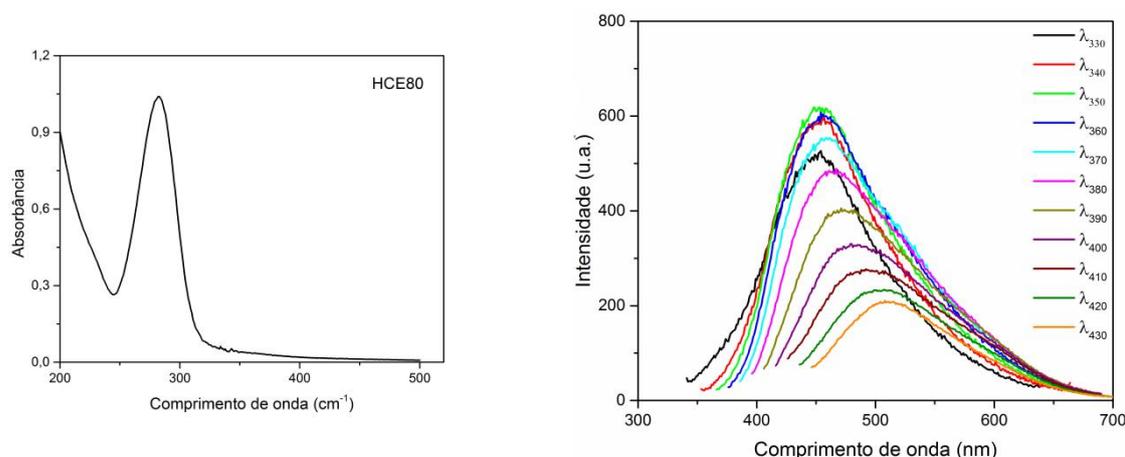


Figura 59: Espectro de absorção na região do UV-vis e espectros de fluorescência obtidos a partir de excitação em progressivos comprimentos de onda,  $\lambda_{exc}$  entre 330 a 430 nm (incremento de 10 nm) da amostra HCE80.

Tabela 16: Dados de RQ das amostras preparadas por CH da celulose.

Amostra	RQ <sub>AI</sub> (%)
HCE80	0,94
HCE120	0,45
SQ	54

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV do material obtido a partir do processamento da celulose por 80 minutos em água são mostradas na Figura 62. As imagens foram obtidas para a porção sobrenadante (Figura 62 a-c), para visualização das partículas menores formadas, e também foi investigado o corpo de fundo da centrifugação do material (Figura 62d-f). A análise das imagens do sobrenadante exibe a presença de partículas esféricas menores, com tamanho médio de aproximadamente 8nm, conforme analisado pelo software Digital Micrograph. As imagens são uma evidência de que é possível obter PC a partir de precursores complexos como a celulose, além da evidência da fluorescência observada para o material obtido por meio da CH da celulose.

A análise das imagens do corpo de fundo do material expõe a estrutura da celulose remanescente. Por tratar-se de um precursor com estrutura complexa, e como a temperatura de trabalho foi 200°C, não esperava-se a degradação completa deste material. De fato, as estruturas grandes observadas são as fibras resultantes presentes no meio reacional (o que pode ter originado a caracterização funcional semelhante à celulose no FTIR). A superfície das fibras apresentam formação de material esférico, com tamanho entre 70 a 258nm de diâmetro, resultante da degradação térmica superficial do precursor. Encontram-se na literatura trabalhos que relatam a obtenção de micropartículas com formato esférico a partir de precursores celulósicos e carboidratos, com diâmetros entre 0,2 a 5 $\mu$ m<sup>115; 152</sup>. As metodologias empregadas geralmente são a carbonização hidrotérmica, pirólise ou uma combinação dos dois métodos<sup>121</sup>. Esse material geralmente apresenta grupos funcionais oxigenados em sua superfície, e são aplicáveis em adsorção<sup>153</sup>, suportescatalíticos<sup>154</sup> ou suportes para fabricação de materiais inorgânicos<sup>155</sup>.

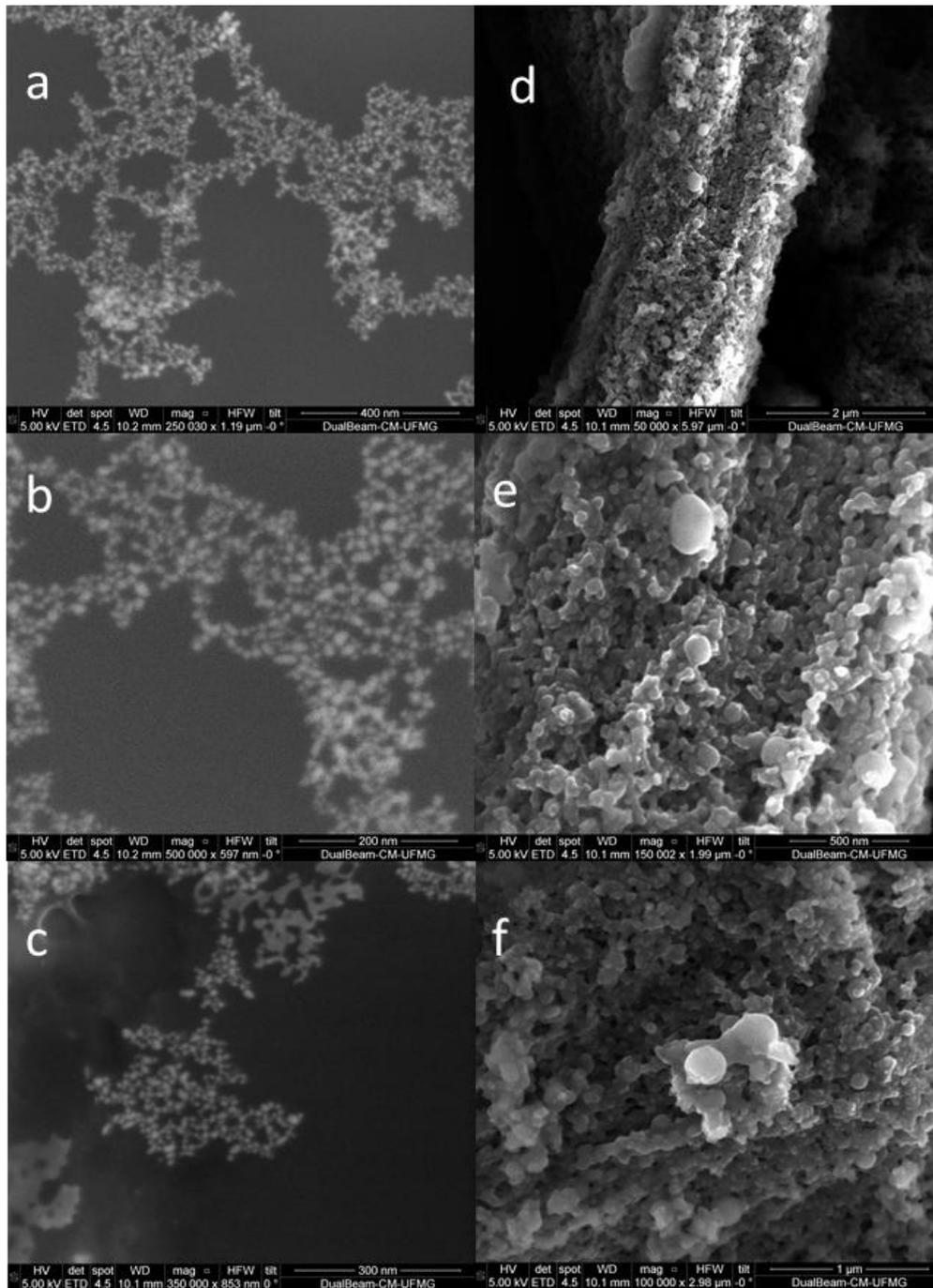


Figura 60: Imagens de MEV da amostra HC80, sobrenadante (a-c) e corpo de fundo (d-f).

## CARBONIZAÇÃO POR DESIDRATAÇÃO ÁCIDA E OXIDAÇÃO DA CELULOSE

Neste capítulo será apresentada a obtenção e caracterização dos PC obtido a partir da carbonização por desidratação ácida com ácido sulfúrico e oxidação com ácido nítrico(CDAO). Foi utilizada somente a polpa de celulose nesse caso em função da primeira etapa do processo de CDAO ser constituída de reação em ácido sulfúrico concentrado, o que acarreta em completa hidrólise e desidratação da celulose, não existindo, nesse caso, nenhuma vantagem na utilização de nanoestruturas de celulose (NCC) como fonte precursora. O ácido sulfúrico promove a carbonização e a aromatização do precursor através da desidratação, e o ácido nítrico introduz grupos funcionais oxigenados na superfície do material.

Em geral, as metodologias de preparação de PC envolvem um processo de carbonização e posterior fragmentação deste material obtido. Logo após a reação de desidratação é obtido um material carbonoso que em seguida é fragmentado por meio da oxidação com ácido nítrico, levando à formação de partículas com uma coloração marrom escuro (Figura 61), formato quase esférico, e que apresentam boa dispersão em água e alguns solventes orgânicos. Através da metodologia empregada foi possível obter PC com rendimento em massa global de aproximadamente 1%



Figura 61: Imagens digitais das fibras de celulose (esquerda) eCDOTCEL seco (direita) por liofilização.

A caracterização e identificação dos grupos funcionais presentes na amostra CDotCEL foi realizada através das técnicas de espectroscopias (FTIR e Raman), análise elementar, titulação potenciométrica e análise térmica.

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR (Figura 62) é típico de uma amostra bastante funcionalizada, com a presença de muitos grupos oxigenados, tais como grupos hidroxila e carboxílicos. Observam-se absorções características de estiramento OH em torno de  $3420\text{cm}^{-1}$ . As bandas em  $1120$  e  $1040\text{cm}^{-1}$  são atribuídas principalmente ao estiramento C-O e S=O de diferentes grupos funcionais. A banda centrada em  $1371\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento N-O, principalmente  $-\text{NO}_2$ <sup>156</sup>. É também observado uma intensa e larga banda entre  $1450\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas se originam de estruturas aromáticas C=C, C=O de quinonas e C=O de vários grupos funcionais, como carboxílicos<sup>157</sup>.

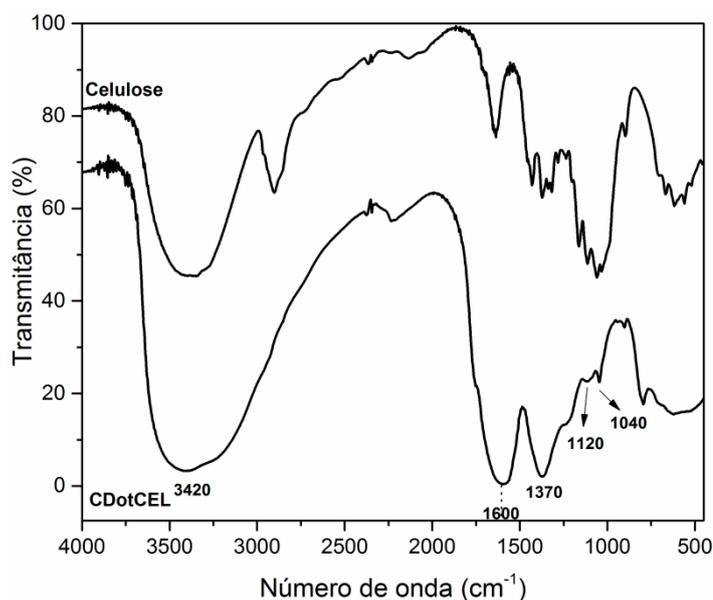


Figura 62: Espectro de FTIR da amostra CDotCEL.

#### Titulação potenciométrica

A Tabela 17 mostra a correspondência entre valores de pKa e os possíveis grupos funcionais. Materiais carbonosos podem apresentar grupos funcionais carboxílicos

superficiais com  $pK_a < 5$ ; lactonas com  $6 < pK_a < 8$  e grupos superficiais fenólicos com  $pK_a > 8$ <sup>60</sup>. O intervalo de dados relativos ao  $pK_a$  corresponde a diversidade dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície das nanopartículas<sup>156</sup>. Justifica-se essa diversidade pelo refluxo em ácido nítrico durante a preparação do material. O caráter ácido ou básico dos nanomateriais de carbono depende da concentração destes grupos funcionais.

A gama de valores de  $pK_a$  também depende da vizinhança dos grupos funcionais e tamanho das estruturas com ligações  $sp^2$ . É possível observar dois tipos de ácidos carboxílicos, sendo um mais forte e um mais fraco. Lactonas e grupos anidrido carboxílico podem também estar presentes, apresentando  $pK_a$  entre 6 e 7. Para faixas  $pK_a$  acima de 7, grupos ácidos muito fracos tais como fenólicos e carbonila podem estar presentes.

O aspecto inicial da curva de titulação (Figura 63) evidencia que a presença de grupos carboxílicos é muito expressiva, comparada aos outros grupos funcionais, como discutido anteriormente. Mais especificamente, a titulação potenciométrica permitiu quantificar esses grupos, sendo que 77% dos grupos na superfície dos PC são atribuídos à ácidos carboxílicos, 14% atribuídos às lactonas e 9% à grupos fenólicos. Esses resultados estão de acordo com a espectroscopia no infravermelho, que mostrou a presença de diferentes grupos oxigenados nos PC. Observa-se um valor negativo para o potencial zeta do material, -19mV, possibilitando uma boa estabilidade em suspensão, devido a repulsão entre as partículas.

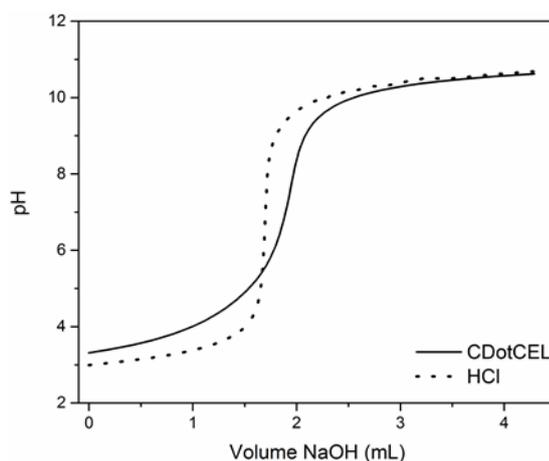


Figura 63: Curvas de titulação potenciométrica obtidas para a solução de HCl e solução de HCl na presença dos CDotCel.

Tabela 17: Grupos funcionais e intervalo de pKa determinados para a amostra CDotCEL.

pKa	Grupo funcional ácido (mmol.g <sup>-1</sup> )	Atribuição grupos
3,58	2,39	Carboxílicos
4,87	1,17	Carboxílicos
6,07	0,39	Lactonas
7,33	0,25	Lactonas
8,95	0,40	Fenólicos
Total	4,60	-

#### Análise elementar (CHN)

A Tabela 18 apresenta a constituição das amostras celulose e CDotCEL, através da porcentagem dos elementos nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio. Os valores experimentais são uma média de no mínimo duas medições. São também apresentados os valores corrigidos pelo fator de conversão obtido ( $44,45/42,07 = 1,057$ ), como mostrado na seção 5.5. A quantidade de carbono de CDotCEL é relativamente pequena (44,54%) comparado com outros valores tipicamente encontrados na literatura<sup>119</sup>. Nota-se também que a quantidade de carbono e oxigênio comparando o precursor com o CDotCEL são similares, indicando que o processo de desidratação e oxigenação de celulose de eucalipto formou PC com um número proporcional de grupos oxigenados funcionais, substituindo os grupos hidroxila da celulose por diferentes grupos oxigenados. Como esperado, a quantidade de nitrogênio aumentou devido à oxidação com o ácido nítrico no segundo passo da carbonização da celulose<sup>156</sup>.

Amostras encontradas na literatura que passaram por processo semelhante de oxidação em ácido nítrico apresentam alto teor de oxigênio, na faixa de 55%<sup>158</sup>. A quantidade de oxigênio observada, 51,09% valor corrigido, assim como o espectro de FTIR, que indica a presença de muitos grupos funcionais oxigenados.

Tabela 18: Constituição elementar da celulose e CDotCEL.

Amostra / Elementos	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)	Nitrogênio (%)
---------------------	-------------	----------------	--------------	----------------

Celulose	44,45	6,05	49,50	0,00
CDotCEL	42,16	8,82	48,34	0,68

### Termogravimetria (TGA)

O perfil de degradação térmica da amostra CDotCEL é semelhante às preparadas por CH assistida por microondas (Figura 64). O resultado indica um material com propriedades térmicas complexas devido à sua heterogeneidade superficial. O teor de carbono fixo observado foi de aproximadamente 55% a 700°C. Observam-se eventos térmicos em torno de 290, 690 e acima de 780°C. Em temperaturas mais altas observamos sua total degradação, com um evento térmico principal de degradação entre aproximadamente 855°C a até 940°C. Observa-se na literatura que essas faixas de temperatura de degradação são associadas à decomposição de diferentes grupos funcionais oxigenados. Os gráficos de análise térmica e derivada avigoram a interpretação do espectro de FTIR, com a identificação de alguns eventos exotérmicos bem definidos, associados à degradação dos grupos funcionais nitro, carboxílico, lactonas e quinonas/fenol. Os eventos térmicos em torno de 290°C são associados a grupos carboxílicos e NO<sub>2</sub><sup>156</sup>. Ainda, em aproximadamente 500 a 680°C pode-se observar a decomposição de anidridos carboxílicos e lactonas, que são mais estáveis que os grupos carboxílicos. Eventos térmicos em temperaturas superiores a 830°C estão associadas a decomposição de fenol, quinona, grupos etéreos, e também a decomposição de pironas<sup>157</sup>.

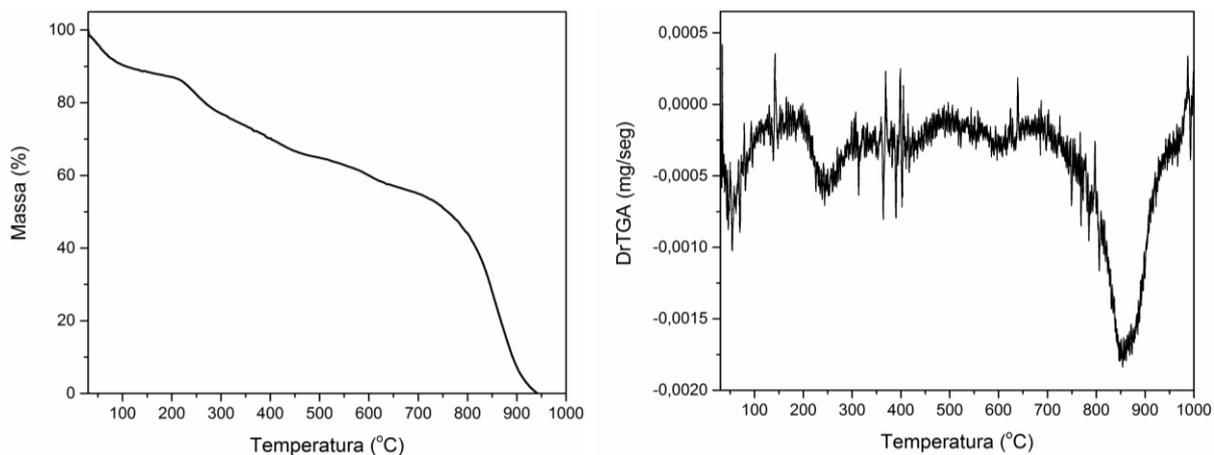


Figura 64: Curva termogravimétrica (TGA, esquerda) e derivada DrTGA (direita) da amostra CDotCEL.

A análise do conjunto de caracterizações utilizadas para averiguação dos grupos funcionais presentes na amostra possibilitou a identificação da superfície do CDotCEL, que é representada no esquema abaixo (Figura 65).

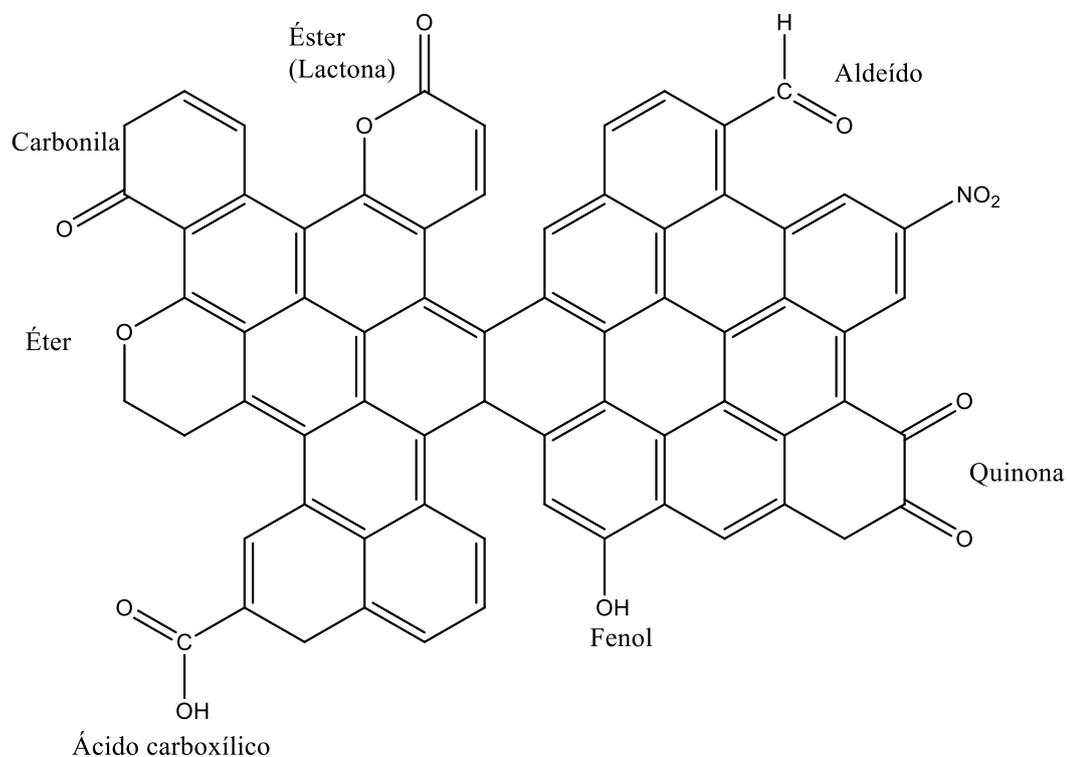


Figura 65: Representação esquemática dos grupos funcionais presentes na amostra CDotCEL.

## Espectroscopia Raman e difração de raios X

Como mostrado anteriormente, a carbonização da celulose envolve um complexo conjunto de reações de desidratação, adição, rearranjos, levando a formação de uma estrutura aromática com muitos grupos funcionais oxigenados, como mostrou o espectro de FTIR. Assim, com o objetivo de caracterizar a organização destas estruturas aromáticas, a amostra foi caracterizada com espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 66 o espectro obtido exibe as bandas D em torno de  $1345\text{cm}^{-1}$  e G em torno de  $1575\text{cm}^{-1}$  (razão  $I_D/I_G$  igual a 0,46), um indício da presença de microcristalitos tipo grafite, também verificado na imagem de METAR. Diversos autores já descreveram a existência de domínios alifáticos e aromáticos coexistindo na estrutura constitucional de PC<sup>77; 159; 160</sup>. Zhou e colaboradores (2012) obtiveram PC a partir do tratamento térmico de cascas de melancia<sup>161</sup>. Por ser constituído por muitos grupos funcionais em sua superfície, o material apresentou banda D em  $1347\text{cm}^{-1}$  e banda G em  $1583\text{cm}^{-1}$ , referente às estruturas aromáticas em sua constituição.

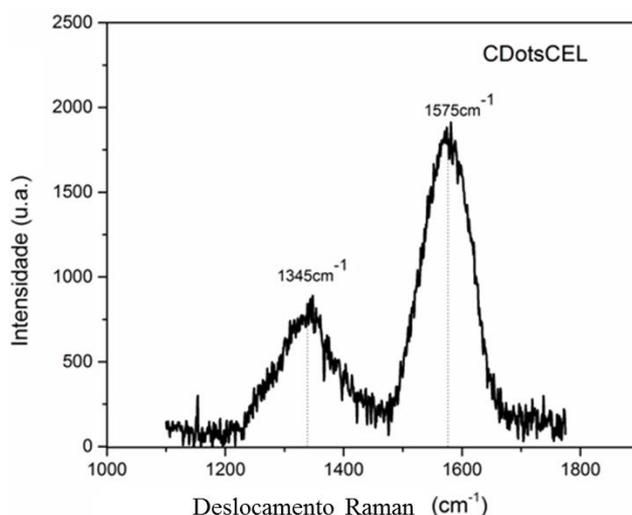


Figura 66: Espectro Raman da amostra CDotCEL,  $\lambda=514,5$  nm.

O difratograma da Figura 67 não exibe a reminiscência de organização estrutural oriunda do precursor, celulose. Após o processo de carbonização, a organização estrutural do precursor devido ao estabelecimento de interações intermoleculares entre as cadeias celulósicas é destruída pela ação do ácido utilizado. Zhang e colaboradores (2016) prepararam PC a partir de ácido cítrico, e obtiveram padrão semelhante de difração, centrado em  $2\theta=28^\circ$ ,

assim como a amostra CDotCEL. Os autores associam esse sinal ao plano (002) atribuído a estruturas de carbono com defeitos<sup>162</sup>.

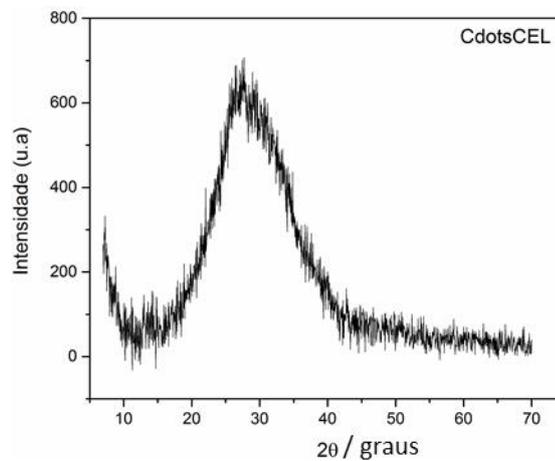


Figura 67: Difratograma da amostra CDotCEL,  $\lambda=0,154$  nm.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)

As imagens de microscopia exibem uma amostra com dispersão homogênea de tamanho e formato quase esférico. Observa-se nas imagens obtidas em diferentes magnificações a presença de nanopartículas isoladas, e algumas aglomerações. O tamanho das partículas variou entre 0,63nm a 5nm, com média de tamanho de 2,35nm, mostrado na Figura 69. Tal verificação foi realizada determinando através da média do tamanho de 85 partículas. A Figura 68C mostra uma das imagens de alta resolução, que permitiram a determinação do espaçamento interplanar de 0,28nm (software Digital Micrograph). Chen e colaboradores (2014) prepararam PC a partir da carbonização de sucrose com estrutura gráfica e espaçamento interplanar de 0,30nm, correspondente ao plano (110). Outros autores também registraram dados semelhantes na literatura<sup>163; 164</sup>.

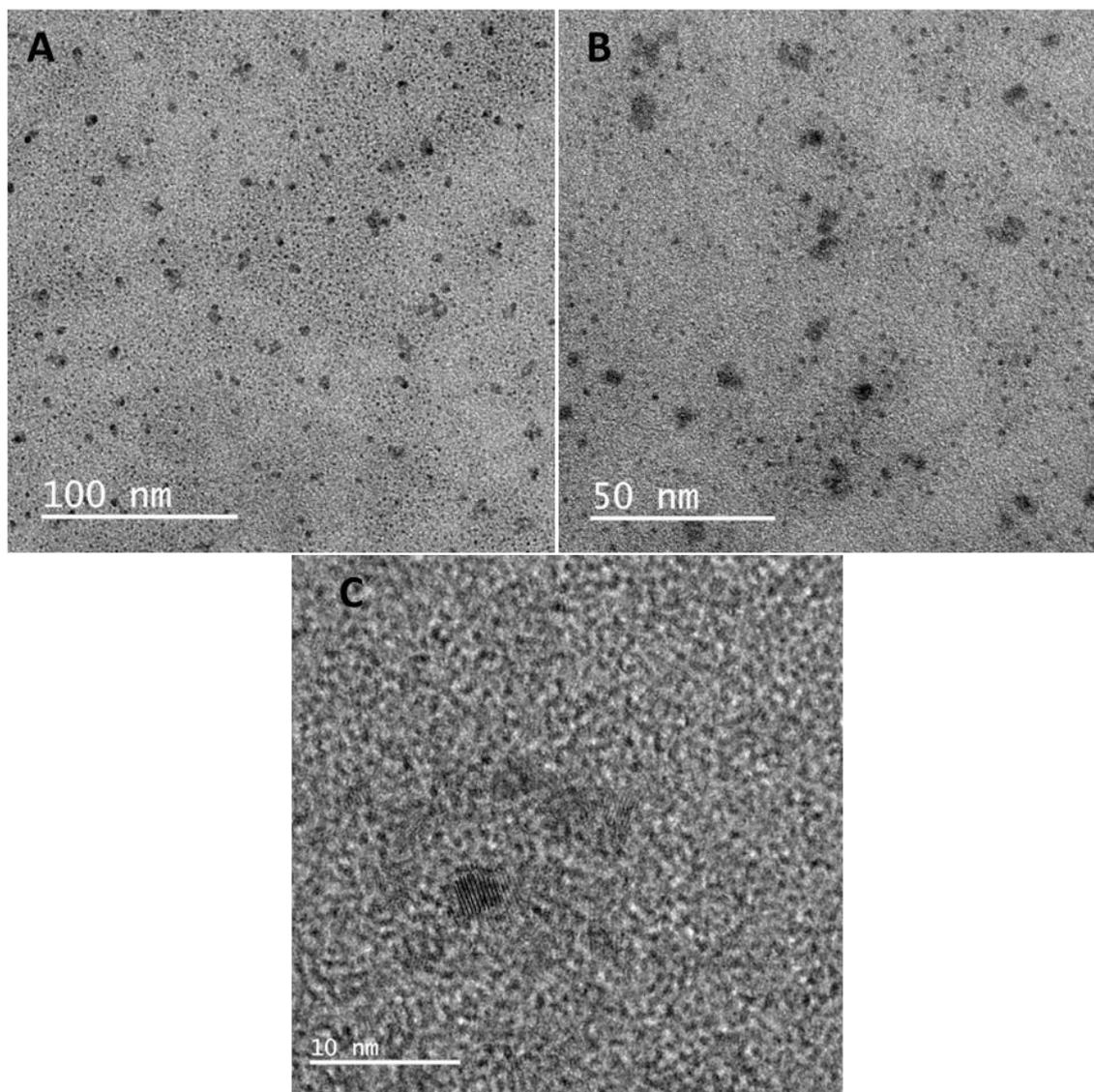


Figura 68: Imagens de microscopia de transmissão com diferentes magnificações. A imagem (c) mostra a microscopia de alta resolução.

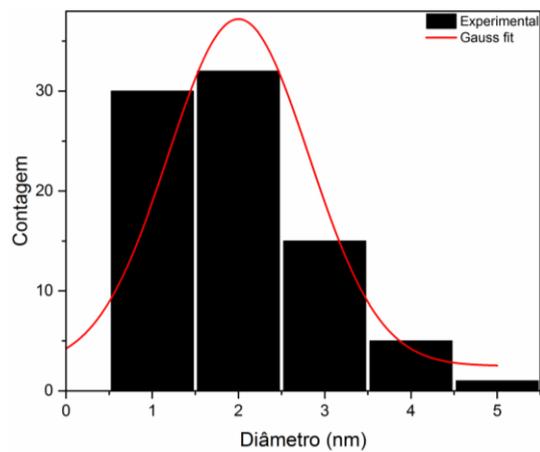


Figura 69: Distribuição de tamanho da amostra CDOTCEL.

## Propriedades óticas

A dispersão de PC tem aspecto transparente, coloração amarelada e apresenta material bem disperso, sem formação de corpo de fundo mesmo após muitos meses de estocagem. A Figura 70 apresenta o aspecto de uma dispersão da amostra CDotCEL observada sob iluminação natural (70 a) e sob iluminação UV (70 b). As propriedades óticas da amostra CDotCEL foram avaliadas de forma semelhante aos PC produzidos por via hidrotérmica assistida por microondas. Constatou-se uma luminescência relativamente fraca na amostra observá-la sob luz UV.

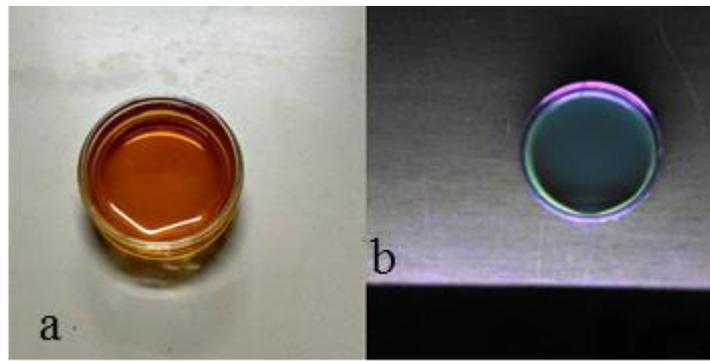


Figura 70: Amostra sob iluminação natural (a) e iluminação UV (365nm) em (b).

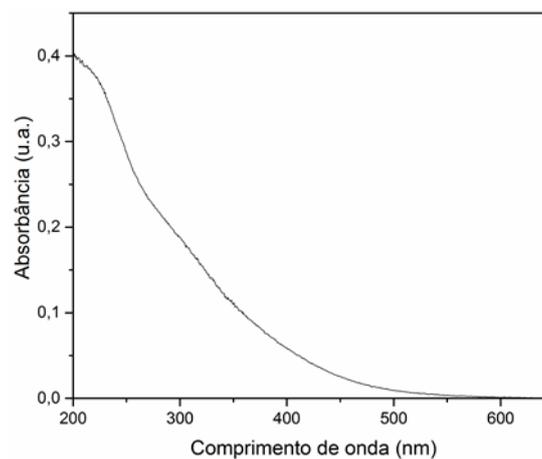


Figura 71: Espectro de absorção no UV-Vis da amostra CDotCEL.

Não são observadas bandas específicas, mas um perfil de absorção na região do ultravioleta e visível, que se estende até 500nm, como pode ser observado na Figura 71. É possível observar um ombro em torno de 300nm, o qual tem sido atribuído à transições  $n \rightarrow$

$\pi^*$  de grupos cromóforos C=O de diferentes grupos funcionais presentes na estrutura dos PC. De forma similar, um ombro em torno de 250nm devido à transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de grupos conjugados C=C aromáticos.

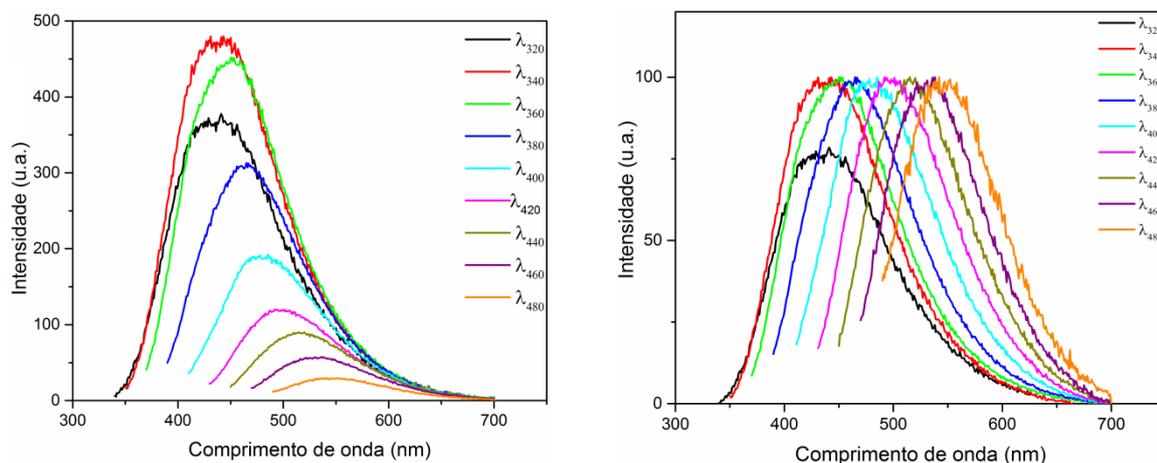


Figura 72: Espectro de fluorescência da amostra CDotCEL(esquerda) e espectros normalizados (direita), com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm).

Na Figura 72 são apresentados os espectros de fluorescência da amostra CDotCEL. A análise revelou comportamentos emissivos semelhante ao observado na literatura, como a dependência entre comprimento de onda de excitação e emissão. Vários comprimentos de onda de excitação foram analisados, e o espectro normalizado de emissão expõe o deslocamento do máximo de emissão. É observado a dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, assim como para as amostras preparadas por via hidrotérmica. Encontram-se na literatura justificativas quanto ao comportamento de emissão, por esta apresentar uma dependência do comprimento de onda de excitação. Algumas delas seriam a presença de estruturas aromáticas conjugadas, armadilhas emissivas ou armadilhas de energia (*emissive traps*), diferentes estados de superfície.

A presença dos diferentes grupos funcionais observados por FTIR podem resultar em uma série de armadilhas emissivas entre os estados  $\pi$  e  $\pi^*$ . Quando um determinado comprimento de onda incide sobre a amostra, uma determinada armadilha de energia predomina, influenciando a emissão aparente. Quando o comprimento de onda de excitação muda, outro estado de superfície correspondente predomina. O mecanismo de fluorescência

pode ser influenciado tanto pelo tamanho quanto pelos defeitos de superfície apresentados pelo material<sup>77</sup>.

Os dados de absorvância e fluorescência da amostra CDotCEL após excitação em 340nm foram utilizados para determinação do rendimento quântico da mesma, resultando em um valor de 1,24%. Peng e Travas-Sejdic (2009) verificaram que o após o tratamento de refluxo com ácido nítrico dos precursores utilizados na obtenção de PC, as dispersões aquosas apresentaram fracas emissões, quando observadas sob radiação UV<sup>119</sup>.

## Modificação de superfície dos PC

As reações de modificação química foram desenvolvidas para avaliar a interferência dos grupos superficiais das propriedades físico-químicas da amostra CDOTCEL. Devido a dimensão e formato dos PC, uma proporção considerável dos átomos que constituem o material estão em sua superfície, por isso o estudo de suas características de superfície é essencial na compreensão das propriedades que estas nanopartículas apresentam<sup>63</sup>. Devido a presença de grupos carboxílicos na superfície dessa amostra, foi possível efetuar a modificação de grupos funcionais, formando novas ligações químicas, como pode ser verificado nos subitens a seguir.

### Modificação com tetraetilenopentamina, TEPA

A modificação baseada na inserção de TEPA na superfície da amostra CDotCEL foi executada em uma única etapa. O processo foi conduzido em reator, sob radiação eletromagnética para acelerar o processo, além de permitir que o mesmo fosse realizado em uma temperatura baixa de trabalho, se comparado ao ponto de ebulição do TEPA (340°C) para execução de refluxo. As moléculas de TEPA são inseridas na superfície do CDotCEL via desidratação, formando novas ligações amida, como exemplificado no esquema abaixo (Figura 73). A inserção do agente de passivação na superfície do material é evidenciada através das modificações em suas propriedades óticas, térmicas e estruturais.

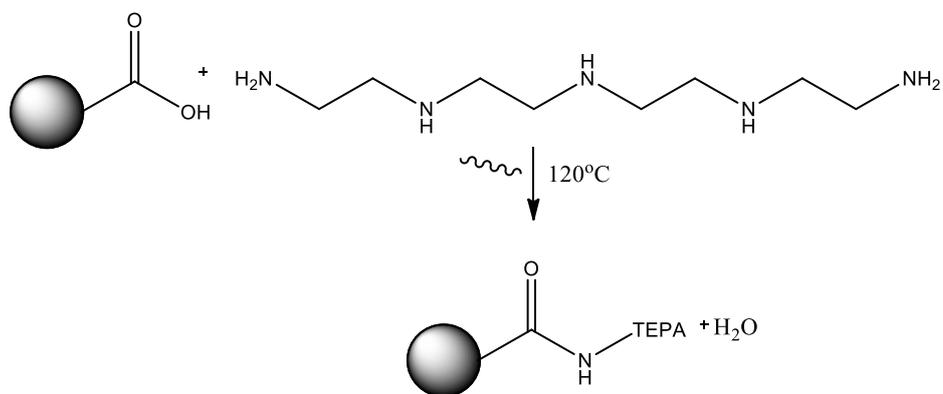


Figura 73: Esquema de preparação da amostra CDotCELTEPA.

## Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Uma comparação dos espectros de FTIR das amostras CDotCELe CDotCELTEPA mostram as diferenças estruturais promovidas pela presença do ligante na superfície do material (Figura 74). A região espectral correspondente aos estiramentos das ligações O-H e N-H adquire um aspecto mais estreito, centrado em  $3430\text{cm}^{-1}$ . Bandas de deformação de amidas frequentemente podem sobrepor bandas de estiramento  $\text{C}=\text{O}$ <sup>165</sup>. As bandas localizadas em  $1590$  e  $1360\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{COO}^-$ . A absorção característica de C-OH localiza-se em torno de  $1200\text{cm}^{-1}$ , e deformação C-H em aromáticos em  $795\text{cm}^{-1}$ .

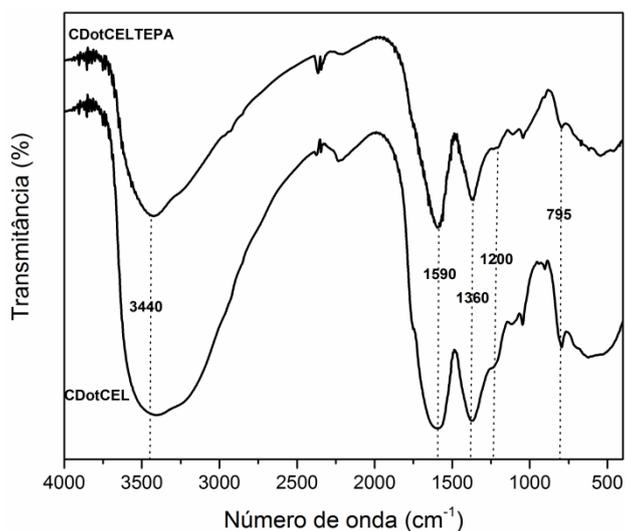


Figura 74: Espectro de FTIR das amostras CDotCEL e CDotCELTEPA.

## Análise elementar (CHN)

A Tabela 19 apresenta a mensuração dos elementos químicos que compõem as amostras. É possível verificar a efetivação da reação de modificação através do aumento da quantidade de nitrogênio presente em CDotCELTEPA, proveniente da estrutura do agente de passivação.

Tabela 19: Composição elementar das amostras CDotCEL, CDotCELTEPA e precursor.

Amostras	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio
Celulose	44,45	6,05	0,00	49,50
CDotCEL	42,16	8,82	0,68	48,34
CDotCELTEPA	30,18	2,57	2,43	64,82

### Termogravimetria (TGA)

Apesar do perfil de degradação semelhante, a amostra CDotCELTEPA apresenta maior massa residual durante todo o intervalo de temperatura analisado. Foi verificado um teor de carbono residual de aproximadamente 20% a 1000°C para a amostra CDOTCELTEPA, enquanto CDotCEL é completamente degradado a até 950°C. A presença dos novos grupos funcionais modificam o ambiente químico da amostra CDotCELTEPA, levando às diferenças observadas nos perfis de degradação das amostras. Em aproximadamente 597°C há um evento térmico somente na amostra CDotCEL. O evento principal de perda de massa em ambas as amostras inicia-se próximo a 600°C, sendo as temperaturas de perda máxima de massa 870°C para a amostra modificada e 855°C para a amostra inicial, CDotCEL. Observa-se ainda um evento térmico em torno de 923°C na amostra modificada. Todas essas alterações no perfil de degradação da amostra modificada comprovam a inserção do agente de passivação na superfície do material, e também são justificadas pela mesma razão.

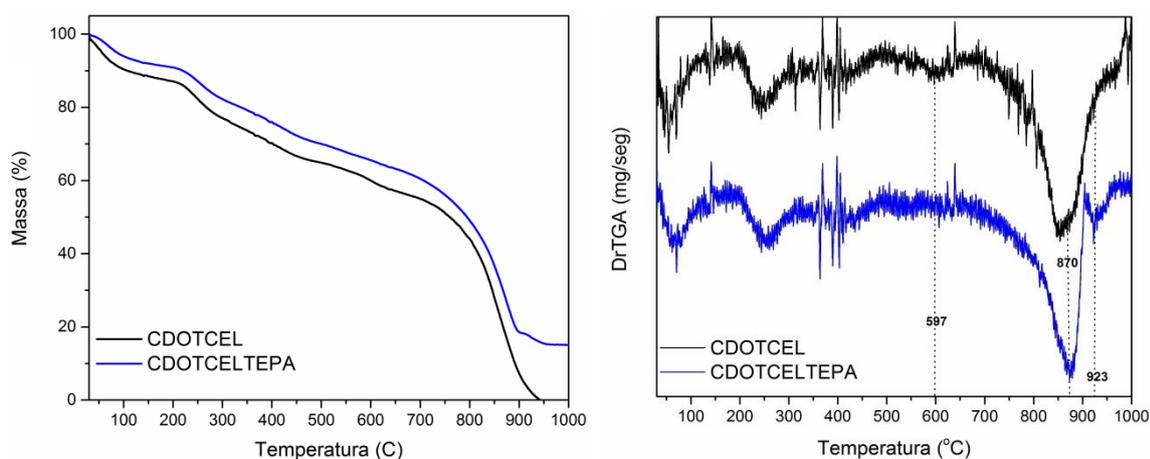


Figura 75: Curvas termogravimétricas (TGA, esquerda) e derivadas (DrTGA, direita) das amostras CDotCEL e CDotCDLTEPA.

### Propriedades óticas

Dispersões aquosas da amostra CDotCELTEPA foram observadas sob iluminação natural e ultravioleta (Figura 76).

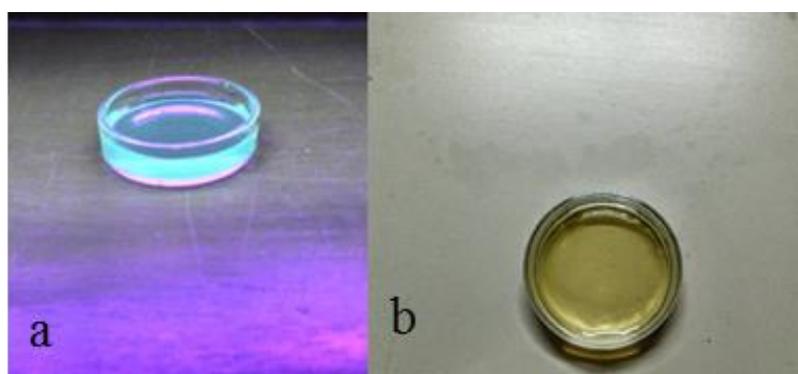


Figura 76: Amostra CDotCELTEPA sob iluminação UV (365nm) em (a) e sob iluminação natural em (b).

Essa amostra é bastante hidrofílica, e forma dispersões estáveis, que permaneceram por muitos meses sem formação de corpo de fundo. Há uma nítida alteração no aspecto de emissão da amostra, quando comparada à amostra CDotCEL (Figura 70).

Semelhante a amostra CDotCel, não são observados bandas específicas, mas um perfil de absorção na região do ultravioleta e visível, que se estende até 500nm. Observa-se um ombro em torno de 300nm, o qual tem sido atribuído à transições  $n \rightarrow \pi^*$  de grupos cromóforos C=O de diferentes grupos funcionais presentes na estrutura dos PC. De forma similar, um ombro em torno de 250nm devido à transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de grupos conjugados C=C aromáticos.

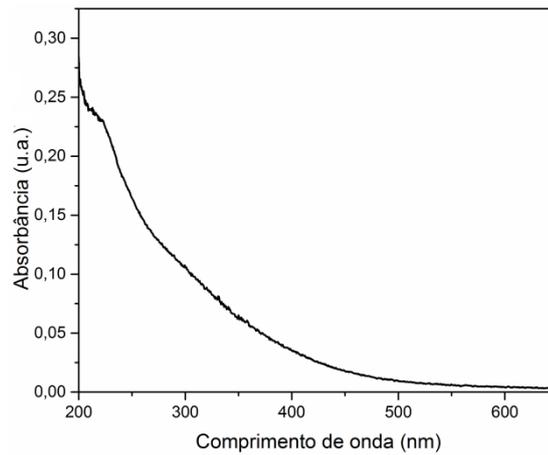


Figura 77: Espectro de absorção na região do UV-Vis.

O rendimento quântico apresentado por essa amostra foi de 1,06%, um valor relativamente baixo para uma amostra, após um processo de passivação. Ressalta-se que muitos agentes de passivação podem ser utilizados, portanto a tentativa realizada utilizando o TEPA como agente de passivação não promoveu alterações significativas no rendimento quântico da amostra. As moléculas de TEPA inseridas na superfície do material não promoveram um efeito expressivo de estabilização das armadilhas emissivas de energia. Todavia, o aspecto de emissão da amostra, ao ser observada sob radiação ultravioleta, é bastante alterado. Como esperado para este tipo de material, a amostra CDotCELTEPA também apresenta dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão (Figura 78). As justificativas são as mesmas aplicáveis à amostra CDOTCEL, mencionadas na sessão 8.1.8. Ao ser irradiada com luz de diversos comprimentos de onda, a amostra CDotCELTEPA apresenta emissão em região semelhante a amostra CDotCELPEG, na região do azul do espectro visível.

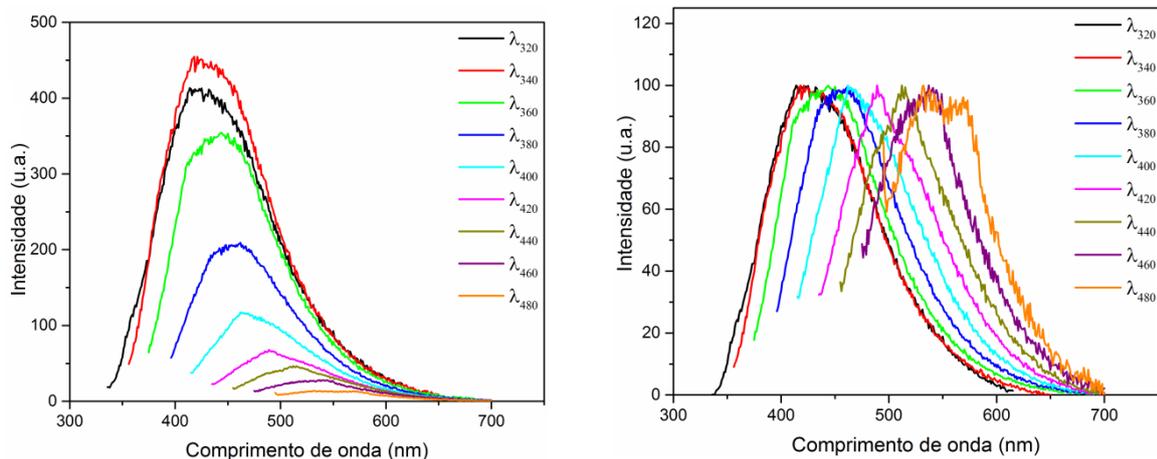


Figura 78: Espectros de fluorescência da amostra CDotCELTEPA (esquerda) e espectro normalizado (direita), obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm).

#### Modificação com PEG1500N

A inserção do ligante PEG1500N foi executada em um procedimento em duas etapas, como mostrado na Figura 79. Inicialmente foram formados cloretos de acila, através da eliminação da hidroxila no grupo carboxílico, e inserção de um cloro. Esta amostra intermediária foi chamada de CDotCELCLLOT.

O átomo de cloro é um bom grupo abandonador, o que possibilitou a permuta dos átomos de cloro por nitrogênio, por provável mecanismo de substituição  $S_{N1}$ , efetivando a formação de novas ligações amidas na superfície dos PC. Como resultado foi obtida a amostra CDotCELPEG, com o agente de passivação PEG1500N inserido na superfície dos PC. As caracterizações apresentadas a seguir comprovam a modificação das ligações químicas na superfície do material, pelas alterações nas propriedades estruturais, óticas e elementar apresentadas pela amostra CDotCELPEG.

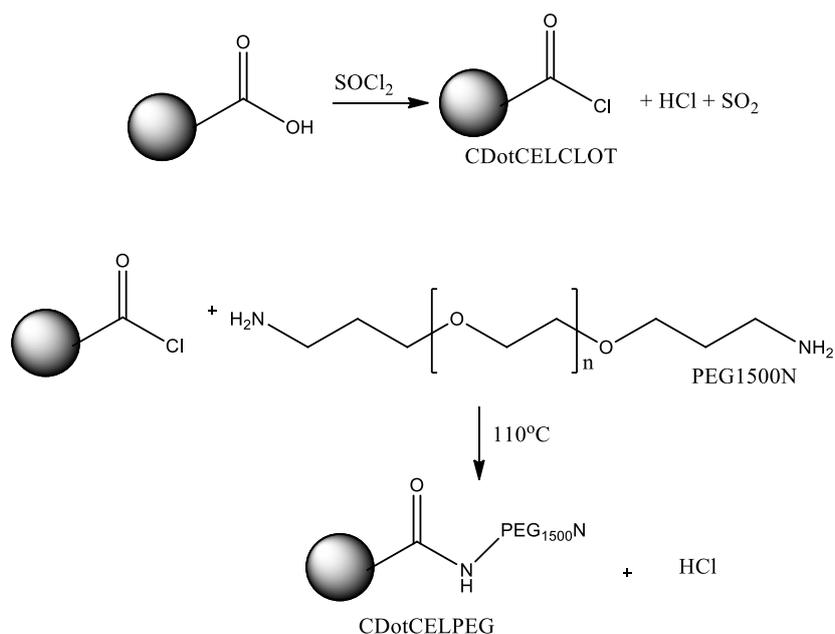


Figura 79: Esquema representando a preparação da amostra CDotCELPEG.

#### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 80 exibe os espectros de FTIR das amostras CDotCELPEG e do agente de passivação PEG1500N, em comparação à amostra CDotCEL, e ainda uma comparação entre a amostra CDotCEL e a amostra CDotCELCLOT. Comprova-se a efetivação da inserção dos átomos de cloro na superfície da amostra CDotCEL, através do surgimento de novas absorções na amostra CDotCELCLOT.

Ainda há na amostra CDotCELCLOT grupos hidroxila, devido à absorção característica de estiramento deste grupo em aproximadamente  $3500\text{cm}^{-1}$ . As absorções em  $3005$  a  $2925\text{cm}^{-1}$  são associadas ao estiramento C-H. Em  $1705\text{cm}^{-1}$  observa-se o estiramento da ligação C=O. Em cloretos de acila conjugados, as absorções características da ligação C=C podem aparecer entre  $1740$  a  $1380\text{cm}^{-1(165)}$ , sendo observada no espectro em  $1655\text{cm}^{-1}$ . Absorções associadas à ligação C-O aparecem na faixa de  $1420$  a  $1095\text{cm}^{-1}$  e o estiramento C-Cl em  $905\text{cm}^{-1}$ .

O espectro da amostra final CDotCELPEG exibe absorções referentes a estiramento de hidroxilas e estiramento N-H em torno de  $3400\text{cm}^{-1}$ , estiramento C-H em torno de  $3000\text{cm}^{-1}$ , além de muitas alterações em relação ao precursor na faixa de  $1750$  a  $450\text{cm}^{-1}$ . Observa-se nessa faixa de absorção uma grande semelhança dos espectros das amostras PEG1500N e CDotCELPEG, ilustrando o fato da modificação química ter ocorrido de forma eficiente.

Observa-se um sinal fino e de intensidade média em  $1650\text{cm}^{-1}$ , que não é observado na amostra CDotCEL. Esse sinal é associado ao estiramento do grupo amida  $\text{N-C=O}$ , que pode ocorrer na faixa de  $1680$  a  $1630\text{cm}^{-1}$ .

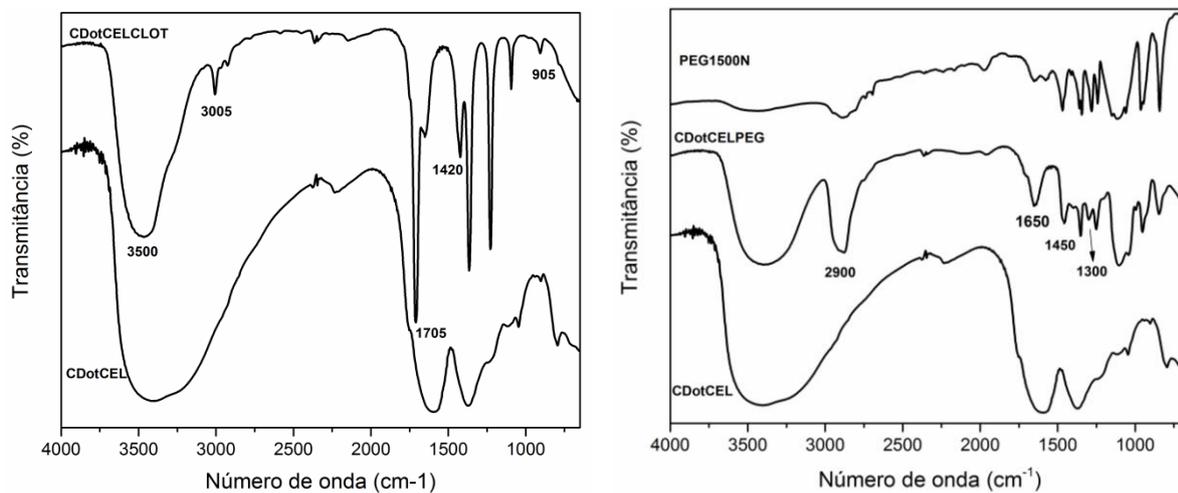


Figura 80: Espectros de FTIR em comparação das amostras CDotCEL, CDotCELCLLOT e comparação PEG1500N, CDotCELPEG e CDotCEL.

#### Análise elementar (CHN)

A Tabela 20 apresenta uma comparação da composição elementar das amostras CDotCEL e CDotCELPEG com o precursor, celulose. A inserção do agente de passivação PEG1500N é percebida pela variação da quantidade de nitrogênio verificada nas amostras. Este dado, juntamente com outras caracterizações, como FTIR, verificação das propriedades óticas e análise termogravimétrica, compõe um conjunto de evidências da real modificação da superfície dos PC produzidos através do método CDAO.

Tabela 20: Composição elementar das amostras CDotCEL, CDotCELPEG e Celulose.

Amostras	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio
Celulose	44,45	6,05	0,00	49,50
CDotCEL	42,16	8,82	0,68	48,34
CDotCELPEG	30,91	2,14	2,41	64,54

## Termogravimetria (TGA)

O perfil de degradação térmica do PC é bastante alterado após a inserção do agente de passivação, PEG1500N. A Figura 81 apresenta o perfil de degradação do reagente PEG1500N, além das amostras CDotCEL e CDotCELPEG. A amostra CDOTCELPEG apresenta três estágios de perda de massa, e considera-se principalmente a desidratação como responsável por perda de massa antes de 100°C. O primeiro estágio entre as temperaturas 115-220°C apresenta perda de massa de aproximadamente 25%, o segundo estágio de degradação entre aproximadamente 260-315°C com um desprendimento de massa em 295°C e perda de massa de aproximadamente 8%, e o último estágio a partir de 340°C, com desprendimento de massa de aproximadamente 60,5%. Observa-se que essa amostra apresenta temperatura inicial de degradação superior a amostra CDOTCEL, e não apresenta massa residual em altas temperaturas, chegando a degradação total em aproximadamente 800°C. O reagente utilizado como agente de passivação é totalmente degradado termicamente até a temperatura de 475°C. A presença do agente de passivação na superfície dos PC pode ter colaborado para a ocorrência de reações de degradação, levando à total degradação térmica da amostra CDotCELPEG em uma temperatura inferior, quando comparada a amostra CDotCEL.

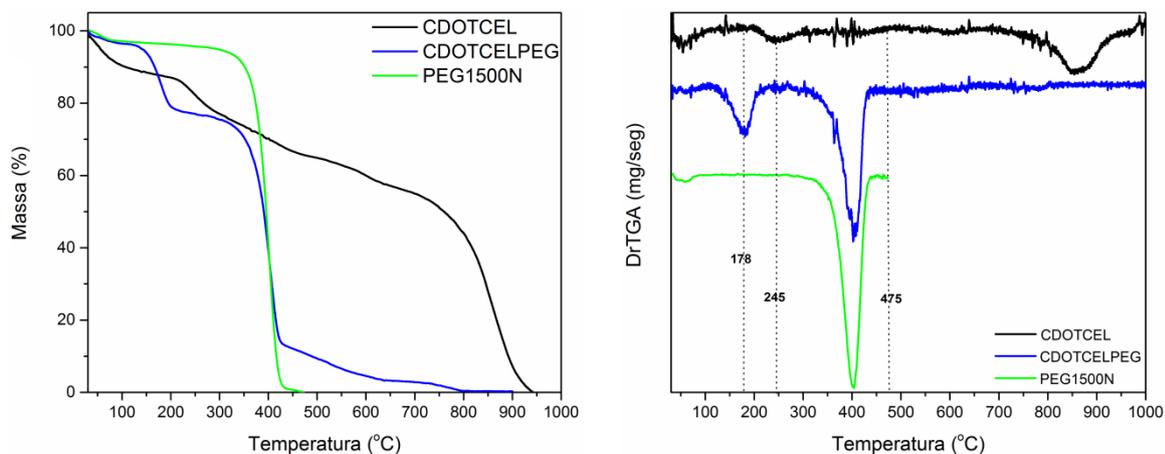


Figura 81: Curvas termogravimétricas (TGA, esquerda) e derivadas (DrTGA, direita) das amostras CDotCEL, CDotCELPEG e PEG1500N.

## Propriedades óticas

Após a primeira etapa de permuta dos grupos hidroxila das carboxilas presentes na superfície dos PC por átomos de cloro, obteve-se a amostra CDotCELCLOT, com propriedades óticas diferentes da amostra CDotCEL. A Figura 81 apresenta o aspecto de uma dispersão aquosa da amostra CDotCELCLOT sob iluminação natural e sob iluminação UV (365nm). A dispersão aquosa tem coloração amarela e aspecto límpido, sem formação de corpo de fundo, mesmo após muitos meses de estocagem. Sob iluminação UV, apresenta fluorescência na região do azul.

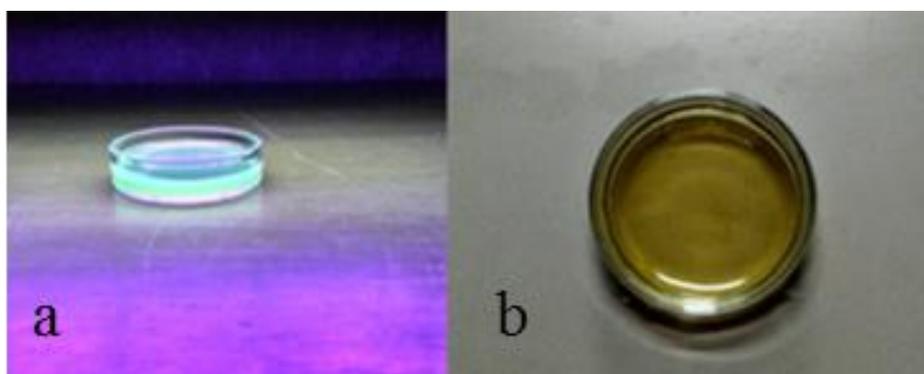


Figura 82: Amostra CDotCELCLOT sob sob iluminação UV (365nm) em (a), e iluminação natural em (b).

Foram coletados dados de absorção na região do UV-vis desta amostra intermediária, CDotCELCLOT (Figura 83). A mesma apresenta absorção na região do visível, e absorção elevada na região do UV.

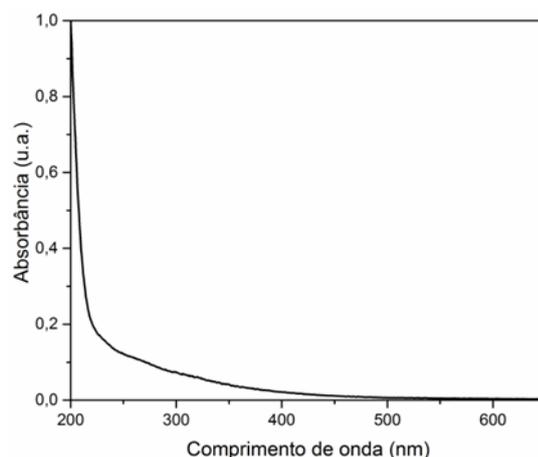


Figura 83: Espectro de absorção no UV-vis da amostra CDotCELCLOLT.

De forma semelhante às amostras CDotCEL e CDotCELTEPA, a amostra CDotCELCLOLT apresentou dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão (Figura 84). Os máximos de emissão sofrem deslocamento para comprimentos de onda mais elevados (*red shift*) à medida que aumenta-se o comprimento de onda de excitação. Shen e colaboradores (2011) postularam que esse deslocamento é devido a relaxação dos elétrons entre os orbitais  $\pi$  com energia elevada para um orbital  $\sigma$ , desde que uma certa quantidade de elétrons transitem pelo LUMO quando uma grande quantidade de fótons de baixa energia excitam os elétrons no orbital  $\pi^{166}$ . À medida que variou-se o comprimento de onda de excitação, a emissão passou de 415nm a 565nm. O rendimento quântico desta amostra intermediária foi determinado como 1,30%.

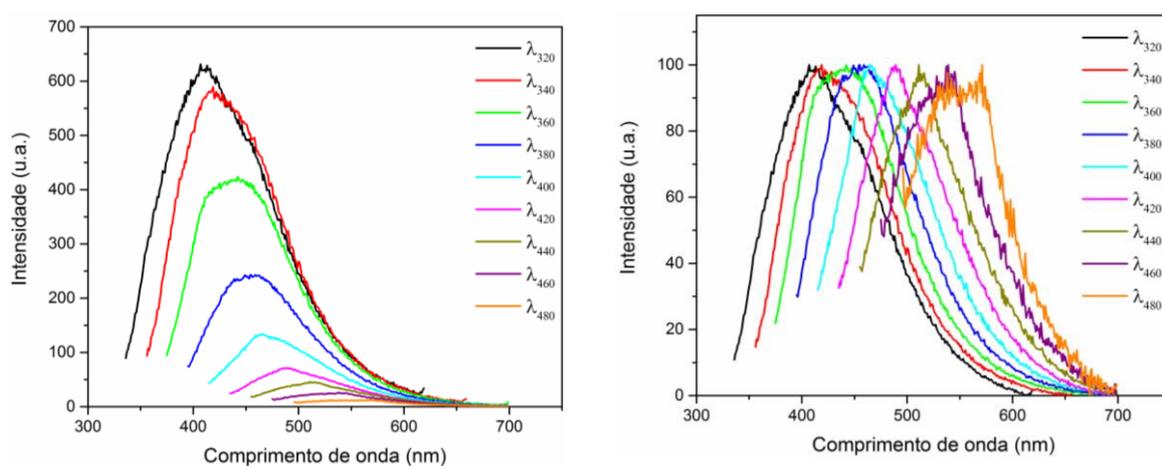


Figura 84: Espectro de fluorescência (esquerda) e espectros normalizados (direita) obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm) da amostra CDotCELCLOLT.

Após a segunda etapa da modificação da superfície dos PC com PEG1500N, foi obtida a amostra CDotCELPEG, que de modo semelhante à amostra intermediária CDotCELCLOT, ou mesmo à amostra CDotCELTEPA, apresentou um aspecto límpido e amarelado sob iluminação natural, e com luminescência ao ser observada sob iluminação UV (365nm). A Figura 85 apresenta o aspecto da amostra CDotCELPEG nessas duas condições, e é possível verificar o brilho azul (ciano) quando a amostra é observada sob iluminação UV. É notável o aumento de fluorescência na amostra CDotCELPEG em comparação a CDotCEL, o que corrobora a eficiência da modificação da superfície do material, juntamente com outras caracterizações.

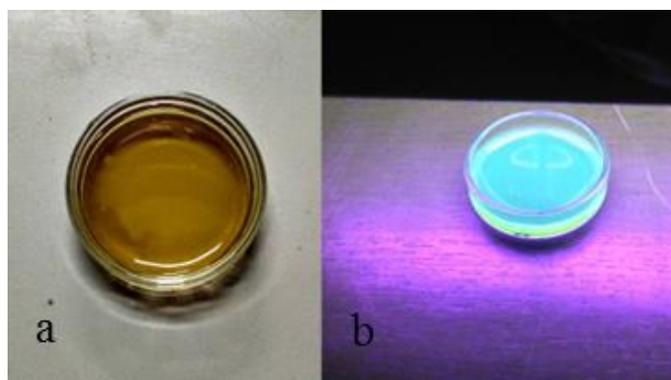


Figura 85: Amostra CDotCELPEG sob iluminação natural (a) e sob iluminação UV (365nm) em (b).

A amostra CDotCELPEG apresenta um perfil de absorção praticamente contínuo na região do UV e visível, como pode ser observado na Figura 86.

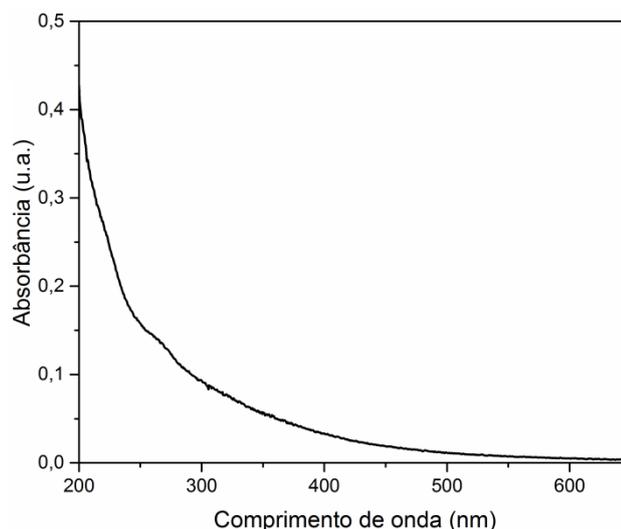


Figura 86: Espectro de absorção na região do UV-vis da amostra CDotCELPEG.

Observa-se o deslocamento dos máximos de emissão à medida em que se aumenta o comprimento de onda de excitação incidente sobre a amostra. Todavia, quando a amostra é irradiada com comprimentos de onda mais baixos, isto é, 320, 340 e 360nm, praticamente não ocorre deslocamento. Como discutido anteriormente, os PC apresentam propriedades óticas complexas e que são dependentes tanto do tamanho quanto da química superficial, resultando na dependência da emissão com o comprimento de onda de excitação. Com a modificação, parece que muitas partículas que apresentaram emissão em comprimentos de ondas menores passaram a emitir em comprimentos de ondas maiores, coincidindo com as propriedades óticas de outras nanopartículas. Este resultado é particularmente importante, uma vez que há uma diminuição da heterogeneidade emissiva destas partículas, o que é bastante desejável em muitas aplicações, por exemplo, no desenvolvimento de LEDs<sup>167</sup>. Em princípio a amostra apresenta fluorescência em aproximadamente 445nm, e observa-se o deslocamento deste valor até aproximadamente 550nm, exibindo, portanto, emissões em diferentes cores.

O rendimento quântico desta amostra foi determinado como 3,2% (Figura S3, Anexo). O mecanismo de fluorescência dos PC de um modo geral não está completamente compreendido. O aumento observado no valor do rendimento quântico da amostra CDotCELPEG representa um ajuste da propriedade de fluorescência, como um efeito da passivação. As emissões ajustáveis dos PC passivados pode ser um resultado de variadas características de fluorescência de partículas de tamanhos diferentes, e consequentemente, diferentes distribuições de armadilhas emissivas de energia.

A presença de sítios defeituosos na superfície ou estrutura dos PC comportam-se como moléculas aromáticas incorporadas individualmente em hospedeiros sólidos, exibindo

emissões em diferentes cores, devido a existência de múltiplos defeitos de superfície, cada qual associado a diferentes propriedades de absorção e emissão. Segundo Gerber e colaboradores (2011), vacâncias atômicas, defeitos de topo, deficiência em átomos de carbono e desvios da forma hexagonal perfeita representam defeitos comuns a nanoestruturas de carbono<sup>168</sup>. Geralmente, a presença de domínios  $sp^2$  imperfeitos resulta no surgimento de armadilhas de energia. Essas imperfeições podem ser relativas ao tamanho, distorções na estrutura gráfitica, vacância. Outro exemplo de defeito é o surgimento de estados eletrônicos localizados referentes às carbonilas, devido ao processo de passivação, como o executado com o PEG1500N. A efetivação da passivação promove um efeito de estabilização das armadilhas de energia, promovendo um aumento das recombinações radiativas nos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , gerando um aumento no rendimento quântico da amostra CDotCELPEG.

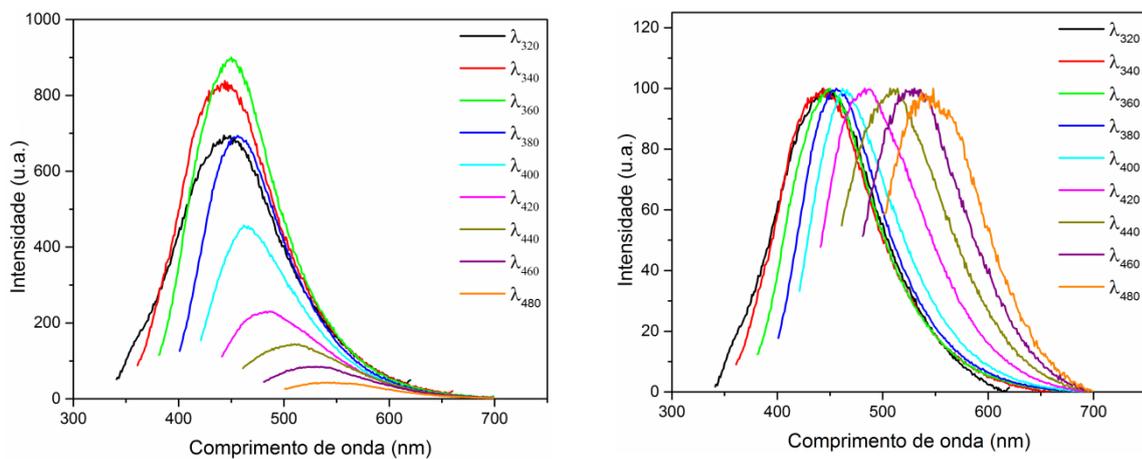


Figura 87: Espectros de fluorescência (esquerda) e espectros normalizados (direita) obtidos com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  entre 320 a 480 nm (incremento de 20nm) da amostra CDotCELPEG.

### Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia exibem uma amostra com dispersão de tamanho homogênea e formato quase esférico, semelhante ao observado para a amostra CDotCEL (Figura 88). Observa-se nas imagens obtidas em diferentes magnificações a presença de nanopartículas isoladas, e algumas aglomerações. O tamanho das partículas variou entre 0,63nm a 5nm, com média de tamanho de 2,57nm, ligeiramente maior que a média de partículas CDotCEL. Tal verificação foi realizada determinando através da média do tamanho

de 95 partículas. Após a reação de modificação, não foram obtidas imagens de alta resolução, o que indica um aumento do caráter amorfo da amostra modificada.

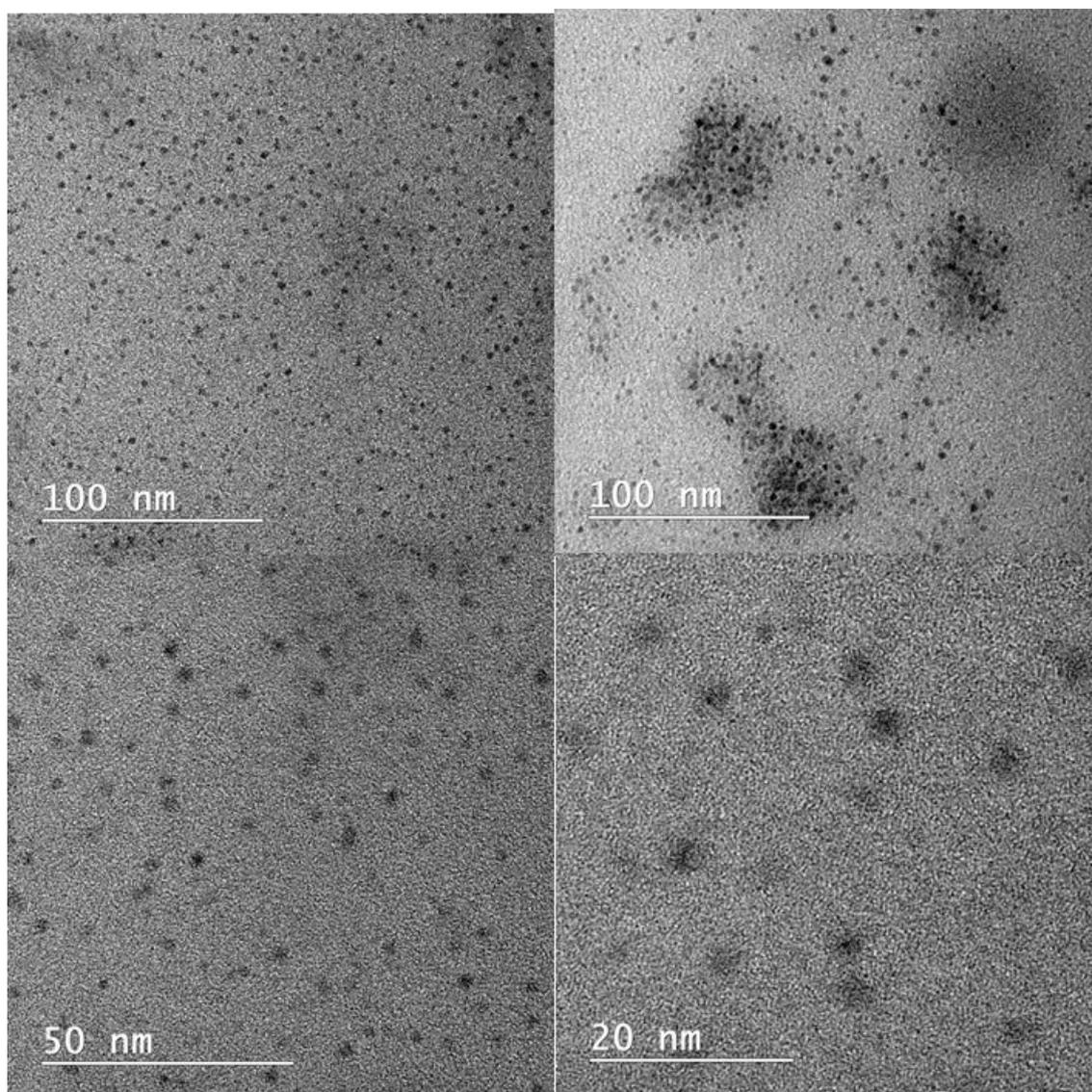


Figura 88: Imagens de MET da amostra CDotCELPEG em diferentes magnificações.

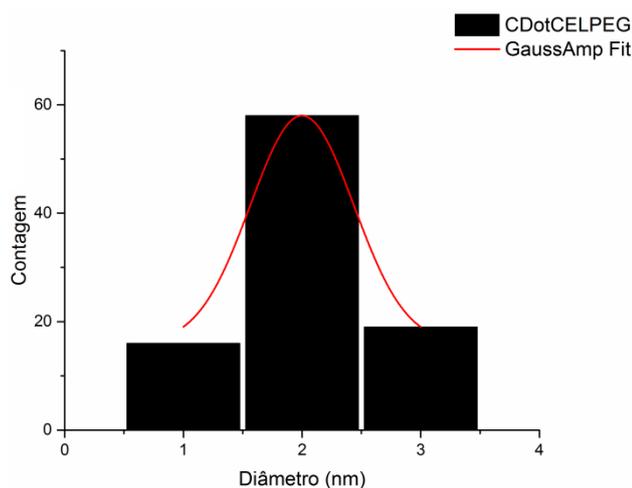


Figura 89: Distribuição de tamanho da amostra CDotCELPEG.

### Modificação com hidrato de hidrazina

O esquema da Figura 90 ilustra a modificação química superficial que é executada neste item. Há a formação de novas ligações na superfície do material, devido à formação de novas ligações nos grupos carbonílicos, possibilitando a formação de hidrazonas.

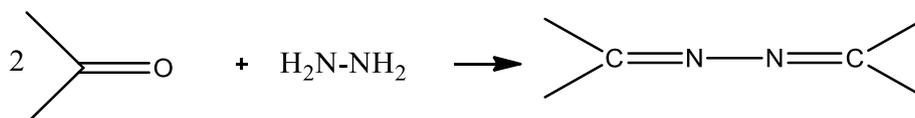


Figura 90: Esquema de modificação dos grupos carboxílicos com hidrato de hidrazina.

### Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A redução da intensidade e aspecto abaulado da banda de absorção característica do estiramento O-H sugere a formação das novas ligações na superfície do PC. Grupos carbonílicos e carboxílicos são substituídos e formam ligações -C=N de hidrazonas<sup>125</sup>. No entanto, os grupos oxigenados não são reduzidos pelo hidrato de hidrazina, mesmo aplicando-se uma temperatura alta no processo (95°C). Há, portanto, o estiramento das ligações O-H e N-H na amostra CDotCELHDZ em torno de 3420cm<sup>-1</sup>. O estiramento -C=N- gera absorção de intensidade variável na faixa de 1690 a 1640cm<sup>-1</sup> (165). Nessa faixa de absorção também podem ser observadas absorções característica das ligações C=C ou C=O.

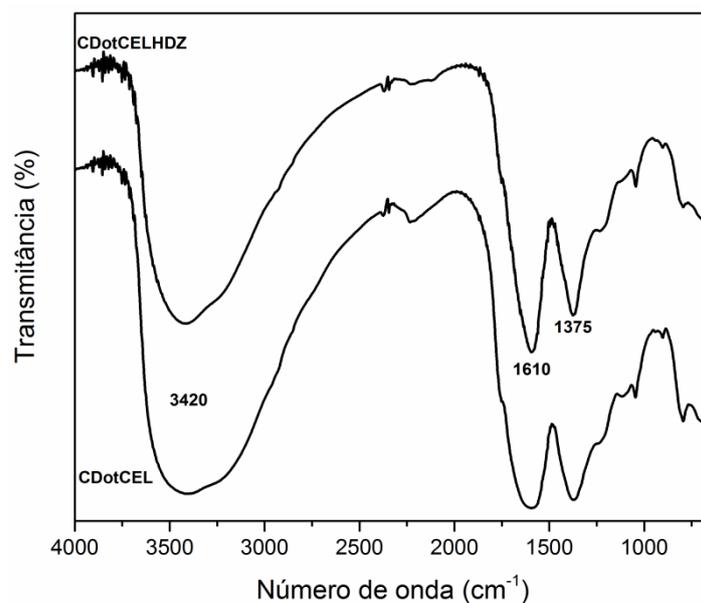


Figura 91: Espectro de FTIR das amostras CDotCEL e CDotCELHDZ.

#### Análise elementar (CHN)

A Tabela 21 expõe que o agente de modificação foi inserido na superfície dos PC, devido à alteração da quantidade de nitrogênio apresentada pela amostra CDotCELHDZ. Esta amostra apresentou a maior quantidade de nitrogênio em sua constituição, sendo esta 3,95%, e uma redução significativa na quantidade de átomos de hidrogênio. A porcentagem final de nitrogênio na amostra também expõe que a substituição de grupos funcionais ocorre de forma mais expressiva nesta metodologia de modificação, em comparação com as modificações empregando os agentes de passivação TEPA e PEG1500N.

Tabela 21: Composição elementar das amostras CDotCEL, CDotCELHDZ e Celulose.

Amostras	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio
Celulose	44,45	6,05	0,00	49,50
CDotCEL	42,16	8,82	0,68	48,34
CDotCELHDZ	32,93	2,15	3,95	60,97

#### Termogravimetria (TGA)

O perfil de degradação térmica da amostra CDotCELHDZ expõe que a modificação do material com o hidrato de hidrazina promoveu um efeito contrário em relação aos outros agentes de modificação utilizados. Neste caso, a amostra apresenta uma melhora em sua resistência térmica, por apresentar maior teor de massa residual até 500°C, e não é completamente degradada em altas temperaturas. Enquanto a amostra CDotCEL apresenta total degradação térmica em aproximadamente 940°C, a amostra CDotCELHDZ apresenta em 1000°C um teor de massa residual de aproximadamente 10%. Em temperaturas mais altas, acima de 600°C, observam-se diferenças nos perfis de degradação das duas amostras, o que pode ser mais facilmente visualizado nas curvas derivadas. Nas curvas deDrTGA, a 750°C observa-se um evento térmico somente na amostra modificada.

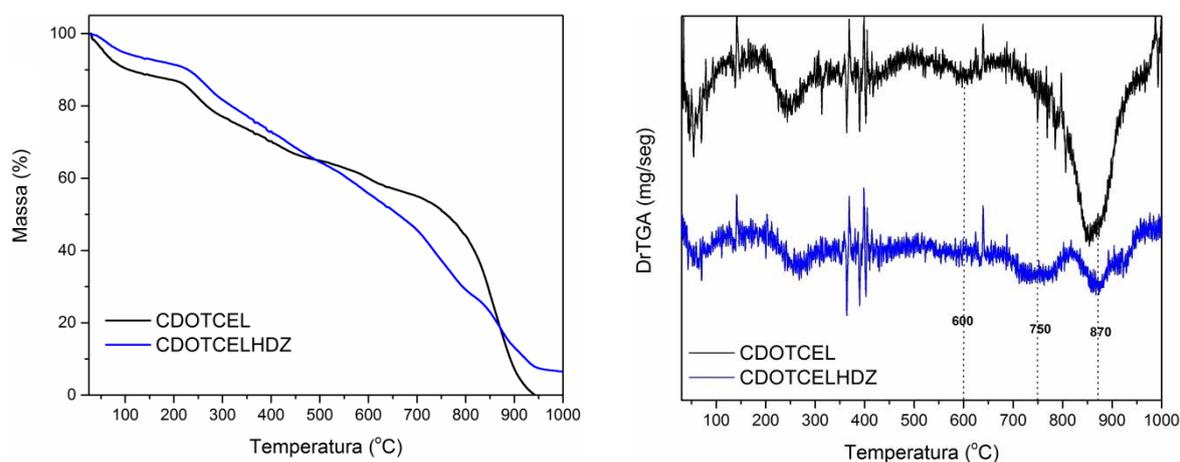


Figura 92: Curvas termogravimétricas (TGA, esquerda) e derivadas (DrTGA, direita) das amostras CDotCEL e CDotCELHDZ.

### Propriedades óticas

De forma semelhante às demais amostras apresentadas neste capítulo, a amostra CDotCELHDZ produz dispersões aquosas estáveis, com aspecto límpido e sem acúmulo de corpo de fundo, mesmo após muitos meses de estocagem. Ao serem observadas sob iluminação UV, essas dispersões apresentaram fraca fluorescência (Figura 93).

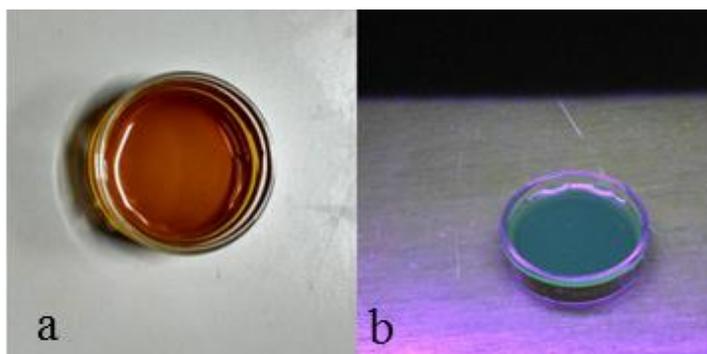


Figura 93: Dispersão aquosa da amostra CDotCELHDZ sob iluminação natural (a) e iluminação UV (365nm) em (b) .

Apesar das diferenças estruturais das moléculas usadas nas modificações da superfície da amostra CDotCEL, os perfis de absorção na região do UV-vis são todos semelhantes, como pode ser observado na Figura 94. A amostra CDotCELHDZ também apresenta um aspecto de absorção no visível, e fortes absorções no UV.

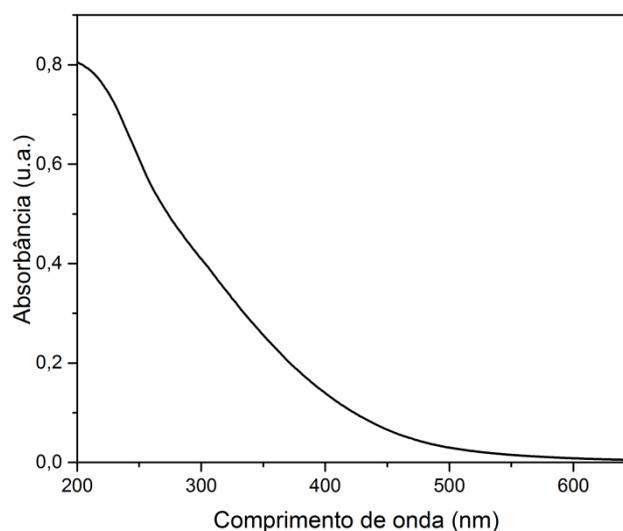


Figura 94: Espectro de absorção na região do UV-vis da amostra CDotCELHDZ.

O rendimento quântico desta amostra foi de 1,15%, semelhante à amostra CDotCEL. É um aspecto necessário a presença de ligações sigma entre carbono carbonílico e átomos de nitrogênio, para alcançar a modificação das propriedades óticas dos PC com aumento de rendimento quântico e aumento de brilho, quando dispersões são observadas sob lâmpada UV. A formação de ligações C=N-N não contribui para estabilização das recombinações

radiativas na superfície do material modificado. A amostra CDotCELHDZ apresenta fluorescência em região semelhante às demais amostras caracterizadas neste capítulo.

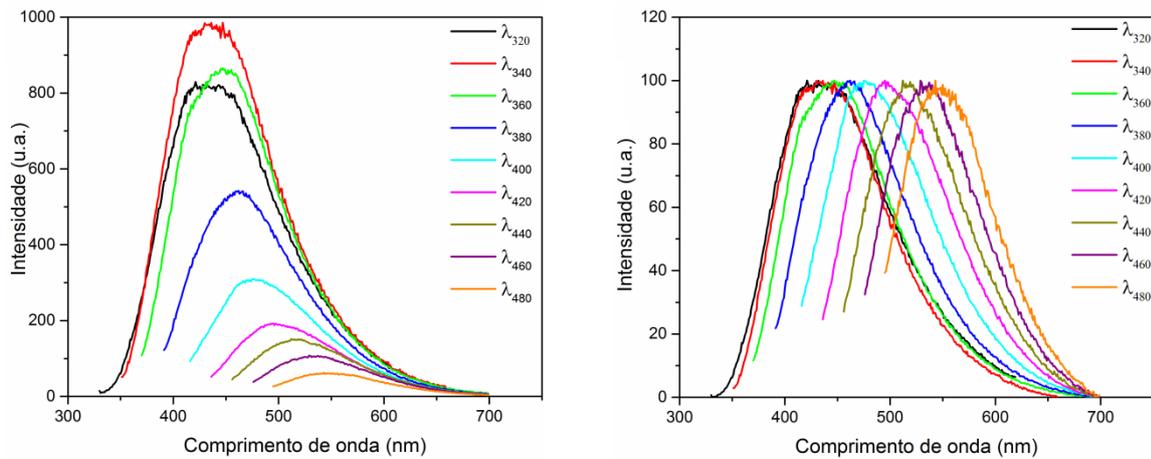


Figura 95: Espectro de fluorescência(esquerda) e espectro normalizado (direita), com progressivos comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$  320 a 480 nm (incremento de 20nm)da amostra CDotCELHDZ.

Os processos de passivação com as moléculas de TEPA e PEG1500N ocorrem em extensão semelhante, como pode ser verificado nos dados da análise elementar. Todavia, essa mesma análise sugere que a amostra CDotCELHDZ apresente uma maior quantidade de formação de novas ligações na superfície do material, devido a maior quantidade de nitrogênio. As reações ocorrem em extensões diferentes, sendo que a molécula menor apresentou maior capacidade de modificação dos grupos superficiais da amostra CDotCEL. Efeitos estéricos na estabilidade do material podem justificar essa observação. A Figura 96 apresenta um esquema resumindo as reações de modificação conduzidas. Os três procedimentos executados foram eficientes na modificação dos grupos funcionais presentes na amostra CDotCEL.

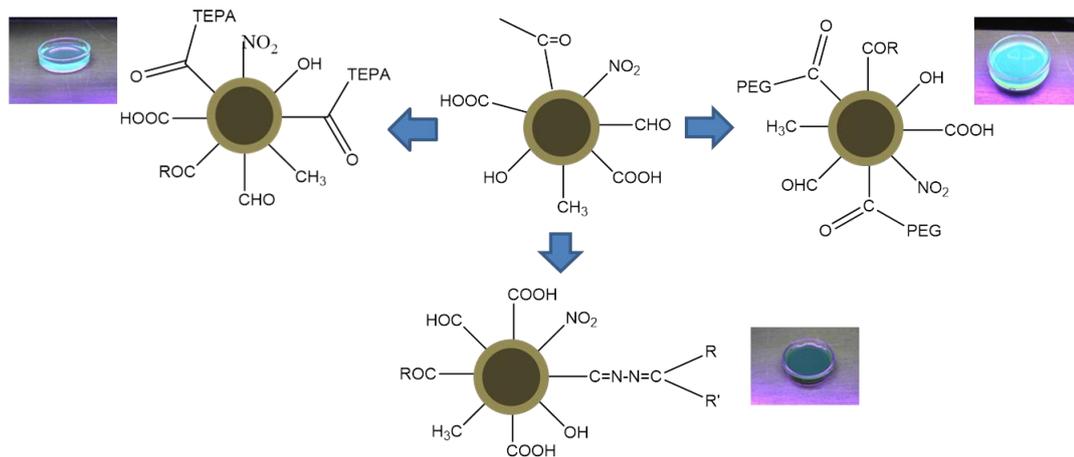


Figura 96: Representação esquemática das reações de modificação dos grupos superficiais da amostra CDotCEL (central).

## CONCLUSÕES

A produção e a caracterização de partículas de carbono é uma área de ampla investigação na literatura, devido à grande possibilidade de metodologias a serem empregadas, assim como a variedade de precursores. Ainda, a junção destas variáveis influencia diretamente a morfologia dos materiais produzidos. A partir de um precursor acessível e abundante, as fibras de celulose de eucalipto, foi possível obter materiais que foram amplamente caracterizados, sendo: nanocristais de celulose e material carbonoso com diferentes morfologias. Foram desenvolvidas técnicas reprodutíveis, através das quais os materiais foram preparados de forma satisfatória.

Análises térmicas dos materiais precursores, celulose e nanocristais de celulose, foram categóricas na determinação das temperaturas de trabalho para a obtenção de material carbonoso via tratamento térmico por pirólise. A preparação de material carbonizado a partir de fibras de celulose de eucalipto e nanocristais de celulose da mesma fonte, em uma extensa faixa de temperaturas, possibilitou a obtenção de material carbonoso nanoestruturado a partir da biomassa.

Devido à complexidade das reações químicas que ocorrem durante a degradação térmica dos materiais lignocelulósicos, observa-se uma heterogeneidade nos produtos obtidos a partir dos dois precursores (celulose e nanocristais de celulose), nas escalas macroscópicas e microscópicas. Nos tratamentos térmicos acima de 600°C, há um aumento na eliminação de grupos oxigenados, verificado nas análises de espectroscopia na região do infravermelho.

As imagens de microscopia das amostras preparadas a partir da pirólise de celulose evidenciaram a formação de folhas de carbono parcialmente ordenadas, com algumas contendo regiões gráficas (planos de 0,23nm).

As amostras preparadas a partir da pirólise da celulose e dos nanocristais de celulose apresentaram fluorescência na região do azul do espectro visível quando observadas sob iluminação UV, rendimentos quânticos na faixa de 1,5% e comportamentos emissivos típicos de pontos de carbono. Observou-se o deslocamento dos comprimentos de onda de emissão para valores mais altos ao variar o comprimento de onda de excitação.

A carbonização hidrotérmica assistida por microondas possibilitou a obtenção de amostras que apresentaram boa solubilidade em água, alta absorção na região do UV-vis, e fluorescência na região do azul do espectro visível. As imagens de microscopia da amostra CCH4 evidenciam a possibilidade de utilizar os nanocristais de celulose como fonte

precursora na obtenção de pontos de carbono. Através da execução das diferentes condições de preparação das nanopartículas, foi possível verificar que a aplicação de um maior tempo de processamento foi crucial na obtenção de nanopartículas com tamanho homogêneo. O desenvolvimento desta metodologia apresentou melhores condições de obtenção de pontos de carbono quando comparado à pirólise dos precursores celulósicos.

A carbonização através da desidratação ácida e oxidação permitiu a preparação de pontos de carbono com rendimento em massa superior em relação às demais metodologias estudadas nesta tese. A partir dos pontos de carbono formado inicialmente, CDotCEL, foi possível estudar a estrutura e propriedades dos pontos de carbono, para avaliar os processos de modificação efetuados. As reações de modificação desenvolvidas ocorreram em extensões diferentes, e promoveram a formação de novas ligações na superfície dos pontos de carbono. A região de fluorescência no espectro visível das amostras modificadas não sofreu grandes alterações, apresentando emissão na região do azul. A presença dos agentes de passivação na superfície dos pontos de carbono promoveu grande alteração no aspecto do brilho de emissão das dispersões de pontos de carbono quando observadas sob radiação UV. Todavia, somente o agente de passivação PEG1500N foi efetivo para promover uma melhoria considerável na eficiência quântica da amostra. Verificou-se, portanto, que diferentes agentes de passivação provocaram efeitos distintos nas propriedades emissivas apresentadas pelo produto final.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Os PC são uma classe de material muito versátil, e como já citado neste texto, podem ser usados em diversas aplicações. Os materiais caracterizados nesta tese estão em fase de testes para serem aplicados na obtenção de bioimagens. Resultados preliminares mostram que a fluorescência das amostras é estável em ambiente de elevada força iônica, o que é uma característica fundamental para aplicações em meio fisiológico. Ensaios de contato em células (citotoxicidade e internalização) também estão sendo conduzidos, em diferentes modelos celulares, para verificação da viabilidade celular, e obtenção de bioimagens das amostras CDotCEL e CDotCELPEG. Estes resultados são essenciais na verificação da possibilidade de elevar a complexibilidade dos ensaios de citotoxicidade, promovendo a marcação celular de tecidos para ensaios de obtenção de imagens *in vivo*.

Os materiais caracterizados nesta tese também estão sendo testados para a detecção de íons em soluções aquosas. Após a padronização da metodologia de quantificação dos íons, amostras reais apresentando íons contaminantes poderão ser avaliadas.

Outros agentes de passivação também poderão ser testados para melhorar ainda mais as propriedades óticas dos PC, em relação à amostra não passivada, CDotCEL. Além disso, a utilização de diferentes agentes de passivação de superfície promove a possibilidade de investigação dos efeitos de superfície nas propriedades que os PC apresentam.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WHITE, R. J. et al. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3401–3418, 2009.
- 2 OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- 3 TITIRICI, M. M., ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 103–116, 2010.
- 4 SOARES, A. R. P. et al. Contabilização e evidenciação dos créditos de carbono: um estudo de caso na empresa Suzano Papel e Celulose S.A. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 1407-1418, 2014.
- 5 CUNHA, N. R. V.; MAMED, D. O.; FEITOZA, F. R. Novas transformações da ciência, do meio ambiente e do Direito: O comércio dos certificados de créditos de carbono. **Hiléia: Revista do Direito Ambiental da Amazônia** v. 19, p. 251-270, 2013.
- 6 CHILD, M. **Industrial-scale hydrothermal carbonization of waste sludge materials for fuel production**. 2014. 109 páginas (Mestrado). Faculty of Technology, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finlândia.
- 7 AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 1787-1800, 1999.
- 8 YANG, H., RATINAC, K. R., RINGER, S. P., THORDARSON, P., GOODING, J. J., BRAET, F. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene? **Angewandte Chemie**, v. 49, n. 12, p. 2114-2138, 2010.
- 9 JOSÉ DOS SANTOS, L., ROCHA, G. P., ALVES, R. B., DE FREITAS, R. P. Fulereño: Química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 680-693, 2010.
- 10 XU, X. Y. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736-12737, 2004.
- 11 BOURLINOS, A. B., STASSINOPOULOS, A., ANGLOS, D., ZBORIL, R., GIANNELIS, E. P. Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots. **Small**, v. 4, n. 4, p. 455-458, 2008.
- 12 DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**, v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002.
- 13 SINKO, R.; QIN, X.; KETEN, S. Interfacial mechanics of cellulose nanocrystals. **MRS Bulletin**, v. 40, n. 4, p. 340-348, 2015.

- 14 PATWARDHAN, P. R., SATRIO, J. A., BROWN, R. C., SHANKS, B. H. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 323–330, 2009.
- 15 GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado de bio-óleo obtido por pirólise rápida da biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.
- 16 OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática da biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- 17 DEMIRBAS, A. The importance of biomass. **Energy Sources**, v. 26, p. 361–366, 2004.
- 18 GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUSA, R. A. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 571-581, 2009.
- 19 GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.
- 20 DEMIRBAS, A.; KUÇUK, M. M. Biomass conversion processes. **Energy Convers. Mgmt**, v. 38, n. 2, p. 151-165, 1997.
- 21 ALHO, C. B. V. **Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de Pinus sp. e Eucalyptus sp.** 2012. 46 páginas (Mestrado). Departamento de Ciências Ambientais e Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
- 22 SOHI, S. P. et al. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. . **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47-82, 2010.
- 23 LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environment management**. . London: Earthscan, 2009. 449 páginas
- 24 BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, p. 61-73, 1996.
- 25 FENGYI, D., ZHANG, M., LI, X., LI, J., JIANG, X., LI, Z., HUA, Y., SHAO, G., JIN, J., SHAO, Q., ZHOU, M., GONG, A. Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Nanotechnology** v. 25, p. 1-10, 2014.
- 26 MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem Soc Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- 27 DE MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais.** 2012. 189 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 28 RAVEN, P. H.; EICHHORN, S.; EVERT, R. **Biologia vegetal**. 6 edição. Rio de Janeiro: 2001. 715 páginas

- 29 ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose Biosynthesis and Function in Bacteria. **Microbiological Reviews**, v. 55, n. 1, 1991.
- 30 [http://www.jrs.eu/jrs\\_en/innovative-funktionen/uebersicht-funktionen-jrs-produkte/index.php](http://www.jrs.eu/jrs_en/innovative-funktionen/uebersicht-funktionen-jrs-produkte/index.php).  
Acesso em: Julho,2015.
- 31 DA SILVA, M. C. **Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose**. 2008. 138 páginas (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 32 SJOSTROM, E. **Wood Chemistry Fundamentals and Applications**. New York: Academic Press, 1981. 223 páginas
- 33 HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self assembly and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.
- 34 ANTÔNIO, R. V. et al. Produção de celulose bacteriana a partir de diferentes substratos. **Revista Técnico Científica IFSC**, v. 3, n. 1, p. 176-182, 2012.
- 35 SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules** v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.
- 36 NISHINO, T.; MATSUDA, I.; K., H. All cellulose composite. **Macromolecules**, v. 37, p. 7683-7687, 2004.
- 37 STREY, H. H. et al. DNA-DNA interactions **Current opinion in structural biology** v. 8, n. 3, p. 309-313, 1998.
- 38 DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19-32, 1998.
- 39 HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules** v. 9, p. 1974-1980, 2008.
- 40 SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. **Biomacromolecules** v. 10, p. 425-432, 2009.
- 41 LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Microcrystal Cellulose. **Langmuir** v. 18, p. 992-996, 2002.
- 42 HIRAI, A. et al. Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment. **Langmuir** v. 25, p. 497-502, 2009.
- 43 HELBERT, W.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic Nanocomposites Filled With Wheat Straw Cellulose Whiskers. Part I: Processing and Mechanical Behavior. **Polymer composites**, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.
- 44 CAO, X. et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Polymer Letters** v. 2, n. 7, p. 502-510, 2008.

- 45 LJUNGBERG, N. et al. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules** v. 6, p. 2732-2739, 2005.
- 46 HABIBI, Y.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. **Cellulose** v. 13, p. 679–687, 2006.
- 47 SASSI, J. F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995.
- 48 HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculating and Chiral-Nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents. **Langmuir** v. 16, p. 8210-8212, 2000.
- 49 HIROSAWA, S. M., K. NAKATSUBO, F. . Influence of carboxyl group on the acid hydrolysis of cellulose. **The Japan Wood Research Society**, v. 47, p. 141-144 2001.
- 50 SADEGHIFAR, H. et al. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 22, p. 7344-7355, 2011.
- 51 FLEMING, K.; GRAY , D. G.; MATTHEWS, S. Cellulose Crystallites. **Chemistry - A European Journal**, v. 7, n. 9, p. 1831-1836, 2001.
- 52 ORTS, W. J. et al. Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study. **Macromolecules**, v. 31, p. 5717–5725, 1998.
- 53 JAZAERI, E.; TSUZUKI, T. Effect of pyrolysis conditions on the properties of carbonaceousnanofibers obtained from freeze-dried cellulose nanofibers. **Cellulose** v. 20, p. 707-716, 2013.
- 54 WIEDNER, K. et al. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization. What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, v. 54, p. 91-100, 2013.
- 55 BRANT, J. C. **Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato**. 2011. 106 páginas (Doutorado). Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte - MG.
- 56 ELETO DA SILVA, E. **Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia** 2007. 198 páginas (Doutorado). Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- 57 ELETO DA SILVA, E. **Caracterização Física Do Carbono Pirolítico Utilizado na Produção de Próteses Valvulares Cardíacas Mecânicas**. 2002. (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- 58 EMMERICH, F. G. **Modelo granular, percolação, resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocorpo de babaçu tratado**

- termicamente a 2200oC**. 1987. 181 páginas (Doutorado). Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- 59 DUBEY, S. P. et al. Synthesis of graphene-carbon sphere hybrid aerogel with silver nanoparticles and its catalytic and adsorption applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 160–167, 2014.
- 60 SALAME, I. I., BANDOSZ, T. J. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 2120, p. 367-374, 1999.
- 61 XU, X. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 12736-12737, 2004.
- 62 LI, H., KANG, Z., LIU, Y., LEE, S. T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 46, p. 25, 2012.
- 63 ESTEVES DA SILVA, J. C. G., GONÇALVES, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1327-1336, 2011.
- 64 BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. **Angewandte Chemie**, v. 49, p. 6726 – 6744, 2010.
- 65 JUZENASA, P. et al. Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer. **Adv Drug Deliv Rev.**, v. 60, n. 15, p. 1600-1614, 2008.
- 66 TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO2 problem? **New Journal of Chemistry**, v. 31, p. 787-789, 2007.
- 67 CONDE, J. et al. Nanophotonics for Molecular Diagnostics and Therapy Applications. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-11, 2011.
- 68 MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.
- 69 WANG, Q. et al. Hollow luminescent carbon dots for drug delivery. **Carbon**, v. 59, p. 192-199, 2013.
- 70 LIU, H.; YE, T.; MAO, C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. **Angewandte Chemie**, v. 46, p. 6473-6475, 2007.
- 71 HU, S. L. et al. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. **Journal of Materials Chemistry** v. 19, p. 484-488, 2009.
- 72 DONG, Y., PANG, H., YANG, H. B., GUO, C., SHAO, J., CHI, Y., LI, C. M., YU, T. Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. **Angewandte Chemie**, v. 52, p. 7800 –7804, 2013.

- 73 DEMCHENKO, A. P., DEKALIUK, M. O. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 1, n. 4, p. 1-17, 2013.
- 74 WU, Z. L. et al. One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen doped amphoteric carbon dots for bioimaging from Bombyx mori silk natural proteins. **Journal of Materials Chemistry**, v. 1, p. 2868-2873, 2013.
- 75 LI, H. et al. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie**, v. 49, p. 4430-4434, 2010.
- 76 DA SILVA, J. C. G. E.; GONÇALVES, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1327-1336, 2011.
- 77 SAHU, S., BEHERA, B., MAITIB, T., MOHAPATRA, S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, v. 48, n. 70, p. 8835-8837, 2012.
- 78 RIGGS, J. E. et al. Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 5879-5880, 2000.
- 79 BOURLINOS, A. B. et al. Photoluminescent Carbogenic Dots. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4539-4541, 2008.
- 80 XU, Q., ZHOU, Q., HUA, Z., XUE, Q., ZHANG, C., WANG, XIAOYONG., PAN, D., XIAO, M. Single-Particle Spectroscopic Measurements of Fluorescent Graphene Quantum Dots. **ACS Nano**, v. 7, n. 12, p. 10654-10661, 2013.
- 81 LIM, S. Y., SHEN, W., GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 362-381, 2015.
- 82 WILLIAMS, A. T. R.; WINFIELD, S. A. Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-controlled Luminescence Spectrometer. **Analyst**, v. 108, p. 1067-1071 1983.
- 83 HORIBA, J. Y. A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields. <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantumyieldst rad.pdf>
- 84 SUN, Y. P. et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 128, p. 7756-7757, 2006.
- 85 BOURLINOS, A. B. et al. Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots. **Small**, v. 4, p. 455-458, 2008.
- 86 ZHOU, J. G. et al. An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). **Journal of the American Chemistry Society**, v. 129, p. 744-745, 2007.
- 87 ZHAO, Q. L. et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. **Chemical Communications**, p. 5116-5118, 2008.
- 88 TIAN, L. et al. Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 2803-2809, 2009.

- 89 LI, X., LAU, S. P., TANG, L., JIC, R., YANG, P. Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots. **Nanoscale**, v. 6, n. 10, p. 5323-5328, 2014.
- 90 SUN, Y.-P., WANG, X., LU, F., CAO, L., MEZIANI, M. J., LUO, P. G., GU, L., VECA, L. M. Doped Carbon Nanoparticles as a New Platform for Highly Photoluminescent Dots. **Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials Interfaces**, v. 112, n. 47, p. 18295–18298, 2008.
- 91 GONÇALVES, H. et al. Hg(II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, p. 702-707, 2010.
- 92 LI, X., CHANG, J., XU, F., WANG, X., LANG, Y., GAO, Z., WU, D., JIANG, K. Pyrolytic synthesis of carbon quantum dots, and their photoluminescence properties. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 2, 2013.
- 93 PARIÁ, G.; SAPTADI, D.; PRIHANDOKOC, B. Porous Carbon Spheres from Hydrothermal Carbonization and KOH Activation on Cassava and Tapioca Flour Raw Material. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 342-351, 2014.
- 94 FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160-177, 2010.
- 95 SHAFIZADEH, F.; FU, Y. Pyrolysis of cellulose. **Carbohydrate Research**, v. 29, p. 113-122, 1973.
- 96 TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36 p. 2328-2342, 2011.
- 97 BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1479–1493, 1999.
- 98 LIBRA, J. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 89-124, 2011.
- 99 DEMIRBAS, A.; KÜÇÜK, M. M. Delignification of *Ailanthus altissima* and spruce *orientalis* with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 27, p. 679–686, 1993.
- 100 HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1802-1810, 2011.
- 101 KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 17, n. 3, p. 515-521, 2013.
- 102 TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 787-789, 2007.

- 103 NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca de Tunge (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção do óleo.** 2012. 65 páginas (Mestrado). Departamento de Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul Santa Cruz do Sul - RS.
- 104 HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, v. 111, p. 257-266, 2013.
- 105 MOK, W. S. L.; ANTAL, M. J. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 31, p. 1157–1161, 1992.
- 106 MOCHIDZUKI, K.; SATO, N.; SAKODA, A. Production and characterization of carbonaceous adsorbents from biomass wastes by aqueous phase carbonization. . **Adsorption**, v. 11, p. 669–673, 2005.
- 107 HASHAIKEH, R. et al. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. . **Fuel**, v. 86, p. 1614–1622, 2007.
- 108 SHOJI, D. et al. Visualized kinetic aspects of decomposition of a wood block in sub and supercritical water. **Ind Eng Chem Res**, v. 44, p. 2975–2981, 2005.
- 109 STEMANN, J.; PUTSCHEW, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. **Bioresource Technology** v. 143, p. 139-146, 2013.
- 110 WATANABE, A.; MORITA, A.; OZAK, Y. Study on temperature-dependent changes in hydrogen bonds in cellulose I-beta by infrared spectroscopy with perturbation-correlation moving-window two-dimensional correlation spectroscopy. . **Biomacromolecules**, v. 7, p. 3164–3170, 2006.
- 111 MURRAY, J. B.; EVANS, D. G. The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal. **Fuel** v. 51, p. 290–296, 1972.
- 112 SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, p. 2281-2289, 2009.
- 113 CHANDRA, U. **Microwave Heating**. SMILJANIC, T. Rijeka, Croácia: 370 páginas p. 2011.
- 114 GUIOTOKU, M.; RAMBO, C. R.; HOTZA, D. Charcoal produced from cellulosic raw materials by microwave-assisted hydrothermal carbonization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, p. 269-275, 2014.
- 115 GUIOTOKU, M., HANSEL, F. A., NOVOTNY, E. H., MAIA, C. M. B. Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of cellulose. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 687-692, 2012.

- 116 LEE, J. W. et al. Initial graphite disorder of carbon lattice structures increase surface hydrophilicity and protein adsorption. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** v. 16, n. 11, p. 11896-11902, 2016.
- 117 CHEN, Y., LI, Z., ZHAO, Y. Purification and dispersibility of multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 90, n. 13, p. 2619-2624, 2016.
- 118 SADHUKHANA, M., BHOWMIKA, T., KUNDU, M. K., BARMAN, S. Facile synthesis of carbon quantum dots and thin graphene sheets for non-enzymatic sensing of hydrogen peroxide. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 4998-5005, 2014.
- 119 PENG, H., TRAVAS-SEJDIC, J. A Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates. **Chemistry of Materials Communication**, v. 21, n. 23, p. 5563–5565, 2009.
- 120 FALCO, C., BACCILE, N., TITIRICI, M. M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273-3281, 2011.
- 121 SEVILLA, M., FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose **Carbon**, v. 47, p. 2281–2289 2009.
- 122 SOUZA, D. R. D. S. et al. Cellulose nanocrystals: A versatile precursor for the preparation of different carbon structures and luminescent carbon dots. **Industrial Crops and Products** v. 93, p. 121-128, 2016.
- 123 WANG, X., CAO, L., YANG, S-T., LU, F., MEZIANI, M. J., TIAN, L. Bandgap-Like Strong Fluorescence in Functionalized Carbon Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 122, p. 5438-5442, 2010.
- 124 RIBEIRO, H., SILVA, G. G., CALADO, H. D. R., NEVES, J. C., SILVA, W. M., PANIAGO, R., SEARA, L. M., CAMARANO, M. C. Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine modified graphene oxide epoxy. **Polymer Testing**, n. 43, p. 182-192, 2015.
- 125 REN, P.-G., YAN, D-X., JI, X., CHEN, T.,; LI, Z.-M. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, v. 22, n. 5, p. 1-8, 2011.
- 126 LI, D., MULLEER, M. B., KANER, R. .B., WALLACE, G.G. Processable aqueous disoersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.
- 127 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** v. 340, p. 2376–2391, 2005.
- 128 WILEY, J. H.; ATALLA, R. H. Band assignments in the Raman spectra of celluloses. **Carbohydrate Research**, v. 160, p. 113-129, 1987.

- 129 WILEY, J. H., ATALLA, R. H. Raman spectra of celluloses. **IPC Technical Paper Series**, v. 226, p. 23 páginas, 1987.
- 130 EICHHORN, S.; M. HUGHES, R. S.; MOTT, L. Strain induced shifts in the Raman spectra of natural cellulose fibers. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 721-723, 2000.
- 131 DE MESQUITA, J. P., DONNICI, C. L., TEIXEIRA, I., PEREIRA, F. V. Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers** v. 90, p. 210-217, 2012.
- 132 PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels** v. 3, n. 10, 2010.
- 133 ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-1677, 2004.
- 134 TEIXEIRA, E. D. E. A. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.
- 135 BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. **Active Carbon**. New York, USA.: Marcel Dekker, 1988. 482 páginas
- 136 VIGOUROUX, R. Z. **Pyrolysis of biomass**. 2001. 113 pages Dissertation (Masters degree). Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- 137 FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., ÓRFÃO. J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon** v. 37, p. 1379-1389, 1999.
- 138 CHIPARA, A. C.; CHIPARA, D. M.; CHIPARA, M. Raman Spectroscopy of Carbonaceous Materials: A Concise Review. **Spectroscopy**, v. 26, n. 10, 2011.
- 139 OCARIS, E. R. Y. **Caracterização por espectroscopia Raman do endocarpo de babaçu tratado termicamente**. 2014. 75 (Mestrado). Departamento de física, Universidade Federal do Espírito Santo
- 140 TUINSTRA, F. K., J. L. . Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 1126-1130, 1970.
- 141 HE, X. Y. et al. Adsorption and Desorption of Methylene Blue on Porous Carbon Monoliths and Nanocrystalline Cellulose. **Applied Materials and Interfaces**, v. Just Accepted Manuscript, 2013.
- 142 FREITAS, J. C. C. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear em conjunção com outras técnicas experimentais**. 2000. (Doutorado). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

- 143 SCHETTINO JUNIOR, M. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. 2004. 79 páginas (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES.
- 144 TIAN, L., GOSH, D., CHEN, W., PRADHAN, S., CHANG, X., CHEN, S. Nanosized carbon particles from natural gas soot. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 2803-2809, 2009.
- 145 LU, J., YANG, J.-X., WANG, J., LIM, A., WANG, S., LOH, K. P. One pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. **ACS Nano**, n. 3, p. 2367-2375, 2009.
- 146 ZHAO, L., DI F, WANG, D., GUO, L.H., YANG, Y., WAN, B., ZHANG, H. Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: a novel insight into carbon dot optical properties. **Nanoscale** v. 5, n. 7, p. 2655-2658, 2013.
- 147 LIN, Y. C. et al. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 20097-20107, 2009.
- 148 DE, B.; KARAK, N. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. **RSC Advances**, v. 3, n. 22, p. 8286-8290, 2013.
- 149 RYU, J., SUH, Y.-W., SUH, D. J., AHN, D. J. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. **Carbon**, v. 48, p. 1990-1998, 2010.
- 150 PENG, J., GAO, W., GUPTA, B. K., LIU, Z., ROMERO-ABURTO, R., GE, L., SONG, L., ALEMANY, L. B. Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers. **Nano Letters**, v. 12, p. 844 - 849, 2012.
- 151 LARSSON, T., WEDBORG, M., TURNER, D. Correction of inner-filter effect in fluorescence excitation-emission matrix spectrometry using Raman scatter. **Analytica Chimica Acta** v. 583, p. 357-363, 2007.
- 152 WANG, Q. et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. **Carbon**, v. 39, p. 2211-2214, 2001.
- 153 HU, B. et al. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, v. 22, p. 813-828, 2010.
- 154 SEVILLA M, S. C., VALDES-SOLÍS T, MORALLÓN E, FUERTES AB. Highly dispersed platinum nanoparticles on carbon nanocoils and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2234-2238., 2008.
- 155 SUN, X.; LI, Y. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN semiconductor hollow spheres. **Angewandte Chemie**, v. 43, n. 29, p. 3827-3831, 2004.
- 156 SALAME, I. I., BANDOSZ, T. J. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 252-258, 2001.

- 157 ALVES, L. A. et al. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. **Applied Surface Science** v. 370, p. 486-495, 2016.
- 158 TAO, H., YANG, K., MA, Z., WAN, J., ZHANG, Y., KANG, Z., LIU, Z. In Vivo NIR Fluorescence Imaging, Biodistribution, and Toxicology of Photoluminescent Carbon Dots Produced from Carbon Nanotubes and Graphite. **Small**, v. 8, n. 2, p. 281–290, 2012.
- 159 BHUNIA, S. K., SAHA, A., MAITY, A. R. , RAY, S. C., JANA, N. R. Carbon Nanoparticle-based Fluorescent Bioimaging Probes. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-7, 2013.
- 160 SUN, Y.-P., ZHOU, B., LIN, Y., WANG, W., SHIRAL FERNANDO, K. A. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 128, p. 7756-7757, 2006.
- 161 ZHOU, J. et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. **Materials Letters** v. 66, p. 222-224, 2012.
- 162 ZHANG, Y. et al. Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen doped carbon dots. **Applied Surface Science** v. 387, p. 1236–1246, 2016.
- 163 X. CHEN, W. Z., Q. WANG, J. FAN. C8-structured carbon quantum dots: Synthesis, blue and green double luminescence, and origins of surface defects. **Carbon**, v. 79, p. 165-173, 2014.
- 164 CAO, P.-Y., LIU, Y.-L., LIN, Z.-T., HUANG, J.-F., CHEN, W.-Z., LIANG, J.-H., ZHOU, W., JIANG, G.-B. Lattice-matched carbon dots induced the oriented self-assembly of Cu nanoparticles. **Carbon**, v. 118, p. 625-633, 2017.
- 165 PAVIA, D., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G., VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700
- 166 SHEN, J., ZHU, Y., CHEN, C., YANG, X., LI, C. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2580-2582, 2011.
- 167 YUAN, F., WANG, Z., LI, X., LI, Y., TAN, Z., FAN, Z., YANG, S. Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 29, n. 3, 2017.
- 168 GERBER, I. et al. Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, p. 11467 – 11477, 2011.

## PUBLICAÇÕES E EVENTOS

Os resultados obtidos através do desenvolvimento desta pesquisa encontram-se nas publicações listadas abaixo.

### Artigos

Souza, Debora Rosa da Silva, Caminhas, Larissa Durães, de Mesquita, João Paulo, Lago, Rochel Monteiro, Pereira, Fabiano Vargas. *Cellulose nanocrystals: A versatile precursor for the preparation of different carbon structures and luminescent carbon dots.* Industrial Crops and Products, 2016, 93:212-128.

Souza, Debora Rosa da Silva., de Mesquita, João Paulo., Pereira, Fabiano Vargas. *Luminescent carbon dots obtained from Cellulose.* Submetido

### Trabalhos em Congressos

**Apresentação Oral:** *Preparação e Caracterização de Pontos de Carbono por meio da Carbonização Hidrotérmica Assistida por Microondas de Nanocristais de Celulose.* Debora Rosa da Silva Souza, Larissa Durães Caminhas, João Paulo de Mesquita, Luciano A. Montoro, Fabiano Vargas Pereira. 2015, Vitória-ES, Brasil. 6º Congresso Brasileiro de Carbono.

**Pôster:** *Preparação e caracterização de Pontos de Carbono por meio da carbonização hidrotérmica assistida por micro-ondas da celulose e nanocristais de celulose.* Larissa Durães Caminhas, Debora Rosa da Silva Souza, João Paulo de Mesquita, Luciano A. Montoro, Fabiano Vargas Pereira 2015, Vitória-ES, Brasil. 6º Congresso Brasileiro de Carbono.

**Apresentação Oral:** *Preparação e caracterização de pontos de carbono por meio da carbonização hidrotérmica assistida por microondas da celulose e nanocristais de celulose.* Larissa Durães Caminhas, Debora Rosa da Silva Souza, João Paulo de Mesquita, Luciano A. Montoro, Fabiano Vargas Pereira. 2015, Belo Horizonte-MG, Brasil. XXIX Encontro Regional da SBQ-MG.

**Pôster:** Preparation and characterization of carbon dots from cellulose nanocrystals. Debora Rosa da Silva Souza, João Paulo de Mesquita, Fabiano Vargas Pereira. 2014, João Pessoa-PB, Brasil. XIII Encontro da SBPMat.

## ANEXOS

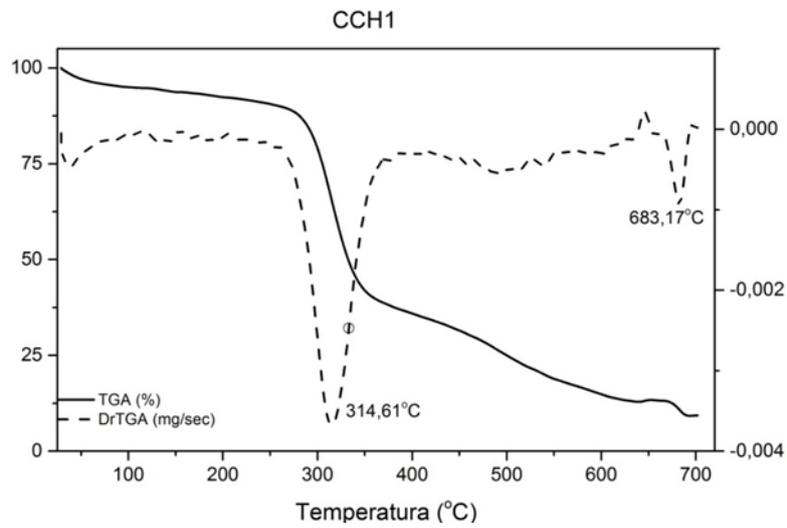


Figura S1: Análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DrTGA) da amostra CCH1.

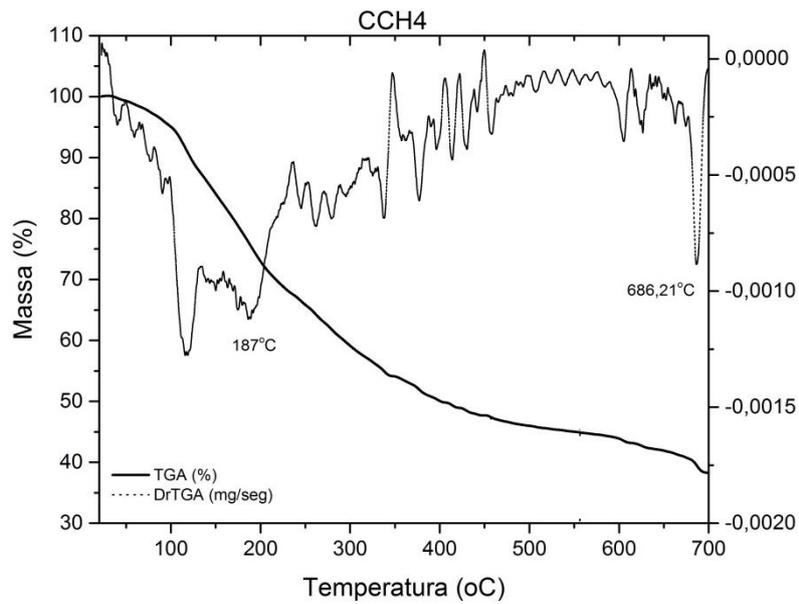


Figura S2: Análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DrTGA) da amostra CCH4.

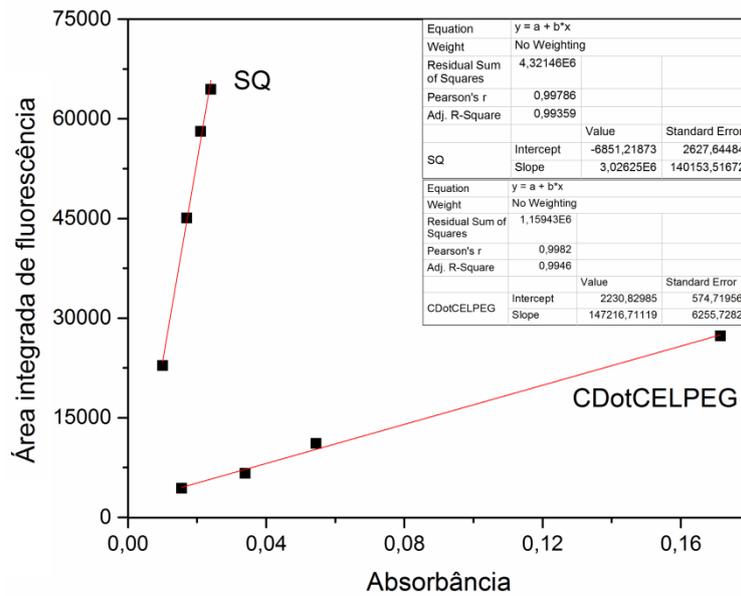


Figura S3: Regressão linear das amostras CDotCELPEG e SQ (padrão sulfato de quinino) para determinação de rendimento quântico.

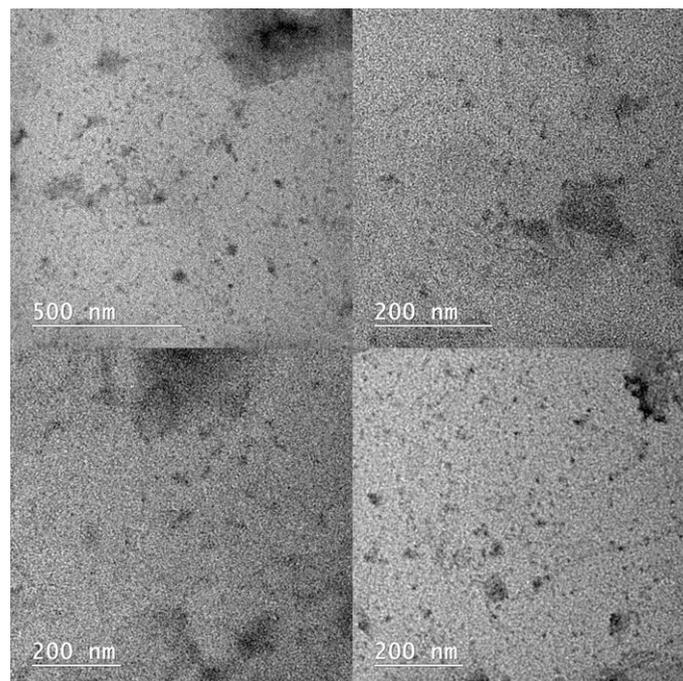


Figura S4: Imagens de MET da amostra CDotCELTEPA em diferentes magnificações.

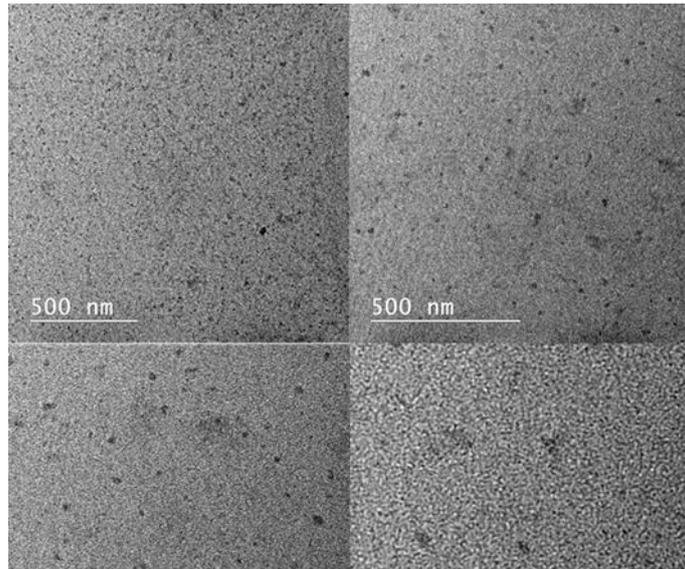


Figura S5: Imagens de MET da amostra CDotCELHDZ em diferentes magnificações.