

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**  
**CENTRO DE CIENCIAS NATURAIS E HUMANAS**

Gustavo Mello de Omena

**Celulose nanocristalina de fibra de Viscose funcionalizada com organosilano**

Trabalho de Conclusão de Curso

Santo André – SP

2019

Gustavo Mello de Omena

**Celulose nanocristalina de fibra de Viscose funcionalizada com organossilano**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal do ABC, junto a Disciplina NHT4046-15 Trabalho de Conclusão de Curso em Química, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia A. Silva Spinacé

Co-orientador: MSc. Asaph A. Jacinto

Santo André – SP

2019

Omena, Gustavo

**Celulose nanocristalina de fibra de Viscose funcionalizada com organosilano.**

Gustavo Mello de Omena. – Santo André: UFABC, 2019

23 f.

## RESUMO

A celulose nanocristalina (CN) possui caráter polar e hidrofílico o que compromete o seu uso como fase dispersa em compósitos poliméricos, já que as matrizes poliméricas são em sua maioria hidrofóbicas. A baixa dispersão dos compostos usados como fase dispersa e a falta de adesão na interface celulose-matriz diminuem a compatibilidade dos compósitos. Visando aumentar a compatibilidade, geralmente são usados agentes de acoplamento que são compostos que possuem em sua estrutura grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Neste trabalho foi usada a CN extraída usando o ultrassom de alta intensidade (HIUS) a partir de resíduos de fibras de viscose, a partir disso a CN obtida foi funcionalizada com o organosilano N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano (AAPS) a 22 °C e 80 °C. As amostras de CN pura e funcionalizada foram caracterizadas por Espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e MEV com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS). Os resultados do DLS e MEV indicaram que foi possível extrair a celulose nanocristalina usando HIUS, porém as análises de MEV mostraram que houve uma mistura de celulose nano e microestruturada. As análises por FTIR indicaram que não houve mudanças na estrutura molecular da celulose após a sonificação. Porém, não foram observadas as absorções características que indicariam a ocorrência da funcionalização da CN. Por outro lado, as análises de MEV/EDS detectaram a presença de 0,21% de silício na superfície apenas da amostra funcionalizada com AAPS a 80 °C. Este resultado indicaria a ocorrência da reação de funcionalização, no entanto esta porcentagem em massa (0,21%) é inferior ao limite de detecção do MEV/EDS que é em torno de 0,50% em massa, o que descarta a hipótese de ocorrência da reação.

**Palavras-chave:** Celulose nanocristalina, funcionalização, fibras lignocelulósicas, compósito polimérico.

## ABSTRACT

Nanocrystalline cellulose (CN) has polar and hydrophilic characteristics that compromise its use as a dispersed phase in polymeric composites, because the polymer matrixes are mostly hydrophobic. The low dispersion of the compounds used the dispersion phase and the lack of adhesion at the matrix cellulose interface decrease the compatibility of the composites. In order to increase, coupling agents are generally compounds having hydrophilic and hydrophobic groups in their structure. In this manner the CN used for functionalization was extracted from waste viscose fiber using high intensity ultrasound (HIUS) and functionalized at 22 °C and 80 °C with the N-( $\beta$ -aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane (AAPS). The samples of pure and functionalized CN were characterized by Dynamic light scatter (DLS), spectroscopy in the infrared region (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and MEV with X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM / EDS). The results of DLS and MEV indicated that it was possible to extract a cellulose nanocrystalline using HIUS, but the SEM analyzes showed that were obtained a mixture of nanosized and microstructured cellulose. The FTIR analysis indicated that no changes were made to the molecular structure of the cellulose after sonification. However, the characteristic absorptions that indicate the occurrence of CN functionality were not observed. On the other hand, SEM / EDS analyzes detected the presence of 0.21% Silicon on the surface of the AAPS functionalized sample at 80 oC. This result would indicate the occurrence of the functionalization reaction, however, this percentage by mass (0.21%) is lower than the detection limit of the SEM / EDS that is around 0.50% by mass, which discards the hypothesis occurrence of the reaction.

**Keywords:** Nanocrystalline cellulose, functionalization, lignocellulosic fibers, polymer composite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da celulose (BLEDZKI, 1999). .....	3
Figura 2: Reações das fibras de celulose com trialcóxissilano (ROJO <i>et al.</i> , 2015).....	4
Figura 3: Estrutura química do N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano (AAPS). .....	5
Figura 4: Estrutura resultante da reação da fibra de celulose funcionalizada com APS e o Polipropileno maleato (DIBENEDETTO, 2001) .....	5
Figura 5: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do AAPS. ....	10
Figura 6: Espectro de FTIR do N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano.....	12
Figura 7: Curva de intensidade de espalhamento de luz em função do raio da amostra de CN....	13
Figura 8: Micrografias de MEV das amostras de CN obtidas por HIUS: a) CN e CN funcionalizadas com AAPS: b) à 22 °C e c) à 80 °C.....	13
Figura 9: Espectros de FTIR das amostras de FV, CN, CN funcionalizada com AAPS a 22°C e a 80°C: a) 4000-650 $\text{cm}^{-1}$ ; b) 1750-900 $\text{cm}^{-1}$ .....	14

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	6
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	6
3.1. Materiais .....	6
3.2. Obtenção da celulose nanoestruturada .....	6
3.3. Funcionalização da CN com AAPS .....	7
3.4. Caracterização da CN e da CN funcionalizada .....	7
3.4.1. Espalhamento de luz dinâmico (DLS) .....	7
3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	8
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	8
3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	8
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	9
4.1. Caracterização do AAPS .....	9
4.2. Caracterização da CN pura e funcionalizada .....	12
4.2.1. Distribuição de tamanho .....	12
4.2.2. FTIR da CN pura e da CN funcionalizada.....	14
4.2.3. Análise de MEV/EDS das amostras de CN funcionalizadas com AAPS.....	15
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	18
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	18

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos os materiais convencionais como madeira, metais e cerâmicas vêm sendo substituídos por polímeros devido às suas diversas vantagens, como, menor densidade, facilidade de processamento, menor custo, entre outras (SAHEB, 1999). Com a necessidade de adequação dos polímeros para os mais diversos usos, uma alternativa é a formação de compósitos poliméricos (SAHEB, 1999). O compósito é um material com pelo menos duas fases, sendo que uma é denominada matriz e a outra que se encontra envolta pela primeira é chamada de fase dispersa. A matriz é responsável pela aparência do compósito, pela proteção da fase dispersa e por todas as suas características superficiais. Enquanto a fase dispersa pode ter sido adicionada com várias funções como estrutural, de barreira, de condutividade térmica, entre outras, melhorando as propriedades do material com relação à matriz, adequando à diversas aplicações (RABELLO, 2000).

Nesse contexto, tem crescido o interesse por nanocompósitos, que são materiais compósitos que possuem pelo menos uma das fases em dimensão com escala nanométrica. A presença de um material com dimensões nanométricas em uma das fases do compósito resulta em uma maior interação entre a matriz e a fase dispersa devido à maior área superficial específica da fase dispersa nano estruturada. Conseqüentemente, pode ocorrer um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. No caso da celulose como fase dispersa, o aumento das propriedades como resistência mecânica e biocompatibilidade pode ser bastante significativo comparado a um compósito convencional (DAMASIO, 2015; MORAES *et al.*, 2013).

Com a constante procura por materiais biodegradáveis que agredem menos o meio ambiente, o uso de fibras lignocelulósicas como fase dispersa em compósitos poliméricos vem surgindo como uma alternativa aos materiais “não biodegradáveis”. Isso ocorre, pois as fibras lignocelulósicas são materiais naturais, biodegradáveis e apresentam características interessantes para a melhora de propriedades de um compósito polimérico, como boas propriedades mecânicas e disponibilidade em diferentes morfologias. Fibras lignocelulósicas são fibras de origem vegetal encontradas na natureza e usadas “in natura”, são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. No entanto, as fibras lignocelulósicas podem apresentar diferentes propriedades de acordo com o teor de seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina), com



sua cristalinidade, com a qualidade e efetividade de sua produção que são dependentes das condições naturais, com a quantidade de defeitos em sua parede celular, fenômeno que afeta a cristalinidade e varia as propriedades do material de acordo com a direção das fibras, entre outros. Conseqüentemente a esses fatores sua ação como reforço em compósitos também pode variar (DAMASIO, 2015; RAZERA, 2006; ROJO *et al.*, 2013; TOMCZAK, 2010).

Por outro lado, as fibras de celulose regeneradas que são fibras de celulose que já passaram por alguns processos como extrusão, purificação, entre outros, apresentam uma menor quantidade de defeitos em sua parede celular, alta pureza e uniformidade (ROJO *et al.*, 2013) o que as tornam atraentes para o uso como fase dispersa em compósitos poliméricos. Dentre as fibras celulósicas regeneradas podem ser citadas as fibras de Viscose, o Modal, o Cupro, o Liocel, o Acetato e o Triacetato de celulose. As fibras de viscose são amplamente usadas e portanto foram escolhidas no presente estudo (ROJO *et al.*, 2015).

A fibra de viscose é produzida a partir de elementos naturais, como a polpa da madeira ou do linter de algodão. Inicialmente é realizada a dissolução das fibras de material celulósico, formando uma espécie de pasta celulósica, que por extrusão (processo de transformação no qual o material é forçado a passar por fieiras) e em contato com outra solução volta a precipitar-se gerando novamente o material fibroso, resultando assim na fibra regenerada de viscose (FIBRA CEL, 2000; PEREIRA, 2009).

As fibras de viscose são comumente utilizadas na produção de roupas. Durante o processo de fiação do tecido com a fibra de viscose ocorre a geração de resíduos que não possuem especificações adequadas para esse uso e que são descartados no processo.

Uma alternativa para os resíduos de fibra de viscose é usá-los para a extração de celulose nanocristalina (CN). A fibra macroscópica é formada por um conjunto de fibrilas de celulose, que possuem dimensão manométrica, portanto é possível isolar essas nanoestruturas e obter a CN. O método mais comum para esse processo de extração é a hidrólise ácida com ácido sulfúrico, mas sua geração de resíduos ácidos e seu alto consumo de energia estimulam a busca por outros processos, como o ultrassom de alta intensidade (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; DITZEL, 2016; HABIBI, 2010; KLEMM *et al.*, 2011).

A utilização de CN como reforço em compósitos poliméricos têm se tornado bastante atrativo, pois é um material de alta disponibilidade na natureza, de baixa densidade, com alta resistência e rigidez. O uso de CN como fase dispersa também possibilita a obtenção de

nanocompósitos transparentes, com baixo coeficiente de expansão térmica e podendo apresentar limite de resistência à tração maior do que o ferro fundido (DAMASIO, 2015; RAHIMI, 2017; ROSA, 2012). A Figura 1 mostra a estrutura química da celulose, que apresenta uma estrutura em conformação cadeira, contendo grupos hidroxilas que são responsáveis pela grande maioria das suas interações.

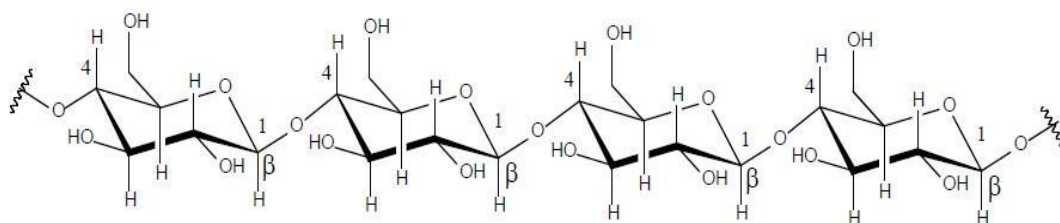


Figura 1: Estrutura química da celulose (BLEDZKI, 1999).

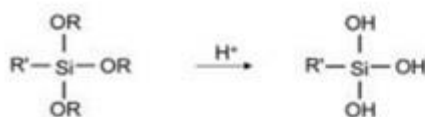
No entanto, a limitação para o uso da CN como reforço em um compósito polimérico é a incompatibilidade entre matriz e fase dispersa, pois a celulose é um material hidrofílico e alguns polímeros são predominantemente hidrofóbicos. Existem alguns métodos para minimizar essa incompatibilidade, entre eles estão os métodos físicos como o tratamento com plasma e o tratamento por descarga corona que é um tipo específico de tratamento com plasma realizado à pressão atmosférica, e métodos químicos como a utilização de agentes de acoplamento que reduzem o caráter hidrofílico da celulose com o intuito de melhorar a adesão entre as fases contínua e dispersa (BLEDZKI, 1999; BUZETO, 2017).

Os agentes de acoplamento são responsáveis por promover interações entre a fase dispersa e contínua. Esses compostos são reagentes químicos bifuncionais, ou seja, possuem regiões hidrofílicas e regiões hidrofóbicas na sua estrutura, cujos grupos funcionais devem promover interações favoráveis entre a fase dispersa e a fase contínua. Eles são utilizados para a formação de ligações químicas entre a celulose e a matriz polimérica (POLETTI, 2017). Agentes de acoplamento contendo grupos funcionais como os tri-alcóxissilanos  $[R'Si(OR)_3]$  são amplamente usados para melhorar a compatibilidade entre polímeros e fibras, favorecendo a

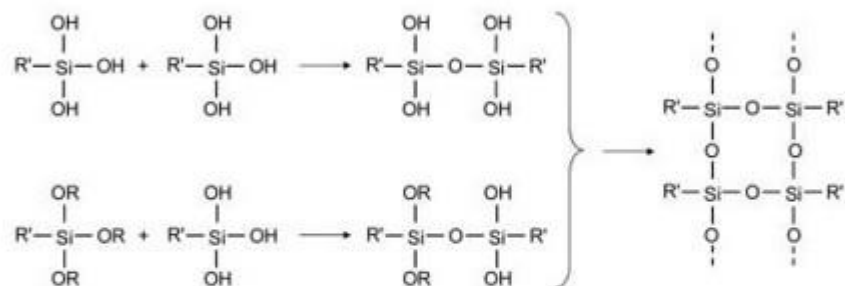
interação com a matriz polimérica, tornando as fibras mais hidrofóbicas e limitando sua absorção de umidade (ROJO *et al.*, 2015; TAIPINA *et al.*, 2012).

A reação do agente de acoplamento com a fase dispersa é chamada de funcionalização e envolve inicialmente a hidrólise dos grupos alcóxido formando grupos silanóis reativos  $[R'Si(OH)_3]$  (Figura 2a). A seguir ocorre a auto condensação do silanol (Figura 2b), a condensação deve ser minimizada formando apenas pequenos dímeros ou oligômeros para que ainda existam grupos silanóis livres para reagirem com o grupo hidroxila da celulose. A taxa de condensação é controlável ajustando o pH do sistema de hidrólise (ROJO *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2010). Os grupos  $[R'Si(OH)_3]$  interagem com os grupos hidroxila da celulose formando uma ligação de hidrogênio e posteriormente liberando água. A liberação de água resulta na formação de ligações covalentes Si-O-C finalizando o processo de compatibilização (Figura 2b) (ROJO *et al.*, 2015).

a) Reação de hidrólise do trialcoxissilano



b) Auto condensação formando dímeros e oligômeros



c) Reação de condensação da fibra celulósica com o trialcoxissilano

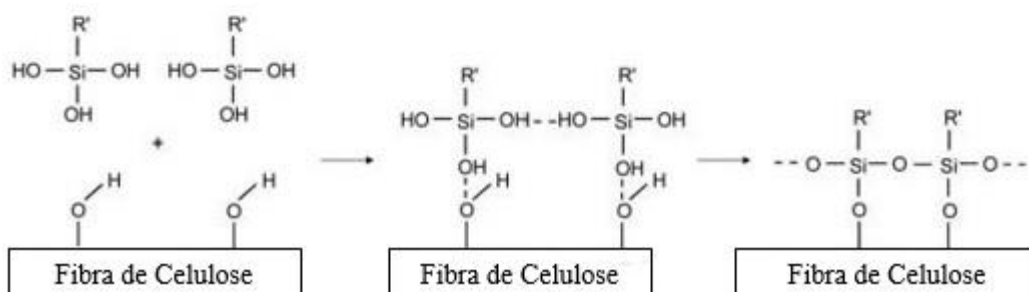


Figura 2: Reações das fibras de celulose com trialcoxissilano (ROJO *et al.*, 2015).

Dentre os organosilanos, o  $\gamma$ -aminopropiltriethoxysilano (APS) é o agente de acoplamento que vem sendo bastante usado para as fibras celulósicas e os polímeros (XIE *et al.*, 2017). Neste projeto foi usado o N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano (AAPS) que é similar ao APS, Figura 3.

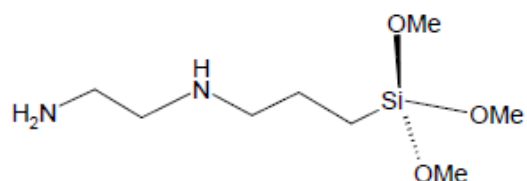


Figura 3: Estrutura química do N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano (AAPS).

Os grupos R' (amina, vinila, etc.) dos tri-alcoxissilanos [R'Si(OR)<sub>3</sub>] são os responsáveis pela interação com as matrizes poliméricas, pois são os grupos mais reativos da região hidrofóbica da molécula (ROJO *et al.*, 2015). Matías *et al.* (2000) estudaram compósitos de polipropileno maleato com celulose funcionalizada com APS, e obtiveram evidências da formação de amida secundária (Figura 4) e imida cíclica resultantes das interações entre a celulose funcionalizada com APS e o polipropileno maleato. A formação de imida cíclica é possível, mas a formação de amida terciária é improvável devido ao impedimento estérico dos grupos amino secundários do APS (MATÍAS *et al.*, 2000).

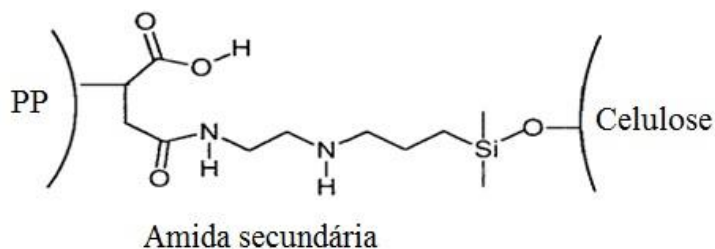


Figura 4: Estrutura resultante da reação da fibra de celulose funcionalizada com APS e o Polipropileno maleato (DIBENEDETTO, 2001)

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo extrair a CN usando o ultrassom de alta intensidade (HIUS) a partir de rejeitos de fibras de viscose provenientes do processo de fiação de têxteis. Funcionalizar a CN extraída com o N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano usado como agente de acoplamento e caracterizar a CN pura e funcionalizada por Espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e MEV com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS).

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais

Foram utilizados rejeitos de fibras de Viscose (FV) provenientes do processo de fiação da indústria têxtil e foram fornecidos por Cs Franco Ind. e Com. Têxtil LTDA (Itupeva-SP). Os reagentes utilizados para a funcionalização da CN foram: álcool etílico PA (Synth), ácido acético PA (Synth), N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano (Z-6020, Dow Corning) AAPS e água deionizada.

### 3.2. Obtenção da celulose nanoestruturada

A CN foi extraída a partir de FV moídas (Moinho Marconi, 048) e peneiradas em peneira com abertura de 0,149 mm. A seguir, foram imersas em água deionizada e sonificadas em ultrassom de alta intensidade (HIUS, Cole-Parmer, CPX750) com ponteira de 13 mm (1/2") e 750 W de potência, operando a 70 % da potência máxima, onde a temperatura foi controlada em banho de gelo (15-20°C).

Utilizou-se 0,1 g de FV moída em 300 mL de água deionizada e a sonificação foi realizada durante 47 min de processo, alternando em 10s ligado e 5s desligado; isto é, o período total de sonificação foi de 70 min. Em seguida, a amostra foi mantida em geladeira por 24 h.

Após esse período, a suspensão foi centrifugada em micro centrífuga de bancada (Nova Instruments, NI 1803) a 8000 rpm por 5 min. Todo o processo de extração da CN foi repetido visando obter massa suficiente para realizar a funcionalização da CN.

As suspensões foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL e congeladas por 40 min em N<sub>2</sub> líquido e mantidas a - 80°C até a liofilização. As suspensões aquosas de CN foram liofilizadas (LABCONCO Free Zone 6), por 48 h e armazenadas em temperatura ambiente. Essas condições foram estudadas em trabalho anterior (CARNEIRO, 2016) que mostrou ser a condição que se obteve a CN com o maior grau de cristalinidade.

### 3.3. Funcionalização da CN com AAPS

Foram realizadas funcionalizações da CN usando as temperaturas da reação de 22 °C (Kushwaha (2009)) e 80 °C (definida neste projeto para aumentar a eficiência da reação) com o organosilano (AAPS). As funcionalizações da CN com AAPS foram realizadas a partir de soluções 80/20 (v/v) de álcool etílico/água acidificada com ácido acético PA até pH 3,5. Foram adicionados à essas soluções, 2 % de AAPS em relação à massa de CN, e as soluções foram mantidas sob agitação por 30 min. A seguir foi adicionado 0,1 g de CN para cada solução. As soluções permaneceram sob agitação por mais 100 min. Após a reação as amostras foram lavadas com etanol a fim de remover resíduos do AAPS que não reagiu (KUSHWAHA, 2009; ROJO *et al.*, 2015).

### 3.4. Caracterização da CN e da CN funcionalizada

#### 3.4.1. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A medida de DLS permite a determinação de tamanho das partículas em suspensão na amostra analisada. Esta técnica foi utilizada para a determinação do raio hidrodinâmico equivalente das suspensões aquosas de CN pura, com o intuito de verificar a eficácia do processo HIUS. As medidas de DLS (AVL, LSE-5004) usando 1 mL das suspensões aquosas foram

realizadas a 25 °C, em um ângulo de detecção de 90°, com 3 corridas e duração de 20s de leitura para cada corrida.

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

Foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR, Perkin Elmer Frontier 100 FT-IR) do AAPS, da FV, da CN pura e das CN funcionalizadas com AAPS no modo de refletância total atenuada (ATR) na região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

#### 3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV foram realizadas com a CN pura e as amostras de CN funcionalizadas com AAPS. As micrografias de MEV foram obtidas usando o equipamento Compacto JSM-6010LA, usando voltagem de aceleração de 10kV. Todas as amostras foram recobertas em Sputtering (Sputtering Leica ACE200) com 10nm de ouro.

#### 3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi realizada a análise de RMN do AAPS. As medidas de RMN foram realizadas em colaboração com a Profa. Mirela Sairre do CCNH-UFABC. A amostra do AAPS foi dissolvida em Clorofórmio deuterado e o espectro de RMN foi obtido em uma dimensão (1D), ou seja, RMN de  $^1\text{H}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do AAPS

Antes da reação de funcionalização é importante verificar se o organosilano usado como agente de acoplamento (AAPS) não sofreu reação de hidrólise. Se a hidrólise ocorresse sem um controle de pH, então grande parte das moléculas do organosilano sofreriam condensação formando grandes polímeros, o que ocasionaria na falta de grupos hidroxila livres para interagir com os grupos hidroxila da celulose e conseqüentemente impossibilitaria a sua reação de funcionalização com a CN (ROJO *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2010). Foram realizadas análises de RMN de  $^1\text{H}$  e FTIR da molécula de AAPS para avaliar se o reagente estava adequado para a reação de funcionalização.

#### 4.1.1. RMN de $^1\text{H}$ do AAPS

A Ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de caracterização que se baseia na medida de absorção de radiação de radiofrequência por um núcleo em um campo magnético forte. A Figura 5 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do AAPS com sinais:  $\delta$  0.77 (2H, t, J = 2.7 Hz), 1.43 (2H, tt, J = 5.8, 2.7 Hz), 2.45 (4H, t, J = 2.7 Hz), 2.55 (2H, t, J = 5.8 Hz), 3.45 (9H, s).



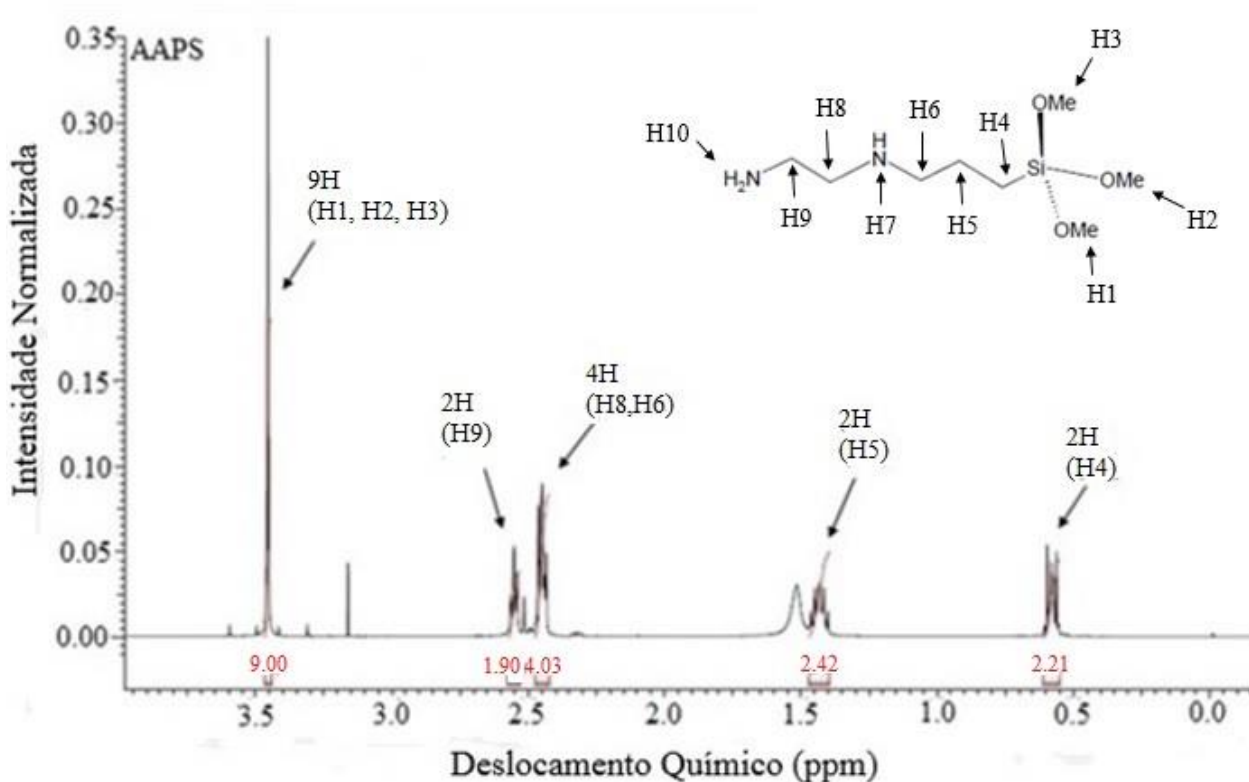


Figura 5: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do AAPS.

A hidrólise do agente de acoplamento ocorre nos oxigênios ligados aos grupos metilas como é apresentado na Figura 2. O espectro de RMN do AAPS mostra um singlete com integral 9 na região de 3,45 ppm, cuja integral é referente aos 9 átomos de hidrogênios dos grupos metilas nos quais ocorreria a reação de hidrólise. Portanto, se o trialcoxissilano estivesse hidrolisado esse pico não deveria estar presente ou teria uma integral menor de acordo com o número de oxigênios hidrolisados. Portanto, como foram observados os 9 hidrogênios nesta região do espectro, não há indícios formação de silanol no espectro de RMN do AAPS (SILVERSTEIN, 2005). No entanto, é possível observar que nos átomos de carbono cujo os hidrogênios são marcados como H5 e H4 que só teriam 2 hidrogênios cada um, as integrais do H5 e H4 são maiores do que 2, o que mostra que uma vez que a relação de valor das integrais e números de hidrogênios é realizada por meio de uma normalização, pode ter ocorrido hidrólise parcial do AAPS, pois com a normalização realizada com um valor um pouco acima de 2 não teríamos 9 hidrogênios no sinal dos grupos alcoxila.

O sinal em 2,55 ppm é referente aos hidrogênios identificados como H9 (Figura 5), uma vez que o seu sinal está bastante desblindado devido à proximidade com o grupo  $\text{NH}_2$ , apresentando um deslocamento químico característico de metileno ligado a  $\text{NH}_2$ . O sinal em 2,45 ppm possui uma integral igual a 4 o que significa que houve sobreposição de sinais entre dois metilenos, o H8 e H6 estão a mesma distância do grupo NH. Portanto este sinal sobreposto é referente aos Hidrogênios identificados como H8 e H6. Os sinais em 1,43 e 0,77 são referentes aos Hidrogênios H5 e H4 respectivamente, sendo o H5 mais desblindado devido a sua maior proximidade com o átomo eletronegativo. Os Hidrogênios identificados como H7 e H10 podem ser o sinal alongado próximo a 1,5 ppm, porém como são hidrogênios ligados diretamente ao nitrogênio muitas vezes seus sinais não aparecem no espectro devido a troca do Hidrogênio pelo Deutério (BATHISTA, 2005).

#### 4.1.2. FTIR do AAPS

O FTIR é uma técnica que fornece informações sobre a absorção de radiação do composto baseando-se nas suas energias vibracionais. O FTIR do AAPS, Figura 6, apresenta a banda em  $3283\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento das ligações N-H do grupo amina. As bandas em 2940, 2837 e  $1474\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos e dobramentos dos grupos  $\text{CH}_2$ . Em  $1602\text{ cm}^{-1}$  aparece a banda característica de deformação do grupo  $\text{NH}_2$ . A região de  $1070$  a  $1220\text{ cm}^{-1}$  é referente as vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e/ou Si-O-C, enquanto a banda em  $826\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligação Si-O (MATÍAS et al., 2000; MITAL, 2004; MOHAMADNIA et al., 2015; ROJO *et al.*, 2015; SILVA, 2014).

Também pode ser observada a banda em  $\sim 930\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada ao estiramento Si-O-H. Esta banda indica a ocorrência de hidrólise do agente de acoplamento (MATIAS et al., 2000) e a formação do grupo silanol o que poderia ser um problema devido a condensação decorrente desse processo de hidrólise. A presença de bandas em  $1113$  e  $1034\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas à condensação do AAPS hidrolisado e a formação de um polímero (CHIANG & KOENIG, 1981). Como não foram observadas por FTIR as bandas relativas à hidrólise do AAPS ( $1113$  e  $1034\text{ cm}^{-1}$ ), o que corrobora com os resultados de RMN que indicaram hidrólise parcial que é intrínseca do material e provavelmente é devido à umidade atmosférica, o reagente foi usado nas reações de funcionalização.

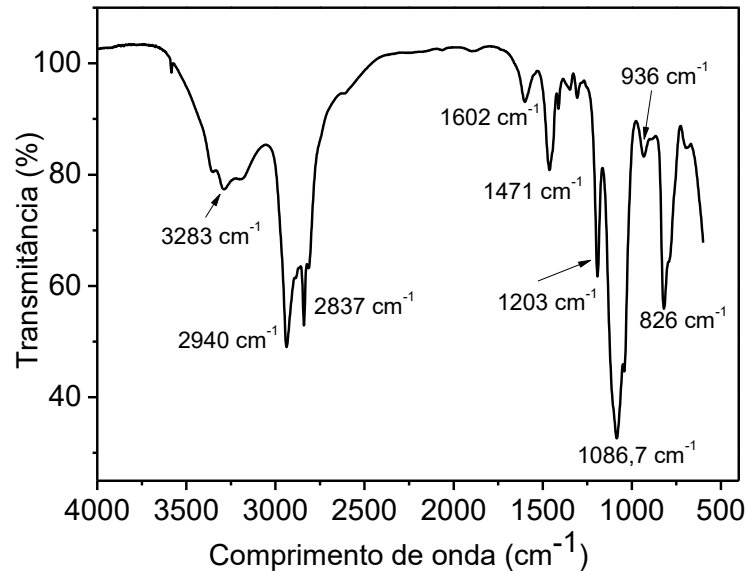


Figura 6: Espectro de FTIR do N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano.

## 4.2. Caracterização da CN pura e funcionalizada

### 4.2.1. Distribuição de tamanho

A análise de DLS é baseada no espalhamento de luz gerado por partículas ou moléculas. Por meio deste resultado é possível obter o raio equivalente ao tamanho da amostra analisada. A Figura 7 mostra a curva de intensidade de espalhamento em função do raio equivalente obtido pela análise de DLS. É possível observar um pico em torno de  $\sim 100$  nm que indica o tamanho médio das partículas da amostra de CN, indicando que foi possível obter celulose com dimensões nanométricas por meio do processo de HIUS. Shanmugarajaha et al. (2015) obteve celulose nanocristalina extraída do fruto de uma planta parecida com o dendê brasileiro por hidrólise ácida e a medida de DLS apresentou um pico com dispersão mais próxima aos 1000 nm, o que mostra que a dispersão de CN obtida neste trabalho possui partículas menores.

Na Figura 6, é mostrado um pico que apresenta raio entre  $\sim 10$  nm a  $\sim 1000$  nm, e o fato de possuir partículas na região dos 1000 nm indica que existe uma mistura de celulose com dimensões nano e micrométricas.

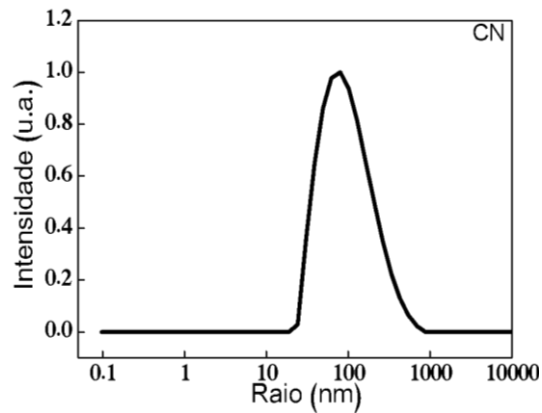


Figura 7: Curva de intensidade de espalhamento de luz em função do raio da amostra de CN.

A fim de confirmar a existência de uma mistura de celulose nano e microcristalina como foi indicado pela análise de DLS, também foram realizadas análises de MEV. O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma técnica que nos permite ver imagens em alta resolução da amostra analisada. A Figura 8 mostra as micrografias de MEV da CN pura (Figura 8a) e das amostras de CN funcionalizadas em 22 e 80 °C (Figura 8 b e 8 c) e é possível observar que existem fibras de celulose com dimensões micrométricas com diâmetro em torno de 20  $\mu\text{m}$ .

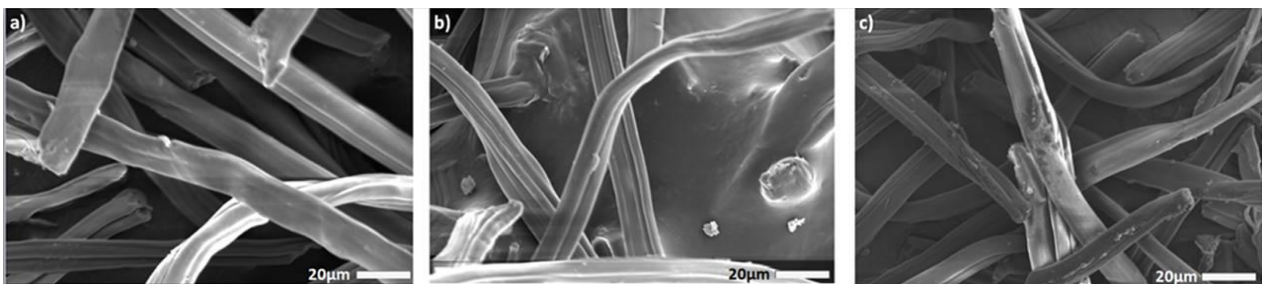


Figura 8: Micrografias de MEV das amostras de CN obtidas por HIUS: a) CN e CN funcionalizadas com AAPS: b) à 22 °C e c) à 80 °C.

As análises de MEV (Figura 8) corroboram com o resultado indicado por DLS (Figura 7) que a celulose sonificada é uma mistura de celulose nanocristalina e microcristalina. Wang e Cheng (2009) estudaram a extração de CN em diferentes condições usando o método de HIUS e também obtiveram uma mistura de celulose nano e microcristalina. Essa mistura de celulose nano

e microcristalina pode ter ocorrido devido ao desgaste da ponta do sonificador de alta intensidade, ou então as condições de sonificação devem ser modificadas, por exemplo aumentando o tempo de sonificação, a fim de obter apenas um material com dimensões nanométricas.

#### 4.2.2. FTIR da CN pura e da CN funcionalizada

A Figura 9 mostra os espectros de FTIR da FV, CN pura e das amostras de CN funcionalizadas com AAPS a 22 °C e a 80 °C. O FTIR foi utilizado para se obter informações sobre a estrutura química das amostras de CN antes e após a funcionalização.

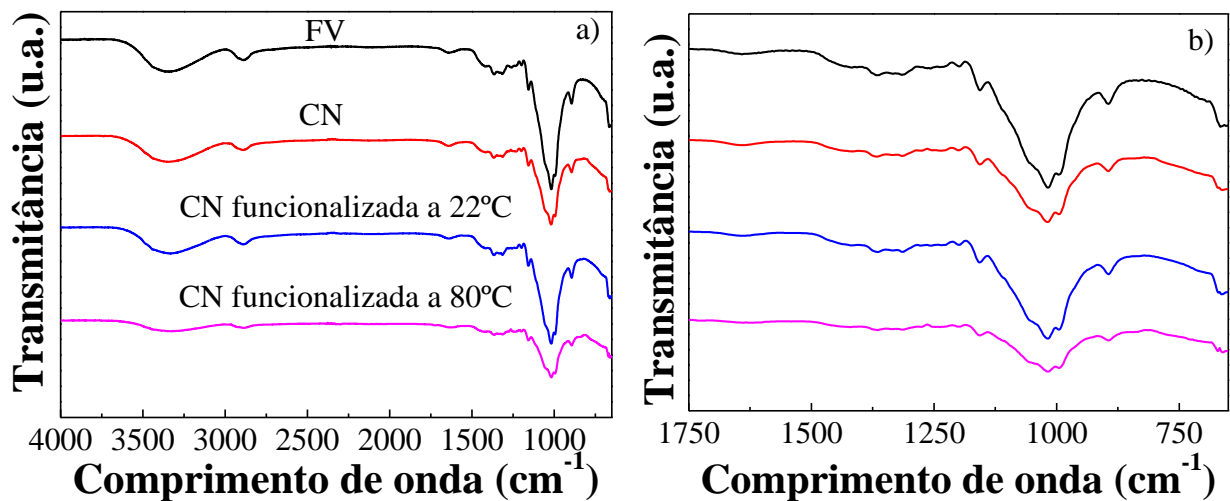


Figura 9: Espectros de FTIR das amostras de FV, CN, CN funcionalizada com AAPS a 22°C e a 80°C: a) 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ; b) 1750-900  $\text{cm}^{-1}$ .

Em todos os espectros observam-se as bandas características da celulose, ou seja, absorções dos grupos -OH e C-O-C principalmente entre 1870 - 730  $\text{cm}^{-1}$  (SPINACÉ et al., 2009). A análise por FTIR indicou que não ocorreu mudanças na estrutura molecular da celulose após o processo de sonificação.

A banda em 3340  $\text{cm}^{-1}$  vista em todos os espectros está relacionada às ligações -OH, referentes à vibração do estiramento de O-H das ligações de hidrogênio da celulose (SPINACÉ et

al., 2009). Também é possível observar em todos os espectros apresentados na Figura 9a a existência de uma banda em  $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ , essa banda é referente às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH presentes em hidrocarbonetos saturados e  $\text{CH}_2$ , característicos da celulose (SPINACÉ *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2011; POLETTI, ZATTERA & SANTANA, 2012; ROSA, 2012; ABIDI, CABRALES & HAIGLER, 2014).

Para a análise da funcionalização é importante identificar as bandas características do AAPS apresentadas na Figura 6. As bandas características das ligações Si-O-C observadas na Figura 6 ( $1070 - 1220 \text{ cm}^{-1}$ ) não foram encontradas nas amostras de CN funcionalizada a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que não ocorreu a funcionalização ou ocorreu sobreposição das bandas características da celulose. Uma alternativa para a análise do FTIR da CN funcionalizada seria a análise de uma banda que não seria sobreposta pelas bandas características da celulose. Portanto, a banda escolhida foi a banda em  $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de FTIR do AAPS (Figura 6).

A existência de uma banda em  $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada à presença de silano ligado às fibras após a funcionalização, uma vez que a banda em  $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação dos grupos  $\text{NH}_2$  do AAPS (ROJO *et al.*, 2015). O surgimento desta banda ( $1602 \text{ cm}^{-1}$ ) nos espectros das amostras de CN funcionalizadas indicaria a ocorrência da funcionalização. O aumento da concentração de silano produziria um aumento da intensidade relativa da banda em  $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$  (ROJO *et al.*, 2015). Matías *et al.* (2000) também realizaram a funcionalização da celulose utilizando várias concentrações de AAPS e observaram deformações nessa região do espectro que variou de intensidade em função do teor de organosilano utilizado na reação. Como não foi observada uma banda de intensidade em  $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$  nas amostras de CN funcionalizadas a  $22$  e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  este resultado pode indicar que a funcionalização não ocorreu. No entanto, como a técnica de FTIR por ATR pode não possuir sensibilidade suficiente para detectar a presença da formação da banda em  $1602 \text{ cm}^{-1}$  foi realizada a análise de MEV/EDS, com o intuito de verificar a presença de silício nas amostras de CN funcionalizadas.

#### 4.2.3. Análise de MEV/EDS das amostras de CN funcionalizadas com AAPS

A análise de MEV/EDS permite a obtenção de informações qualitativas e semiquantitativas da composição da amostra, sendo um sistema capaz de detectar átomos de

Carbono a Urânio (UNICAMP, 2017). Para complementar as análises de FTIR em que foram analisadas as ligações químicas presentes nas amostras, foi realizado o MEV/EDS das amostras funcionalizadas com o AAPS, o que foi uma nova abordagem na qual foram analisados ao invés de ligações, os elementos presentes nas amostras funcionalizadas, com o intuito de encontrar Silício nas amostras que no caso é o elemento característico do organosilano utilizado na funcionalização. Os resultados das análises para as amostras de CN funcionalizadas a 22 e 80°C estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Porcentagem em massa dos elementos existentes nas amostras de CN funcionalizadas com AAPS a 22 °C (CN-AAPS (22 °C)) e a 80 °C (CN-AAPS (80 °C)).

Elemento (% m/m)	Amostras	
	CN-AAPS (22 °C)	CN-AAPS (80 °C)
C	76,00	46,73
O	6,47	28,96
Nb	2,80	Nd
Au	14,72	24,10
Si	Nd	0,21
Total	100,00	100,00

É possível verificar nas duas amostras altas concentrações de carbono e oxigênio, elementos característicos da celulose. Na amostra funcionalizada à 22 °C foram obtidos 76,00% de carbono e 6,47% de oxigênio. Já na amostra funcionalizada à 80 °C foram encontrados 46,73% de carbono e 28,96% de oxigênio. A porcentagem de ouro nas amostras é referente a quantidade de ouro utilizada para cobrir as amostras para a análise de MEV/EDS e a porcentagem de nióbio encontrada na amostra funcionalizada à 22 °C pode ter sido alguma interferência já que não havia a presença deste elemento na amostra. Na CN funcionalizada à 22 °C não foi observado sinal de Silício (elemento característico dos organosilanos), o que corrobora com a análise de FTIR onde não foi verificado a presença dos grupos NH<sub>2</sub> característicos da funcionalização. Porém a amostra de CN funcionalizada à 80 °C observou-se a presença de 0,21% de Silício o que poderia indicar a ocorrência da funcionalização, pois as amostras após a funcionalização foram lavadas com álcool

a fim de remover resíduos do AAPS que não reagiu. No entanto, o limite de detecção do MEV/EDS é em torno de 0,50% m/m. Este resultado corrobora com a análise de FTIR evidenciando que os 0,21% de Silício detectado por EDS não podem ser considerados para afirmar a ocorrência da reação de funcionalização (UNICAMP, 2017). Uma vez que a análise de MEV/EDS é uma análise de superfície, se analisarmos apenas a porcentagem em massa do átomo de Silício na molécula de AAPS, desconsiderando os hidrogênios, uma vez que o equipamento não é capaz de identificar hidrogênios, esperaríamos uma porcentagem de Silício em torno dos 14%, no entanto como foram utilizados apenas 2% de AAPS em massa relacionado a quantidade de celulose, então a porcentagem esperada na amostra de CN seria de no máximo 2,8%, mas isso considerando toda a amostra, não apenas em um ponto específico da superfície. É possível que no ponto, a quantidade de Silício seja menor do que o limite de detecção do equipamento. Dessa maneira, há a necessidade de uma análise mais minuciosa do material funcionalizado.

A princípio a não ocorrência da reação química poderia estar relacionado à falta de grupos silanóis livres para reagirem com os grupos hidroxila da celulose. No entanto, as análises de RMN e de FTIR do AAPS mostraram que o reagente não estava pré-hidrolisado o que resultaria em auto condensação dos grupos silanol.

A análise com um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) poderia contribuir na análise do produto obtido, pois por meio desta técnica é possível obter a composição elementar pela determinação das energias de ligação dos átomos presentes na superfície da amostra, o que seria uma nova abordagem para verificar uma possível ligação Si-O-C entre CN e AAPS. Essa análise (XPS) seria importante principalmente para a amostra funcionalizada a 80 °C cuja análise de MEV/EDS indicou a presença de 0,21% de Silício, que apesar de estar abaixo do limite de detecção do equipamento não deve ser completamente descartada para a realização de análises futuras do material (DAMIANI & TATSCH, 2000).



## 5. CONCLUSÕES

Foi possível a extração da celulose nanocristalina usando o método de HIUS. Porém as técnicas de DLS e de MEV mostraram que ocorreu uma mistura de celulose nano e microestruturada, o que pode ter ocorrido devido ao desgaste da ponta do equipamento. A análise de FTIR indicou que não ocorreram mudanças na estrutura química da celulose após a sonificação. Porém, não foram observadas as absorções características do AAPS que indicariam a ocorrência da funcionalização da CN. As análises de MEV/EDS verificaram a presença de cada elemento presente na amostra e mostraram que a amostra que foi funcionalizada com AAPS a 80 °C apresentou a presença de silício na sua superfície, o que não foi observado para a amostra funcionalizada a 22 °C. No entanto, o teor de Silício detectado estava abaixo do limite de detecção do equipamento. Esse resultado corrobora com a análise de FTIR a hipótese de que não ocorreu a funcionalização nas duas amostras funcionalizadas em 22 e 80 °C.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S., DAVOUDPOUR, Y., ISLAM, M. N., MUSTAPHA, A., SUDESH, K., DUNGANI, R., JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665, 2014.
- ABIDI, N., CABRALES, L., HAIGLER, C. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 100, 9-16, 2014.
- BATHISTA, A. L. B. S. *Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- BLEDZKI, A. K., GASSAN., J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science.*, 24, 221–274, 1999.
- BUZETO, F. A. *Modificação de superfície da borracha natural por descarga corona*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2017.

CARNEIRO, A. L. Preparação e caracterização de nanocompósitos de polietileno com celulose nanoestruturada. Relatório de Iniciação Científica, UFABC, 2016.

CHEN, W., YU, H., LIU, Y., CHEN, P., ZHANG, M., HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 40, 1804-1811, 2011.

CHIANG, C., KOENIG, J. L. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino silane coupling agents on glass surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(2), 361–370, 1981.

DAMASIO, P.A.R. Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais: Tese M.Sc, 2015.

DAMIANI, F., TATSCH, P. J. X RAYS PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY. Unicamp, 2000.

DIBENEDETTO, A. T. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Materials Science and Engineering: A*, 302(1), 74–82, 2001.

DITZEL, F. I. Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos. Tese de Mestrado, UEPG, 2016.

EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N. E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S. J., PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1), 1–33, 2009.

FIBRA CEL. Fibra cortada de viscose. Disponível em:

<<http://www.abqct.com.br/artigost/Manual%20Fia%C3%A7%C3%A3o%20Viscose.pdf>>.

Acesso em: 17 de Fev. de 2019.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479–3500, 2010.

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438–5466, 2011.

KUSHWAHA, P. K., KUMAR, R. Effect of Silanes on Mechanical Properties of Bamboo Fiber-epoxy Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(5), 718–724, 2009.

MATÍAS, M. C., DE LA ORDEN, M. U., SÁNCHEZ, C. G., URREAGA, J. M. Comparative Spectroscopic Study of the Modification of Cellulosic Materials with Different Coupling Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000.

MITAL, K. L. Silane and other coupling agents. Vol 3, 2004.

MOHAMADNIA, Z., AHMADI, E., GHASEMNEJAD, M., HASHEMIKIA, S., DOUSTGANI, A. Surface Modification of Mesoporous Nanosilica with [3-(2-Aminoethylamino) propyl] trimethoxysilane and Its Application in Drug Delivery. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, No. 3, pp. 167-177, 2015.

MORAES, S. B., BOTAN, R., LONA, F. M. L. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química nova*, 37, No. 1, 2013.

PEREIRA, S. G. Materiais e processos têxteis. Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia de Santa Catarina (IFSC). Disponível em: <<https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/temp/0/07/20090218180450!MPTEX6.pdf>>. Acesso em: 17 de Fev. de 2019.

POLETTI, M., ZATTERA, A., SANTANA, R. M. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, E336-E343, 2012.

POLETTI, M. Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão. *Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada*. Vol 2 No. 4, 2017.

RABELLO, M. S. Aditivação de polímeros. Artliber Ed, 2000.

RAHIMI, K. S. Cellulose Reinforced Thermoplastic Composites By In-Situ Ring-Opening Polymerization. University of Southern Mississippi. Dissertations. 1419, 2017

RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. Tese de Doutorado, USP, 2006.

ROJO, E., ALONSO, M. V., DOMINGUEZ, J. C., DEL SAZ-OROZCO, B., OLIET, M., RODRIGUEZ, F. Alkali Treatment of Viscose Cellulosic Fibers from Eucalyptus Wood: Structural, Morphological, and Thermal Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013.

ROJO, E., ALONSO, M. V., DOMINGUEZ, J. C., DEL SAZ-OROZCO, B., OLIET, M., RODRIGUEZ, F. Optimization of the silane treatment of cellulosic fibers from eucalyptus wood using response surface methodology. *Journal of Applied Polymer Science*, 42157, 2015.

ROSA, S. M. Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas em nanocompósitos de polipropileno. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Tese (Doutorado em Química). 116p, 2012.

SAHEB, D. N., JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, 18, No. 4, 351-363, 1999.

SANTOS, R. M. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714, 2013.

SHANMUGARAJAH, B., KIEW, P. L., CHEW, I. M. L., CHOONG, T. S. Y., TAN, K. W. Isolation of NanoCrystalline Cellulose (NCC) from Palm Oil Empty Fruit Bunch (EFB): Preliminary Result on FTIR and DLS Analysis): preliminary result on ftir and dls analysis. *Chemical Engineering Transactions*, 45, 1705-1710, 2015.

SILVA, R. L. Influência dos agentes de acoplamento na degradação ambiental de compósitos de polipropileno-fibra de curauá. Tese de Mestrado, UFABC, 2014.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. B. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª edição, LTC, 2005.

SPINACÉ, M. A., LAMBERT, C. S., FERMOSELLI, K. K., DE PAOLI, M. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, 77, 47-53, 2009.

TAIPINA, O. M., FERRAREZI, F. M. M., YOSHIDA P. V. I., GONÇALVES C. M. Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent. *Science+Business Media Dordrecht*, 2012.

TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. Tese de Doutorado, UFPR, 2010.

UNICAMP (2017). Microscopia Eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de Raios X MEV/EDS. Disponível em: <[https://www.feq.unicamp.br/lrac/documentos/tecnica\\_mev\\_eds.pdf](https://www.feq.unicamp.br/lrac/documentos/tecnica_mev_eds.pdf)>. Acesso em: 05 de Mar. de 2019.

XIE, Y., XIAO, Z., MILITZ, H., HAO, X. Silane Coupling Agents Used in Natural Fiber/Plastic Composites. Handbook of Composites from Renewable Materials, Functionalization. Volume 4, (407-430), 2017.

XIE, Y., A. S. HILL, C., XIAO, Z., MILITZ, H., MAI., C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. Composites: Part A, 41, 806, 2010.

WANG, S., CHENG, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. Journal of Applied Polymer Science, 113(2), 1270–1275, 2009.