



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPCEM

JÉSSICA DA SILVA CHAGAS

ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SONOQUÍMICA DE
NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM DUAS ETAPAS A PARTIR DA CELULOSE
MICROCRISTALINA (MCC)

JOÃO PESSOA – PB

2022

JÉSSICA DA SILVA CHAGAS

**ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SONOQUÍMICA DE
NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM DUAS ETAPAS A PARTIR DA CELULOSE
MICROCRISTALINA (MCC)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba como exigência à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora:

Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos

Coorientador:

Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

JOÃO PESSOA – PB

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C433e Chagas, Jéssica da Silva.

Estudo cinético do processo de extração sonoquímica de nanocristais de celulose em duas etapas a partir da celulose microcristalina (MCC) / Jéssica da Silva Chagas. - João Pessoa, 2022.
98 f. : il.

Orientação: Amélia Severino Ferreira e Santos.
Coorientação: Eliton Souto de Medeiros.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Celulose. 2. Nanocristais. 3. Hidrólise sonoquímica. I. Santos, Amélia Severino Ferreira e. II. Medeiros, Eliton Souto de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 661.728.7(043)

JÉSSICA DA SILVA CHAGAS

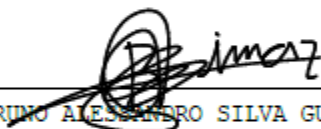
**ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SONOQUÍMICA DE
NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM DUAS ETAPAS A PARTIR DA CELULOSE
MICROCRISTALINA (MCC)**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível de mestrado, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em 25 de Fevereiro de 2022.

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:



Prof^a. Dra. AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS - UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientadora)



Prof. Dr. BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA
(Examinador Externo ao Programa)



Prof. Dr. JULIANO ELVIS DE OLIVEIRA
(Examinador externo à Instituição)

*Dedico este trabalho aos meus amados pais, irmã e
minha querida tia Márcia (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter guiado meus passos nessa longa trajetória e ter me dado forças pra seguir em frente.

A Universidade Federal da Paraíba (UFPB), por todo o suporte e infraestrutura, e em especial ao corpo docente do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, (PPCEM) que desempenharam sempre com dedicação as aulas ministradas e estiveram presentes em toda a minha caminhada acadêmica, possibilitando a realização desta etapa tão importante em minha vida profissional.

Agradeço imensamente a minha orientadora Profa. Amélia Severino Ferreira e Santos por toda dedicação, compreensão e aprendizados proporcionados a mim durante todo o desenvolvimento do trabalho. Obrigada por se colocar sempre a disposição para sanar minhas dúvidas e pela contribuição com seu vasto conhecimento.

A doutoranda em engenharia química, Laís Chantelle, que com seu coração generoso, se disponibilizou em realizar algumas das técnicas de caracterização necessárias, mesmo em meio ao cenário de pandemia vivido nos ultimos dois anos. Assim como os professores, Bruno Alessandro e Kelly Gomes que compõem o Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) e Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm), respectivamente.

Aos meus familiares, em especial os meus pais Vera e Alderi, que sempre investiram para que eu pudesse ter a melhor educação possível, pelo incentivo e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

A minha irmã Jullyana, por sempre acreditar no meu potencial quando nem eu mesma acreditei, por todo o suporte e palavras de incentivo, quando eu mais precisei.

Ao meu noivo, Eduardo, por toda a paciência e carinho, por estar presente em minha vida, me incentivando a ir atrás dos meus sonhos e especialmente por deixar os meus dias mais leves, você também faz parte desta conquista!

As minhas amigas e parceiras de pesquisa, Natália e Júlia, que me ajudaram incondicionalmente no laboratório, compartilhando das dificuldades, conquistas e acima de tudo conhecimento.

A Klívia, Jullyani e Maria Aline, minhas amigas de longa data que desde a graduação, sempre estiveram presente na minha vida, me auxiliando, encorajando e compartilhando dos momentos bons e ruins durante esse período do mestrado.

Ao CNPq e a CAPES pelo financiamento da pesquisa e pela bolsa de estudos a mim concedida.

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente me auxiliaram para que este trabalho fosse concluído. Estou certa de que esta etapa acrescentou muito no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

CHAGAS, J. S; ALMEIDA, J. N. S.; PEREIRA, A. C. L.; MEDEIROS, E. S.; LIMA, B. A. S. G.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; SANTOS, A. S. F. Effect of sonication time interval on the size and crystallinity degree of cellulose nanocrystals. In: *XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú-SC*

CHAGAS, J. S; ALMEIDA, J. N. S.; PEREIRA, A. C. L.; MEDEIROS, E. S; SANTOS, A. S. F. Extração sonoquímica de nanocristais de celulose, 2022, Brasil. Patente de invenção. Número de registro: BR1020220023565. Data de depósito: 08/02/2022, Instituição de registro: INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

RESUMO

Apesar dos inúmeros estudos envolvendo a extração de nanocristais de celulose, o gasto energético para que ocorra o isolamento destes nanocristais corresponde um fator que ainda precisa ser otimizado. Apesar disto, existem poucos estudos relatando a extração de nanocristais de celulose pelo método sonoquímico. Neste cenário, este trabalho buscou desenvolver uma rota alternativa ao método de hidrólise ácida convencional para produção de nanocristais de celulose, envolvendo o método sonoquímico, de forma a obter uma rota mais produtiva e com maior eficiência energética. Com base neste objetivo, nanocristais de celulose foram extraídos por hidrólise ácida sonoquímica em duas etapas, a partir da celulose microcristalina (1ª etapa) e a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa) utilizando o ácido sulfúrico a 64% (v/v) a uma temperatura de 45 °C. Assim como também nanocristais de celulose foram extraídos nas mesmas condições por hidrólise ácida convencional para uma análise comparativa dos processos. Foram realizados estudos cinéticos para as duas etapas de extração sonoquímica visando compreender o efeito das variáveis (potência de ultrassom e tempo de hidrólise) no rendimento, tamanho médio, morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica dos nanocristais obtidos a partir da celulose microcristalina (MCC), conforme recebida e residual da primeira etapa de extração sonoquímica. As amostras de nanocristais de celulose foram caracterizadas por rendimento, espalhamento dinâmico de Luz (DLS), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM), termogravimetria (TGA) e Espectrofotometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A análise dos resultados mostrou que a partir da celulose microcristalina e das frações micrométricas da celulose, foi possível a obtenção de nanocristais de celulose com tempo de extração reduzido e com características compatíveis aos obtidos por hidrólise ácida convencional e consequentemente, adequadas para uso em aplicações industriais.

Palavras-chave: nanocristais, celulose, hidrólise sonoquímica.

ABSTRACT

Despite the numerous studies involving the extraction of cellulose nanocrystals, the energy expenditure for the isolation of these nanocrystals is a factor that still needs to be optimized. Despite this, few studies are reporting the extraction of cellulose nanocrystals by the sonochemical method. In this scenario, this work sought to develop an alternative route to the conventional acid hydrolysis method for the production of cellulose nanocrystals, involving the sonochemical method, to obtain a more productive route with greater energy efficiency. Based on this objective, cellulose nanocrystals were extracted by sonochemical acid hydrolysis in two steps, from microcrystalline cellulose (1st step) and the micrometric fraction of cellulose (2nd step) using 64% sulfuric acid (v/v) at a temperature of 45°C. As well as cellulose nanocrystals were extracted under the same conditions by conventional acid hydrolysis for a comparative purposes. Kinetic studies were carried out for the two stages of sonochemical extraction to understand the effect of the variables (ultrasound power and hydrolysis time) on the yield, average size, morphology, crystallinity and thermal stability of nanocrystals obtained from microcrystalline cellulose (MCC), as received and residual of the first stage of sonochemical extraction. Cellulose nanocrystal samples were characterized by nanocrystal yield, Dynamic Light Scattering (DLS), X-Ray Diffraction (DRX), Atomic Force Microscopy (AFM), Thermogravimetry (TGA), and Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR). The analysis of the results showed that from microcrystalline cellulose and micrometric cellulose fractions, it was possible to obtain cellulose nanocrystals with reduced extraction time and with characteristics compatible with those obtained by conventional acid hydrolysis and consequently suitable for use in industrial applications.

Keywords: nanocrystals, cellulose, sonochemical hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Artigos publicados anualmente entre os anos de 2000 a 2021. (Compilado em fevereiro de 2022). As pesquisas foram realizadas através do ScienceDirect, de acordo com as palavras-chave: cellulose nanocrystals, nanocrystalline cellulose e cellulose nanowhiskers. ...	17
Figura 2. Estrutura hierárquica morfológica da celulose.....	20
Figura 3. Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.	21
Figura 4. Regiões cristalinas e amorfas em uma fibra de celulose.....	22
Figura 5. Esquema do polimorfismo da celulose tipo I β e II. (a) Projeção da célula unitária ao longo do plano a-b; (b) Projeção da célula unitária paralela ao plano da rede (100), celulose tipo I e (010), celulose tipo II respectivamente.....	24
Figura 6. Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NCC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) algodão; (b) tunicado; (c) madeira e (d) bacteriana.	26
Figura 7. Representação esquemática do (a) mecanismo de hidrólise ácida; (b) da inserção de grupos sulfato na cadeia de celulose após hidrólise ácida com H ₂ SO ₄	32
Figura 8. Esquematização da onda de pressão que viaja através de uma solução.....	35
Figura 9. Esquematização do processo de obtenção de NCC por hidrólise ácida sonoquímica.	36
Figura 10. Celulose microcristalina (MCC) Microcel MC-101, utilizada para extração dos NCC.	41
Figura 11. Fluxograma representando a metodologia seguida no trabalho para obtenção de NCC. HC-3600: NCC extraídos por hidrólise ácida convencional; 1-NCC: NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica - 1ª etapa; 1-MC: Frações micrométricas da celulose e 2-NCC: NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica – 2ª etapa.	42
Figura 12. (a) Aspecto visual de 1-NCC-90A100, obtida por hidrólise ácida sonoquímica (1ª etapa) e (b) Suspensões coloidais de NCC, da esquerda para direita respectivamente, HC-3600; 1-NCC-70A130 e 1-NCC-90A100.	52
Figura 13. Suspensões coloidais de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica (2ª etapa), utilizando (a) 70% e (b) 90% da potência ultrassônica do equipamento em diferentes tempos de hidrólise.	53
Figura 14. Efeito do tempo ultrassônico no rendimento mássico de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa), utilizando (a) 50%; (b) 70% e (c) 90% da potência do equipamento.....	54
Figura 15. Efeito do tempo ultrassônico no rendimento mássico de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa), utilizando a) 70% e b) 90% da potência do equipamento.....	56
Figura 16. Distribuição de tamanho de partículas para amostras extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa), utilizando a)50%, b)70% e c) 90% de potência do equipamento.....	60

Figura 17. Mudança no tamanho médio de partículas vs. tempo de sonicação para NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa), utilizando 50%; 70% e 90% de potência do equipamento ultrassônico.....	61
Figura 18. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NCC extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa), utilizando a) 70% e b) 90% de potência do equipamento ultrassônico.....	62
Figura 19. Mudança no tamanho médio de partículas vs. tempo de sonicação para NCC obtidos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa) utilizando 70% e 90% de potência do equipamento ultrassônico.	63
Figura 20. Distribuição de partículas para os NCC obtidos a partir da hidrólise ácida convencional e condições ótimas de extração sonoquímica 1ª e 2ª etapa.....	64
Figura 21. Microscopia óptica das amostras: (a) MCC original; (b) 1-MC-50A170; (c) 1-MC-70A130; (d) 1-MC-90A100.....	67
Figura 22. Imagens de AFM dos NCC extraídos por hidrólise ácida convencional (a), HC-3600, e sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa): (b) 1-NCC-50A170; (c) 1-NCC-70A130 e (d) 1-NCC-90A100.	68
Figura 23. Imagens de AFM dos NCC (a) 2-NCC-70A180 e (b) 2-NCC-90A150.....	69
Figura 24. Distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e Razão de aspecto (L/D) para (a) 1-NCC-50A170, (b) 1-NCC-70A130 e (c) 1-NCC-90A100 obtidas através de várias imagens de AFM.	70
Figura 25. Distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e Razão de aspecto (L/D) para (a) 2-NCC-70A180 e (b) 2-NCC-90A150 obtidas através de várias imagens de AFM.....	71
Figura 26. Difrátogramas da MCC e NCC extraídos por hidrólise ácida assistida por ultrassom (1º etapa), utilizando (a) 50%; (b) 70% e (c) 90% da capacidade de potência do sonicador.	73
Figura 27. Difrátogramas das frações micrométricas da celulose e NCC extraídos por hidrólise ácida assistida por ultrassom (2ª etapa), utilizando (a) 70% e (b) 90% da capacidade de potência do sonicador.....	75
Figura 28. Difrátogramas dos NCC extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas 1ª e 2ª etapa de extração sonoquímica.	79
Figura 29. Espectros de FTIR da MCC e frações micrométricas da celulose obtidos nas condições ótimas de extração por hidrólise ácida sonoquímica (1ª etapa).....	81
Figura 30. Espectro de FTIR dos nanocristais de celulose extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas 1ª e 2ª etapa de extração sonoquímica.....	81
Figura 31. Curvas de TG e DTG para as amostras de MCC e frações micrométricas da celulose.	83
Figura 32. Curvas de TG e DTG para as amostras de NCC extraídos por hidrólise ácida convencional e sonoquímica (1ª e 2ª etapa) nas condições ótimas de tempo e potência.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grau de polimerização da celulose obtida através de diferentes fontes naturais.	23
Tabela 2. Propriedades da celulose nanocristalina e de outros materiais utilizados como agentes de reforços mecânicos.	27
Tabela 3. Exemplos de comprimento (L), diâmetro (d) e razão de aspecto (L/d) de NCC obtidos por diversas fontes de celulose, utilizando diferentes técnicas.	28
Tabela 4. Nomenclatura das amostras de NCC extraídas por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa).	44
Tabela 5. Nomenclatura das frações residuais microcristalinas sedimentadas provenientes da hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa).	45
Tabela 6. Nomenclatura das amostras de NCC extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa).	46
Tabela 7. Rendimento mássico total do processo de extração sonoquímica de NCC em duas etapas.	58
Tabela 8. Análise comparativa do rendimento mássico de NCCs obtidos por hidrólise ácida convencional e sonoquímica em duas etapas.	58
Tabela 9. Tamanhos médios de partículas de NCC extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas de extração sonoquímica 1ª e 2ª etapa.	64
Tabela 10. Diâmetro médio e distribuição granulométrica da MCC original e frações micrométricas da celulose obtidas após de extração sonoquímica em meio ácido em diferentes potências do sonificador.	65
Tabela 11. Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) a partir das imagens de AFM para 1-NCC-50A170; 1-NCC-70A130; 1-NCC-90A100; 2-NCC-70A180 e 2-NCC-90A100.	71
Tabela 12. Índice de cristalinidade da MCC original e NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica - 1ª etapa.	77
Tabela 13. Índice de cristalinidade das frações micrométricas da celulose e NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica – 2ª etapa.	78
Tabela 14. Índice de cristalinidade dos nanocristais de celulose extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas 1ª e 2ª etapa de extração sonoquímica.	80
Tabela 15. Eventos térmicos associados à temperatura de ocorrência em cada amostra.	84
Tabela 16. Perda de massa associada aos eventos térmicos.	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATÖES

(E/ ρ) - M3dulo espec3fico

AFM - Microscopia de Força At3mica

D - Diâmetro

DLS - Espalhamento Dinâmico de Luz

DRX - Difract3o de Raios X

DTG - Derivada da curva de TG

E - M3dulo de elasticidade

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GP - Grau de polimerizaç3o

IC - 3ndice de cristalinidade

L - Comprimento

L/D - Raz3o de aspecto

MCC - Celulose Microcristalina

NCC - Nanocristais de celulose

R - Rendimento m3ssico de NCC

TG - Termogravimetria

TGA - An3lise termogravim3trica

TU - Teor de Umidade

ρ - Densidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	20
3.1	Celulose	20
3.1.1	Estrutura molecular	21
3.1.2	Estrutura supramolecular	22
3.1.3	Polimorfos	23
3.2	Nanocristais de Celulose (NCC)	25
3.2.1	Aplicações dos NCC	28
3.2.2	Extração dos nanocristais de celulose	29
3.2.3	Princípios e fundamentos do ultrassom	33
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
5	METODOLOGIA	41
5.1	Materiais	41
5.2	Métodos	41
5.2.1	Procedimento para extração de NCC por hidrólise ácida convencional	43
5.2.2	Procedimento para extração de NCC por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa)	43
5.2.3	Procedimento para extração de NCC por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da fração residual da MCC (2ª etapa)	45
5.2.4	Secagem das amostras de NCC e de frações micrométricas	47
5.3	Caracterizações	47
5.3.1	Determinação do rendimento mássico	47
5.3.2	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	48
5.3.3	Granulometria a Laser	48
5.3.4	Análises morfológicas	48
5.3.5	Difração de Raios-X (DRX)	50
5.3.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	50
5.3.7	Análise Termogravimétrica (TGA)	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
6.1	Aspecto visual das suspensões de nanocristais de celulose	52
6.2	Determinação do rendimento mássico	53
6.3	Espalhamento Dinâmico de Luz	59

6.4 Granulometria a laser	65
6.5 Análises Morfológicas.....	66
6.5.1 Microscopia óptica	66
6.5.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	67
6.6 Difração de raios X (DRX)	73
6.7 Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)	80
6.8 Análise Termogravimétrica (TGA)	82
7 CONCLUSÕES	88
8 REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A produção de nanocristais de celulose (NCC) iniciou-se na década de 90 e desde então vem sendo foco de inúmeras pesquisas. São materiais sustentáveis que possuem elevada cristalinidade, baixa densidade, alta razão de aspecto, natureza não-abrasiva, baixo coeficiente de expansão térmica, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas, tais como elevada rigidez (150 Gpa) equivalente a fibra de kevlar e resistência a tração cerca de duas vezes maior do que dessa fibra (7,5 Gpa), tais características justificam o interesse cada vez mais crescente nessas nanopartículas, como pode ser observado a partir da **Figura 1** (AZRINA *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2016; DUSFRESNE, 2013; DURAN *et al.*, 2011; EICHHORN *et al.*, 2010; HABIBI *et al.*, 2010; MOON *et al.*, 2011).

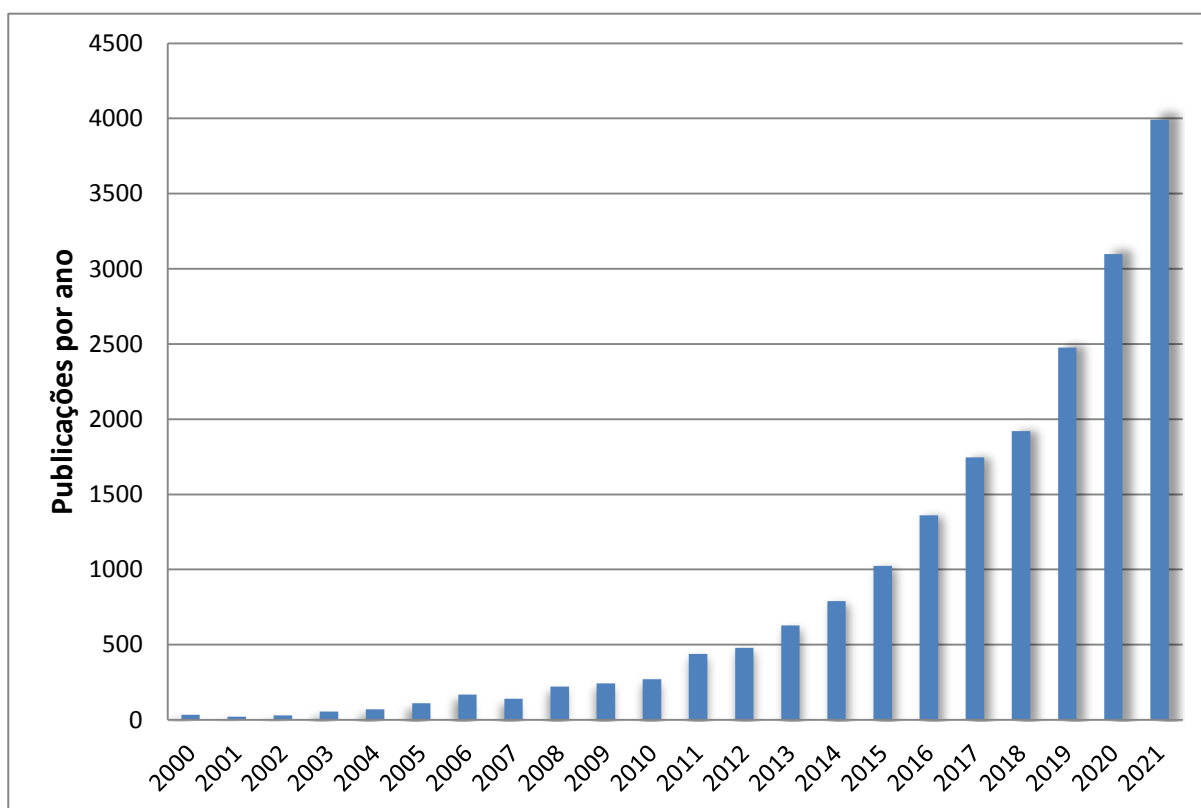
Estudos evidenciam seu grande potencial de aplicação em materiais compósitos principalmente como reforço em matrizes poliméricas, com o intuito de produzir materiais que sejam mecanicamente mais resistentes além de atender a demanda por nanocargas ambientalmente sustentáveis. As aplicações dos nanocompósitos reforçados com NCC são amplas, sendo as principais no campo: automotivo, aeroespacial, eletrônicos, materiais de construção civil, embalagens, cosméticos, farmacêutico e médico, este último com destaque no campo da medicina regenerativa (LI; YUE; LIU 2012; MOON *et al.*, 2011; DUFRESNE *et al.*, 2013; BRINCHI *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2011).

Estes nanocristais de celulose são partículas rígidas que possuem formato de agulhas, com largura de 10 a 20 nm e algumas centenas de nanômetros de comprimento. As propriedades e a estrutura deste material dependem principalmente da fonte e método de obtenção, podendo influenciar diretamente nos resultados de rendimento, morfologia, cristalinidade e propriedades químicas. Entre as fontes celulósicas para produzir nanocristais de celulose destacam-se a celulose bacteriana, celulose tunicada, além das de origem vegetal tais como algodão, madeira e palha de trigo (PENG *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2016; TANG, L. *et al.*, 2013; LI; YUE; LIU *et al.*, 2012; FILSON e DANWSON-ANDOH, 2009).

Com relação aos métodos de obtenção, as condições de extração devem ser estudadas e controladas de modo a obter nanocristais com a morfologia adequada. Várias abordagens têm sido utilizadas para produzir NCC e entre os métodos de

obtenção, destaca-se a hidrólise ácida, hidrólise assistida por enzimas, ultrassom ou hidrólise assistida por tecnologia física de microondas. Embora, o método mais frequentemente utilizado para dissolver os domínios amorfos da celulose seja a hidrólise ácida utilizando ácidos fortes tais como o ácido sulfúrico, nos últimos anos, verificou-se que a hidrólise ácida em conjunto com o tratamento ultrassônico têm sido utilizado para produzir NCC, de forma a isolar cristais únicos e definidos em uma suspensão coloidal estável (SHAHEEN; EMAM, 2017; GUO *et al.*, 2016; LI; Yue; LIU, 2012; FILSON e DAWSON-ANDOH, 2009; TANG, L. *et al.*, 2013; MISHRA, KHARKAR e PETHE, 2019).

Figura 1. Artigos publicados anualmente entre os anos de 2000 a 2021. (Compilado em fevereiro de 2022). As pesquisas foram realizadas através do ScienceDirect, de acordo com as palavras-chave: cellulose nanocrystals, nanocrystalline cellulose e cellulose nanowhiskers.



Fonte: Autor

O tratamento ultrassônico pode promover mudanças na superfície da celulose, acarretando em sítios de reação mais ativos através da penetração de moléculas de ácido, resultando na remoção da região amorfa da celulose. Este método consiste em aplicar energia sonora a sistemas físicos (mecanoacústicos) e químicos (sonoquímicos), com frequências além da faixa audível, entre 20 e 1000 kHz. O efeito

ultrassônico é consequência do processo de cavitações acústicas durante o processo. Essas cavitações geram alta energia (10 kJ / mol a 100 kJ / mol) que podem resultar em processos de dobramento e erosão da superfície da celulose (LI; YUE; LIU, 2012; BUSSEMAKER; ZHANG, 2013; ALMEIDA; TEIXEIRA; KOESTER, 2008; WANG *et al.*, 2011). A grande vantagem deste método é o potencial de redução do tempo de extração, aliado a obtenção de NCC de alta razão de aspecto e cristalinidade, nas dimensões e morfologia do processo convencional. Deste modo, esta técnica pode ser considerada promissora na produção em larga escala de NCC (GUO *et al.*, 2016; FILSON e DAWSON-ANDOH, 2009).

No entanto, apesar da existência de inúmeras pesquisas envolvendo a produção de nanocristais de celulose, o gasto energético para que haja o processo de isolamento desses nanocristais, ainda é um fator que precisa ser otimizado. Dado o interesse tecnológico dos NCC, a produção destas nanopartículas tem sido desenvolvida por pesquisadores utilizando diversos métodos alternativos com o objetivo de reduzir os tempos de reação e melhorar o rendimento, tornando os NCC comercialmente viável (MISHRA, KHARKAR e PETHE, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova tecnologia de extração de nanocristais de celulose, utilizando processo de sonicação química que tenha maior eficiência energética e produtividade.

2.2 Objetivos específicos

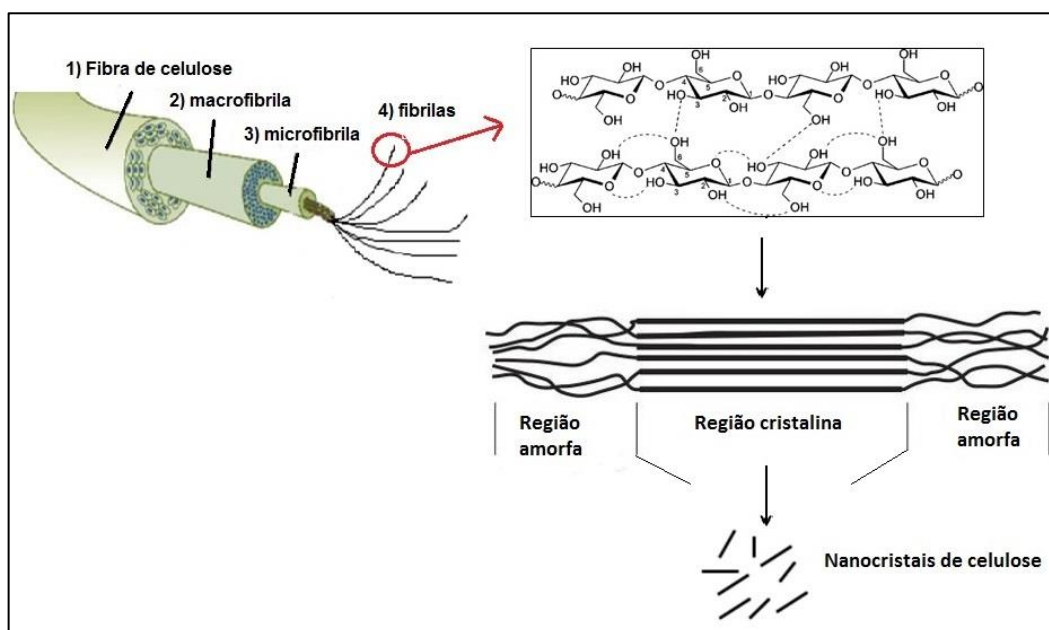
- Estudar a cinética de extração sonoquímica dos NCC obtidos a partir da celulose microcristalina (1ª etapa) e fração micrométrica da celulose proveniente da primeira etapa de extração para até duas condições ótimas de potência de ultrassom e tempo de hidrólise (2ª etapa);
- Caracterizar o rendimento, tamanho de partícula, cristalinidade, estabilidade térmica, razão de aspecto assim como monitorar alterações na estrutura química dos NCC obtidos por hidrólise ácida convencional e sonoquímica (1ª e 2ª etapa) por espalhamento dinâmico de luz (DLS), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), respectivamente;
- Verificar se há efeito catalítico da hidrólise sonoquímica da fração micrométrica proveniente da primeira etapa de extração sonoquímica em meio ácido em relação a MCC original, por meio de alterações nos valores de tempo ótimo da segunda etapa de extração em relação à primeira etapa de extração;
- Caracterizar o tamanho de partícula, morfologia, cristalinidade, integridade da estrutura química e estabilidade térmica da MCC e frações micrométricas da celulose residual advinda da primeira etapa de extração sonoquímica para as condições ótimas de tempo de hidrólise e potência de ultrassom do conjunto de variáveis estudados na primeira etapa de extração sonoquímica em meio ácido;
- Realizar uma análise comparativa quanto ao tamanho de partícula, rendimento mássico, morfologia, integridade estrutural e a estabilidade térmica dos NCC obtidos através do processo de hidrólise ácida convencional e sonoquímica em duas etapas.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 Celulose

A celulose consiste num dos mais importantes polímeros naturais produzido na biosfera, no qual isoladamente corresponde a cerca de 40% de toda a reserva de carbono disponível (RABELO, 2010). É sem dúvidas o polímero renovável mais abundante do planeta Terra, sendo considerada por muitos autores, uma fonte de matéria-prima quase que inesgotável (BRINCHI *et al.*, 2013; BOSCHETTI, 2017). A produção anual da celulose é estimada em valores superiores a $7,5 \times 10^{10}$ toneladas em nível mundial e sua estrutura é predominante em plantas, alguns animais marinhos (por exemplo, tunicados) e em menor grau em algas, animais invertebrados, protozoários e até mesmo podendo ser sintetizada por fungos e bactérias (HABIBI *et al.*, 2010 e KLEMM *et al.*, 2005). A **Figura 2** apresenta a estrutura hierárquica morfológica da celulose.

Figura 2. Estrutura hierárquica morfológica da celulose.



Fonte: Adaptado de Martin-Martinez (2018).

De acordo com Klemm *et al.*, 2005 a hierarquia morfológica da celulose é definida por 1) fibra; 2) bandas microfibrilares ou macrofibrilas; 3) microfibrilas) e 4) fibrilas (**Figura 2**). O alinhamento entre as moléculas de celulose leva a formação da

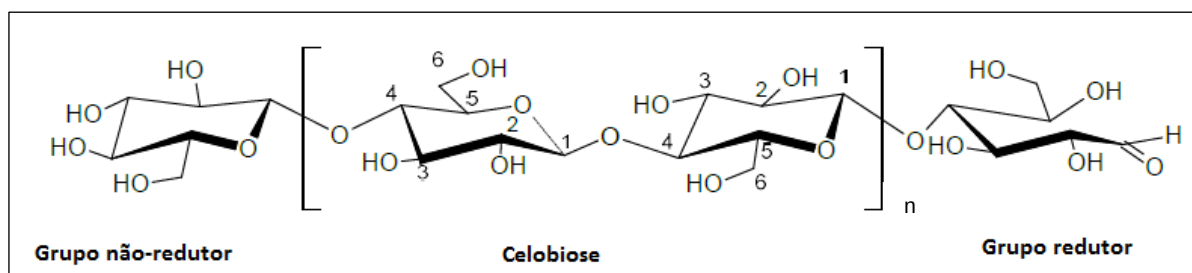
fibrila também denominada de miscela com dimensões laterais entre 1,5 e 3,5 nm, que se unem formando as microfibrilas com dimensões laterais entre 10 e 30 nm e várias centenas de nanômetros de comprimento. As fibrilas de celulose possuem domínios amorfos, no qual corresponde a regiões desordenadas e domínios cristalinos, no qual as cadeias de celulose apresentam ordem a longo alcance. No entanto, é a partir das regiões cristalinas contidas nas fibrilas que são isolados os nanocristais de celulose. (MOON *et al.*, 2011; SJOSTROM, 1993; BRINCHI *et al.*, 2013; BOSCHETTI, 2017).

3.1.1 Estrutura molecular

Independentemente da fonte de obtenção, a estrutura molecular da celulose, consiste em um homopolissacarídeo linear composto por unidades de β -D-glicopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo 1,4 (pois envolve os carbonos 1 e 4) (BRINCHI *et al.*, 2013; FENGEL; WEGENER, 1989). Frequentemente, na cadeia de celulose, as unidades de β -D-glicopirranose assumem a conformação em cadeira, que é a conformação de menor energia livre da molécula. Como consequência as ligações glicosídicas e os grupos -OH e -CH₂OH assumem posições equatoriais enquanto os átomos de hidrogênio ocupam as posições axiais (HENRIQUE, 2014).

De acordo com Henrique (2014) a unidade de repetição da celulose é um dímero de glicose com um ângulo de disposição de 180° entre suas ligações, conhecido como celobiose. Cada monômero é composto por três grupos de hidroxilas livres, que são responsáveis por interações de hidrogênio intra e intermoleculares, desempenhando um papel importante no direcionamento do empacotamento cristalino, assim como no controle das propriedades físico-químicas da celulose (TAIPINA, 2012 e BRINCHI *et al.*, 2013). A **Figura 3** mostra a representação da estrutura molecular da celulose e sua respectiva unidade de repetição, a celobiose.

Figura 3. Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.



Fonte: Autor

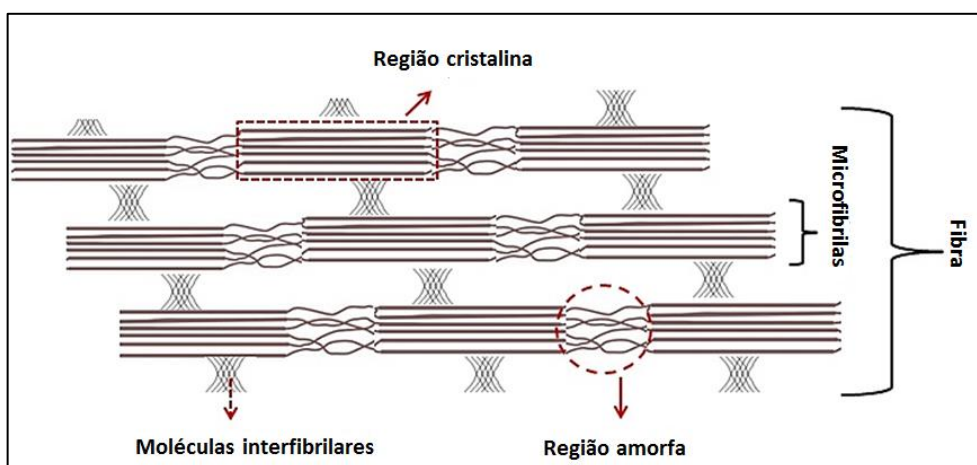
As ligações intramoleculares ocorrem especialmente em grupos OH com átomos de oxigênio de duas unidades de glicose em uma mesma unidade de celobiose, enquanto que as ligações intermoleculares ocorrem entre as moléculas de glicose adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (BOSCHETTI, 2017).

3.1.2 Estrutura supramolecular

A organização das macromoléculas em uma fibra de celulose não é uniforme em toda a sua estrutura. Assim, existem regiões cristalinas altamente ordenadas que se alternam entre regiões amorfas, desordenadas (DAMASIO, 2015). A **Figura 4** esquematiza as regiões cristalinas e amorfas existentes em uma fibra de celulose.

De acordo com Gambarato, (2010) e Klemm *et al.* (2005), as ligações de pontes de hidrogênio inter e intramoleculares são responsáveis por manter a rede cristalina intacta e resistente a tratamentos químicos e biológicos. A existência destas zonas cristalinas propicia um maior empacotamento dos cristais, no qual tornam a celulose completamente insolúvel nestas regiões, tanto em água quanto na maioria dos outros solventes orgânicos convencionais, com isto, a absorção só é possível em zonas amorfas em função de uma maior desordem da estrutura e existência de grupos hidroxilas mais acessíveis, contudo, a celulose é resistente a álcalis fortes, mas é facilmente hidrolisada por ácidos e é relativamente resistente a agentes oxidantes (KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 4. Regiões cristalinas e amorfas em uma fibra de celulose.



Fonte: Adaptado de Borjesson e Westman (2015).

Além do grau de polimerização, o índice de cristalinidade da celulose e as dimensões típicas também são dependentes de sua fonte de obtenção e processamento. O grau de polimerização da celulose em algumas de suas diferentes formas é apresentado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Grau de polimerização da celulose obtida através de diferentes fontes naturais.

Material celulósico	Grau de polimerização (GP)
Algodão	8000-15000
Linho	7000-8000
Madeira	8000-9000
Celulose Nativa (I)	3500 - 12000
Bactéria	2000 - 6000
Línter de algodão purificado	1000 - 3000
Polpas de madeiras comerciais	600 - 1500
Bagaço	700-900
Celulose Regenerada (II)	200- 600

Fonte: Adaptado de Boschetti, 2017; Wang; Zhu, e Du (2011).

Nas plantas superiores, a celulose desempenha um papel fundamental como elemento de reforço da parede celular, junto com a lignina e a hemicelulose, formando a biomassa lignocelulósica, podendo ser obtida a partir de resíduos agrícolas, por exemplo. Quando isolada dos outros constituintes da biomassa lignocelulósica, a celulose apresenta uma grande reatividade governada pela sua estrutura química e física, com propriedades muito superiores em comparação com a fibra lignocelulósica, em virtude do seu elevado grau de cristalinidade (DAMASIO, 2015). A celulose obtida do algodão possui grau de cristalinidade de aproximadamente 70%, devido a maior ordenamento de suas cadeias, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade de cerca de 40%. (LIMA; BORSALI, 2004; DAMASIO, 2015).

3.1.3 Polimorfos

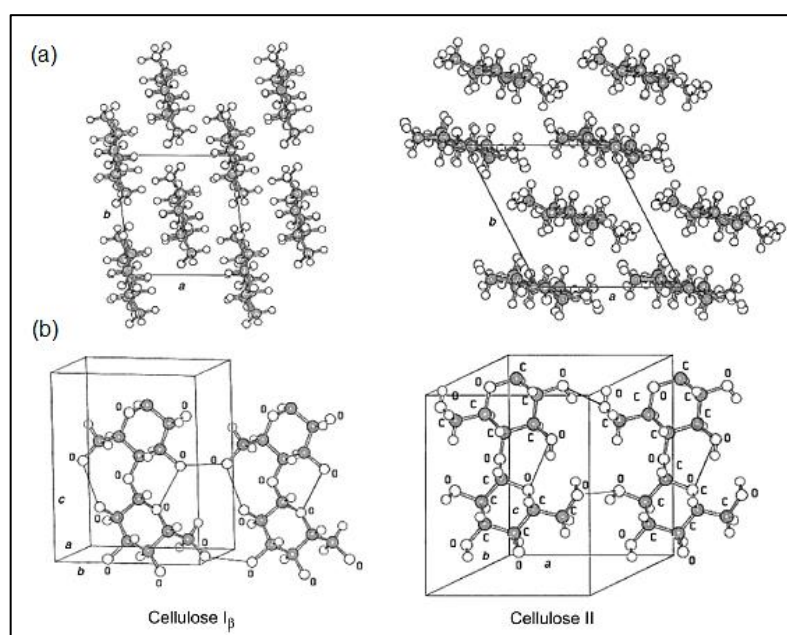
Nas regiões cristalinas da celulose existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina, formando o volume do cristal. Na área da cristalografia esse arranjo geométrico é denominado de célula unitária ou cela unitária, a qual apresenta dimensões bem definidas.

Nos estudos de Brinchi *et al.*, (2013) e Henrique (2014), ambos apresentam que as redes de interações inter e intramoleculares e as orientações moleculares podem variar, dando origem a polimorfos ou alomorfos. No caso da celulose existem mais de uma forma polimórfica, ou seja, não existe uma dimensão única para a cela unitária. Seis polimorfos de celulose foram identificados, I, II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}, onde cada uma destas formas cristalinas apresentam características físicas e químicas próprias (HABIBI *et al.*, 2010). Na natureza a celulose I é a forma cristalina mais abundante, logo é denominada de celulose nativa, apesar disto, não é considerada a forma mais estável da celulose termodinamicamente, enquanto que a celulose II pode ser produzida a partir da celulose I.

A celulose II é o polimorfo mais usual na indústria de processamento de celulose, além de ser considerada a forma alomorfa termodinamicamente mais estável, podendo ser obtida através de processos de dissolução da celulose e posterior precipitação/regeneração ou mercerização por tratamento com hidróxido de sódio aquoso (HABIBI *et al.*, 2010; OGEDA; PETRI, 2010).

A estrutura cristalina da celulose I pode ser descrita como uma célula unitária monoclinica ($I\beta$) e triclinica ($I\alpha$) (KLEMM *et al.*, 2005). As formas polimórficas da celulose $I\beta$ e II estão representadas na **Figura 5**.

Figura 5. Esquema do polimorfismo da celulose tipo $I\beta$ e II. (a) Projeção da célula unitária ao longo do plano a-b; (b) Projeção da célula unitária paralela ao plano da rede (100), celulose tipo I e (010), celulose tipo II respectivamente.



Fonte: Adaptado de Klemm *et al.*, (2005).

A celulose I α bem orientada é predominantemente encontrada nas paredes celulares de algumas algas, enquanto a celulose I β é encontrada em fibras de algodão, rami e na celulose proveniente de tunicados, sendo bem orientada e altamente cristalina (HABIBI *et al.*, 2010).

Devido à estrutura da celulose I ser metaestável, pode ser convertida ainda a celulose III a partir da amônia líquida, onde a obtenção da celulose III_I se dá a partir de fibras de algodão e rami brutas, enquanto a obtenção de celulose III_{II} ocorre a partir de fibras de rami mercerizadas. Ambas apresentam estruturas similares, se diferenciando apenas por meio de seus arranjos cristalinos, sendo paralelos para a celulose III_I e antiparalelos para a celulose III_{II} (ZANATA, 2017).

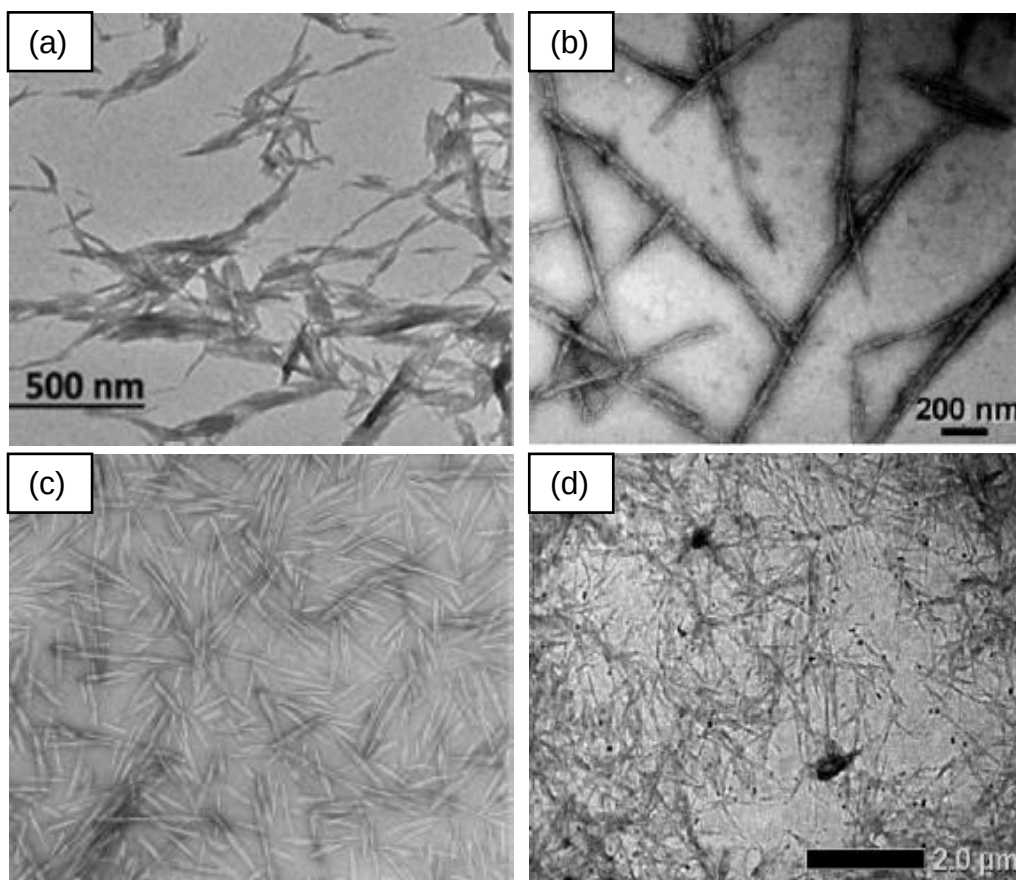
Já a celulose IV consiste no alomorfo produzido a partir da celulose III por aquecimento em glicerol a 260°C por cerca de 20 minutos. Duas estruturas podem ser obtidas, a celulose IV_I e a celulose IV_{II} que diferenciam por meio de seus arranjos, sendo IV_I paralelo e IV_{II} antiparalelo (HABIBI *et al.*, 2010).

3.2 Nanocristais de Celulose (NCC)

Existem três tipos principais de partículas à base de celulose: microfibras de celulose, nanofibras de celulose e nanocristais de celulose. Este último constituem de partículas rígidas em forma de bastão com 1 - 10 nm de largura e centenas de nanômetros de comprimento (AZRINA *et al.*, 2017). Na literatura existem inúmeras denominações para estas nanopartículas, tais como, cristalitos de celulose, cristais de celulose, celulose nanocristalina, nanocristais, whiskers ou nanowhiskers de celulose, entre outras (HABIBI *et al.* 2010; LIMA; BORSALI, 2004). A **Figura 6** apresenta algumas imagens de microscopia de transmissão eletrônica dessas nanopartículas.

Os NCC são constituídos por 100% celulose e possui elevado grau de cristalinidade, em torno de 54 e 88%, no qual promove alta resistência mecânica, assim como também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como, condutividade, elétrica, óptica, magnética, ferromagnética e dielétrica (HABIBI, *et al.* 2010; MOON *et al.*, 2011).

Figura 6. Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NCC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) algodão; (b) tunicado; (c) madeira e (d) bacteriana.



Fonte: Adaptado de Ramakrishnan, Ravishankar e Dhamodharan, (2019); Habibi *et al.*, (2010); Chen *et al.*, (2015) e Anwar *et al.*, (2015).

Diversos estudos da literatura evidenciam o uso crescente dos NCC como agente de reforço na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas e isso se deve principalmente a sua elevada área superficial específica, alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro), elevado módulo de elasticidade (cerca de 150 GPa) além da capacidade de atuar como um reforço significativo à baixos níveis de carga (MOREIRA, 2010; HELBERT; CAVAILLÉ; DUFRESNE, 1996; ŠTURCOVÁ; DAVIES; EICHHORN, 2005). Outras características atrativas que merecem destaque são a sua baixa densidade (1,566 g/cm³), natureza não abrasiva, caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade, baixo coeficiente de expansão térmica e módulo específico superior ao do aço. As propriedades mecânicas dos nanocristais de celulose são compatíveis com as de importantes materiais de reforço, (DUFRESNE, 2013) como é mostrado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Propriedades da celulose nanocristalina e de outros materiais utilizados como agentes de reforços mecânicos.

Material	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	Módulo específico (E/ ρ)
Celulose nanocristalina	1,5 – 1,6	100 – 130	81,3
Fibra de kevlar	1,5	60 - 125	83,3
Fibra de vidro	2,6	70	26,9
Aço	8,0	200 - 220	27,5

Fonte: Adaptado de Dufresne (2013).

Entre as fontes celulósicas existentes para a obtenção de NCC destacam-se as de origem vegetal (celulose microcristalina, polpa de madeira macia, algodão, palha de arroz, fibra de bambu, sisal, bagaço da cana de açúcar, etc), animal (tunicados) ou bacteriana (TANG, Y. *et al.*, 2013; AZRINA *et al.*, 2017; ANWAR; BUNDJALI; ARCANA, 2015). Neste trabalho, a fonte de celulose utilizada foi a MCC, que consiste em uma fonte comercialmente disponível e utilizada principalmente em aplicações na área farmacêutica e de alimentos. O preparo da MCC é realizado por hidrólise ácida de fibra de madeira altamente purificada sob condições controladas, no qual após neutralização e secagem por *spray drying* são formadas partículas porosas com diâmetros entre 10 – 50 μm , com alto teor de celulose, altamente cristalina, constituídas de microfibrilas de diversos tamanhos, fortemente ligadas umas as outras por pontes de hidrogênio (MOON *et al.*, 2011). A estrutura e as propriedades destas nanopartículas dependem principalmente de dois fatores: (i) biossíntese das microfibrilas de celulose, no qual depende da fonte utilizada e (ii) do processo de extração de NCC a partir das microfibrilas de celulose, que inclui quaisquer tratamentos prévios de purificação e desintegração da fibra. Assim como a estrutura e as propriedades, as dimensões geométricas (comprimento, L e diâmetro, d) também dependem da fonte de material celulósico e das condições sob as quais a hidrólise é realizada (MOON *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2011). Características geométricas típicas referentes aos NCC de diversas fontes de celulose obtidos por diferentes técnicas estão resumidas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Exemplos de comprimento (L), diâmetro (d) e razão de aspecto (L/d) de NCC obtidos por diversas fontes de celulose, utilizando diferentes técnicas.

Fonte de obtenção	L (nm)	d (nm)	Razão de aspecto (L/d)	Técnica	Referências
Bacterial	100 – 1000	10 – 50	2 - 100	TEM	Habibi, Lucia e Rojas (2010); Brinchi <i>et al.</i> , (2013); Peng <i>et al.</i> , (2011)
Algodão	100 – 150 150 – 210	5 – 10 5 – 11	10 – 30 15 – 42	TEM E-SEM	Habibi, Lucia e Rojas (2010); Brinchi <i>et al.</i> , (2013); Peng <i>et al.</i> , (2011)
MCC	~ 500	10	50	AFM TEM	Habibi <i>et al.</i> , (2010); Peng <i>et al.</i> , (2011); Cui <i>et al.</i> , (2016); Anžlovar; Huskic;Zagar (2016)
Sisal	100 – 500	3 – 5	20 – 167	TEM	Habibi <i>et al.</i> , (2010); Peng <i>et al.</i> , (2011)
Tunicados	> 1000	15 – 30	3 – 67	TEM	Habibi <i>et al.</i> , (2010); Peng <i>et al.</i> , (2011); Grishkewich <i>et al.</i> , (2017)
Valonia	> 1000	10 – 20	50 – 100	TEM	Habibi <i>et al.</i> , (2010); Peng <i>et al.</i> , (2011)
Madeira	100 – 300	3 – 5	20 – 100	AFM	Beck-candanedo; Roman; Gray, (2005); Peng <i>et al.</i> , (2011); Grishkewich <i>et al.</i> , (2017)

3.2.1 Aplicações dos NCC

Atualmente, a principal aplicação dos nanocristais de celulose é como reforço em matrizes poliméricas de nanocompósitos (HABIBI *et al.*, 2010; PENG *et al.*, 2011). Estas nanopartículas possuem potencial de aplicação em praticamente todos os campos tecnológicos, tais como os de embalagens, tintas, revestimentos, cosméticos, filmes antimicrobianos, filmes transparentes, implantes biomédicos, polímeros

eletroativos, indústria aeroespacial e automotiva, entre outros (SILVÉRIO, 2013).

Um campo especial é o de embalagens, visto que nesse setor há a crescente demanda por embalagens de alimentos que proporcione resistência mecânica e barreira para moléculas como gases (oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água, entre outros) e controle de sabor, aroma e migração de aditivos, por exemplo. Além disso, a combinação de diferentes fases de reforço em uma matriz de polímero tais como nanocristais de celulose e nanopartículas de prata, podem proporcionar sistemas multifuncionais com aumento da resistência mecânica e propriedades térmicas, fornecendo também uma resposta antimicrobiana (BRINCHI *et al.*, 2013).

A cristalinidade por birefringência de suspensões leva a fenômenos ópticos interessantes, tais como a formação de filmes celulósicos iridescentes sólidos, no qual a cor percebida do filme depende do tom da ordem colestérica e do ângulo de incidência da luz. As aplicações propostas para estes filmes incluem seu uso em papéis de segurança, cédulas, carteiras de identidade e passaportes, bem como revestimentos opticamente variáveis ou tintas, cuja cor depende do ângulo de visão (BRINCHI *et al.*, 2013).

Considerando sua segurança e eficácia, os NCC têm atraído cada vez mais atenção em aplicações biomédicas. Detaca-se que os NCC tem sido amplamente investigado para aplicação em engenharia de tecidos devido à capacidade de reforçar matrizes poliméricas e promover a proliferação celular, através de seu uso na regeneração de tecido ósseo, enxertos, liberação de drogas e na melhoria da adesão do implante ósseo. Além do mais, devido a sua excelente estabilidade coloidal, os NCC podem ser utilizados para o encapsulamento de biomoléculas e têm sido estudados como biosensores com o propósito de detectar biomoléculas, assim como diagnosticar doenças (GRISHKEWICH *et al.*, 2017; BRINCHI *et al.*, 2013).

Devido ao crescente interesse em sustentabilidade, destaca-se também o uso de NCC em vários sistemas de tratamento de água, tais como adsorção, absorção, floculação, filtração por membrana, degradação catalítica e desinfecção (GRISHKEWICH *et al.*, 2017).

3.2.2 Extração dos nanocristais de celulose

A literatura reporta que diversos métodos têm sido desenvolvidos nos últimos anos para a obtenção de NCC. Dentre os métodos de obtenção, destacam-se: hidrólise

ácida, hidrólise assistida por ultrassom, hidrólise enzimática, oxidação e dissolução em líquidos iônicos (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2019; LEUNG *et al.*, 2011; TAN; HAMID e LAI, 2015). Entretanto, o método mais utilizado para obtenção de nanocristais de celulose tem sido a hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes como o sulfúrico e o clorídrico (AZRINA *et al.*, 2017, HABIBI *et al.*, 2010; PENG *et al.*, 2011; BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

O processo de extração por hidrólise ácida se baseia na diferença de acessibilidade do ácido as regiões amorfas e cristalinas da celulose, que se encontram nas fibras presentes entre as microfibrilas. Por possuir desordem a longo alcance, a fase amorfa permite que o ácido se difunda e ataque as cadeias de celulose presente em seus domínios, enquanto que a fase cristalina é considerada impenetrável nas condições de ácido utilizadas. Sendo assim, as fibras presentes nas regiões amorfas são mais acessíveis, favorecendo então a hidrólise por meio da quebra das ligações glicosídicas, de forma a converter a fibra em frações nanométricas, e desta forma isolar os nanocristais de celulose (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). No caso de fibras vegetais, algumas etapas antecedem a hidrólise da fase amorfa da celulose. Inicialmente é necessário que a celulose seja purificada, por meios de pré-tratamentos, tais como branqueamento ou mercerização para retirada da lignina e hemicelulose. Tais procedimentos propiciam o inchamento da fibra e conseqüentemente facilita o ataque do ácido por hidrólise (SILVA *et al.*, 2009). Seguindo-se pela centrifugação, diálise e filtração da suspensão obtida. Posteriormente, tem sido aplicado após a hidrólise um tratamento mecânico de sonicação de forma a obter uma melhor dispersão dos NCC na suspensão coloidal (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; AZRINA *et al.*, 2017).

Alguns parâmetros de reação durante o procedimento de hidrólise ácida tais como, tipo e concentração do ácido, tempo e temperatura de reação e proporção ácido/celulose influenciam no rendimento, morfologia e nas propriedades dos NCC (HABIBI *et al.*, 2010; PENG *et al.*, 2011).

Frequentemente, a hidrólise ácida é realizada com ácidos fortes, tais como o sulfúrico ou clorídrico. De acordo com Habibi *et al.*, (2010), Vasconcelos *et al.*, (2017) e Araki *et al.*, (1999), apesar do ácido clorídrico aumentar a estabilidade térmica das nanopartículas, o mesmo gera cargas superficiais de baixa densidade com dispersabilidade limitada, no qual poderá promover floculação em suspensões aquosas. A força eletrostática existente entre as partículas não é suficiente para mantê-

las afastadas, causando então aglomeração, além do mais, íons cloreto são mais facilmente removidos por sucessivas lavagens com água (CORRÊA *et al.*, 2010). Por outro lado, estudos reportam que na hidrólise com ácido sulfúrico, obtém-se uma suspensão coloidal altamente estável, devido à alta carga negativa promovida pela sulfonação na superfície dos NCC, entretanto a presença de grupos sulfatos ($-\text{OSO}_3^-$) reduz a estabilidade térmica dos nanocristais de celulose (VASCONCELOS *et al.*, 2017). Logo, o tipo de ácido influencia diretamente nas propriedades de suspensão das partículas. A **Figura 7** representa esquematicamente o mecanismo de hidrólise ácida (**Figura 7a**) e o processo de inserção de grupos sulfato na cadeia de celulose após hidrólise ácida com H_2SO_4 (**Figura 7b**).

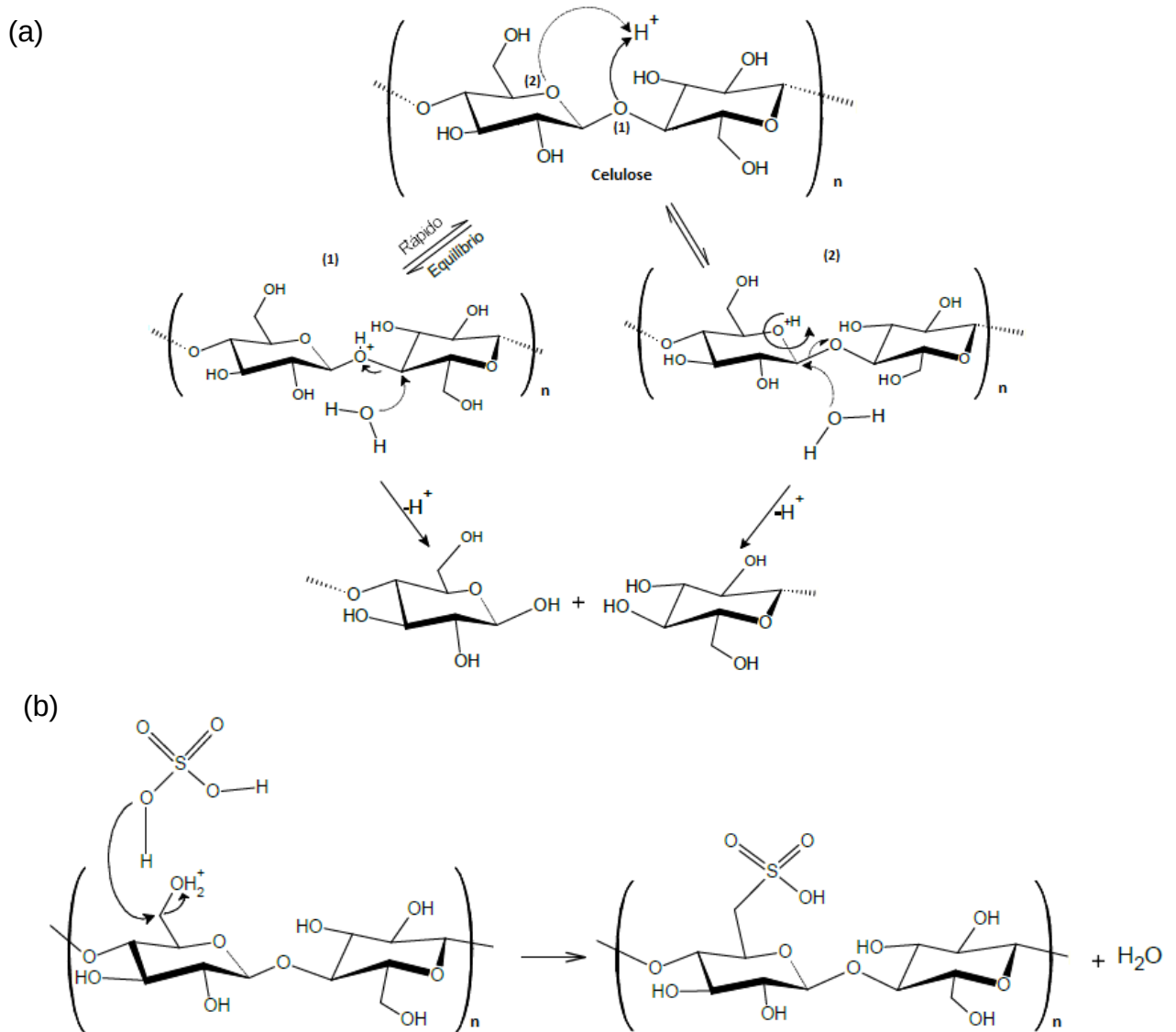
De acordo com Lu e Hsieh (2010), o mecanismo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico envolve a rápida protonação de oxigênio glicosídico (caminho 1) ou oxigênio cíclico (caminho 2) por prótons do ácido com posterior quebra lenta das ligações glicosídicas induzidas pela adição de água, resultando em dois fragmentos com cadeias mais curtas (**Figura 7a**). Além da cisão da cadeia, a hidrólise com ácido sulfúrico envolve a esterificação dos grupos hidroxila (**Figura 7b**), promovendo a formação de sulfatos na superfície dos NCC, e consequentemente boa dispersão dos nanocristais de celulose.

A combinação de ácido sulfúrico e clorídrico também pode ser utilizada para a obtenção de NCC estáveis e resistentes termicamente, no entanto a literatura reporta que essa combinação em conjunto com a ultrassonificação pode resultar em NCC com morfologia esférica, o que pode estar associado a maior interação do ácido com a celulose em decorrência do uso da ultrassonificação, que permite que a hidrólise ocorra também no interior da estrutura celulósica (Wang *et al.*, 2007). Outra alternativa ao ácido sulfúrico é o ácido maleico, no qual corresponde a um ácido orgânico capaz de produzir NCC de alto rendimento (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009).

Estudos mostram que a concentração do ácido pode variar de 55% a 64% (HABIBI *et al.*, 2010). Concentrações elevadas de ácido sulfúrico devem ser evitadas, pois podem provocar redução da cristalinidade do material, devido à hidrólise gradual dos domínios cristalinos, provocado pela redução da diferença entre a cinética de reação entre os domínios amorfos e cristalinos (KLEMM *et al.*, 2011). Além do mais, concentrações acima de 65% (m/m) pode levar a degradação completa da celulose, enquanto que concentrações inferiores a 50% (m/m) não removem as regiões amorfas da celulose. (BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006; BECK-CANDANEDO; ROMAN;

GRAY, 2005). De acordo com Chen *et al.* (2015) há uma maior tendência de remoção dos domínios amorfos da celulose com o aumento do tempo de hidrólise e a concentração do ácido, chegando a um índice de cristalinidade de até 98%.

Figura 7. Representação esquemática do (a) mecanismo de hidrólise ácida; (b) da inserção de grupos sulfato na cadeia de celulose após hidrólise ácida com H_2SO_4 .



Fonte: Adaptado de Lu e Hsieh (2010).

O efeito do tempo de hidrólise ácida tem sido estudado por muitos pesquisadores, segundo Beck-candanedo; Roman; Gray, (2005) e Klemm *et al.*, (2011) tempo de hidrólise longo, acarreta em nanocristais mais curtos, enquanto que um tempo de reação reduzido irá propiciar na formação de poucos nanocristais com

dimensões aumentadas e maior grau de polimerização. Entretanto, foi verificado por Dong *et al.*, (1998) que o aumento no tempo de hidrólise da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, provocou uma redução no comprimento dos NCC e um aumento da carga superficial dessas partículas, em decorrência do processo de sulfonação. Além disso, temperaturas mais altas acarretam em cristalinidade reduzida e alterações nas características morfológicas e nas propriedades físicas dos materiais. Além do mais, condições drásticas de hidrólise, podem tanto ocasionar degradação química das regiões amorfas da celulose como também das regiões cristalinas e como conversão em monômeros de glicose (BOSCHETTI, 2017). Existe um intervalo muito estreito de reação que produz uma suspensão coloidal de nanocristais bem dispersos e, portanto, este parâmetro deve ser otimizado para a obtenção de maior rendimento possível (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

A razão fibra/ácido também pode influenciar no nível de sulfatação da suspensão, ou seja, a substituição dos grupos hidroxilas por íons sulfato, logo o aumento da severidade da reação através da combinação de diversos parâmetros, tais como concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de hidrólise proporciona o aumento da sulfatação, e conseqüentemente pode levar a redução do rendimento de NCC (ZHU; REINER, 2014).

A hidrólise ácida é o método mais utilizado para obtenção de nanocristais de celulose, no entanto, o método apresenta algumas desvantagens, tais como o tempo gasto para a produção de NCC e a degradação da celulose que afeta diretamente no rendimento dos nanocristais. Com o intuito de contornar essas desvantagens, tratamentos mecânicos como ultrassom, microondas e homogeneização foram combinados com a hidrólise ácida. Dentre eles, o de ultrassom apresenta-se como o mais promissor, de forma a promover uma melhor homogeneização e reação química do líquido (AZRINA *et al.*, 2017).

3.2.3 Princípios e fundamentos do ultrassom

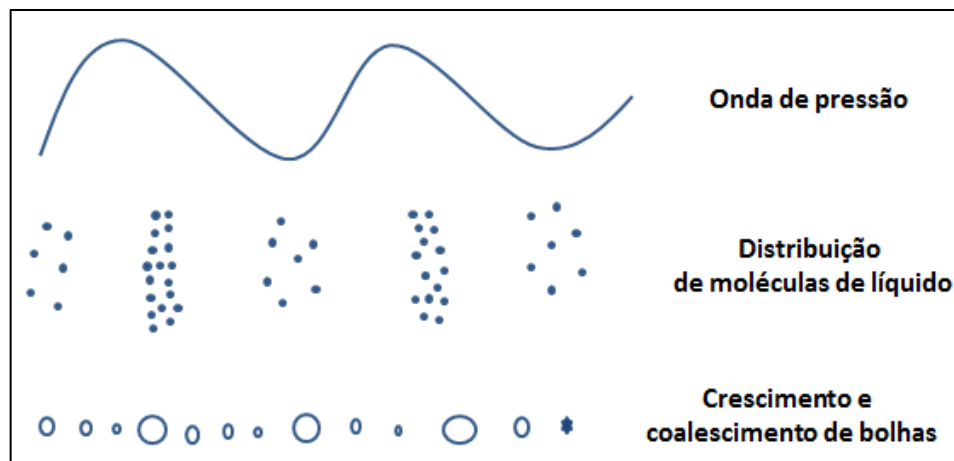
Ondas mecânicas são perturbações que se propagam por meio físico através de suas propriedades elásticas, transmitidas em ciclos de compressão e rarefação com amplitude, frequência e comprimento de onda definidos. Quando a onda é propagada com frequência acima de 16 kHz é denominada de onda ultrassônica (BISCEGLI, 2004). De acordo com Mason e Lorimer (2002) o ultrassom pode ser classificado em

alta frequência (maior do que 5000 kHz) e baixa frequência (menor do que 100 Hz) onde este último é geralmente empregado para intensificação de processos e síntese química, enquanto que o de alta frequência tem sua aplicação voltada para diagnóstico médico.

O ultrassom é produzido por meio de materiais transdutores piezoelétricos e magnetostrictivos, no entanto o mais utilizado atualmente são os transdutores piezoelétricos. Este último irá produzir ultrassom com frequência característica quando submetido a uma corrente alternada com vibrações mecânicas. O princípio do método consiste na introdução de um transdutor em contato com uma solução, onde as vibrações mecânicas do próprio transdutor, constituída por um material piezoelétrico criam uma onda de pressão através da solução, essa onda viaja através do meio líquido criando diferenças de pressão para o aprimoramento dos processos físicos (mecanoacústicos) e químicos (sonoquímicos), com frequências além da faixa audível, entre 20 e 1000 kHz. A onda que se propaga através do meio líquido possui regiões de alta pressão (compressão) e baixa pressão (rarefação). A baixa pressão do ciclo pode promover o estiramento das moléculas líquidas e gerar cavidades, denominadas como bolhas. Posteriormente, essas bolhas irão se expandir e se contrair com as diferenças de pressão, atraindo cada vez mais moléculas de líquido para as bolhas à medida que crescem (BUSSEMAKER; ZHANG, 2013; ALMEIDA; TEIXEIRA; KOESTER, 2008).

O processo de expansão das bolhas continua até que as mesmas flutuem para a superfície, onde estarão sujeitas a coalescência devido às forças de Bjerknes ou colapso durante a compressão da onda devido à instabilidade causada com seu crescimento contínuo. A esquematização do processo de cavitação está apresentada na **Figura 8**. O colapso acarreta na formação de microjatos, que disparam as bolhas a altas velocidades, luminescência devido à formação de moléculas excitadas perdendo energia e dissociação das moléculas dentro e em torno das bolhas (BUSSEMAKER; ZHANG, 2013).

Figura 8. Esquematisação da onda de pressão que viaja através de uma solução.



Fonte: Adaptado de Bussemaker e Zhang (2013).

A **Figura 9** esquematiza o método de hidrólise ácida assistida por ultrassom ou hidrólise ácida sonoquímica para extração dos nanocristais de celulose. De acordo com Li *et al.*, (2012) e Azrina *et al.*, (2017) o ultrassom promove a hidrólise não seletiva da celulose, ou seja promove intensa colisão entre ambas as regiões, tanto amorfas quanto cristalinas, através do mecanismo de cavitação acústica.

Os parâmetros que influenciam diretamente na eficiência da sonicação durante o processo de fibrilação da celulose são: potência do equipamento/intensidade de sonicação, temperatura, tempo, concentração, tamanho das fibras, distância do sonotrodo e o fundo do béquer (SEIXAS, 2019). A intensidade de sonicação é um parâmetro que influencia diretamente no tamanho das partículas, visto que de acordo com Almeida, Teixeira e Koester (2008), quanto maior a intensidade utilizada, menor o tamanho das partículas.

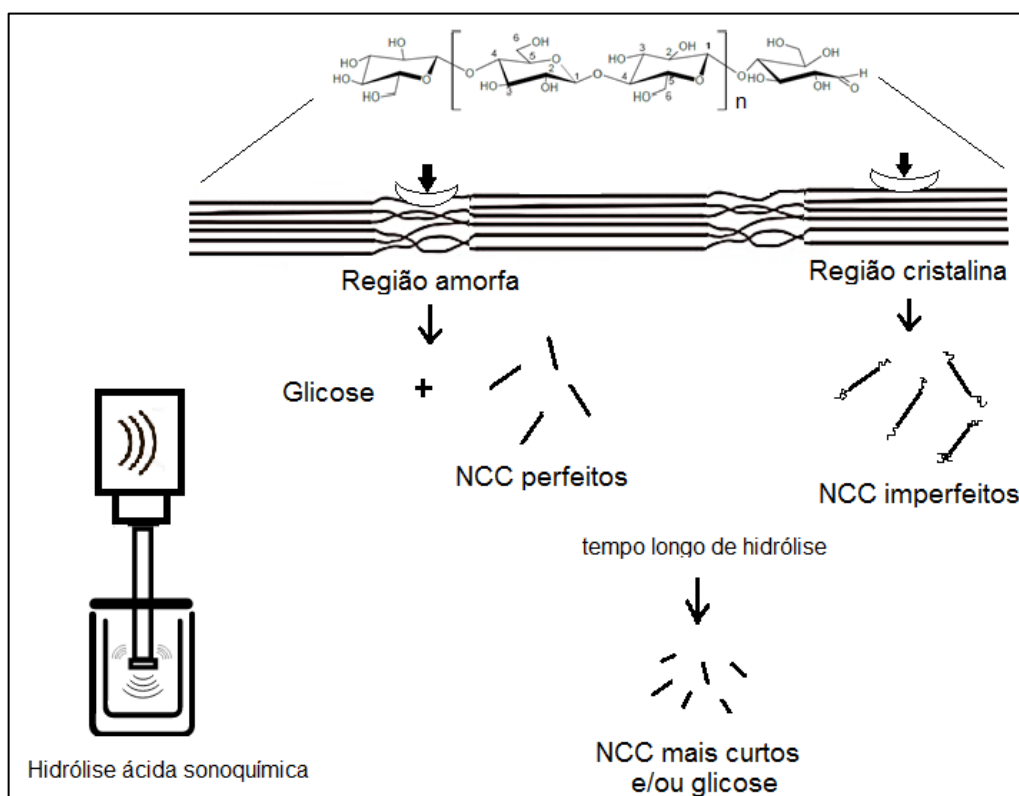
Além do mais, a maior potência utilizada favorece o processo de microfibrilação da celulose, pois mais energia é transferida para o sonotrodo, aumentando a temperatura a uma taxa elevada. Outro parâmetro que tem grande influencia no processo de sonicação é a temperatura da suspensão, que pode apresentar grandes mudanças dependendo da potência empregada e se utilizar sistema de resfriamento, observa-se que quanto menor a temperatura, melhor a eficiência do processo de sonicação (SEIXAS, 2019).

Com o aumento do tempo de sonicação, a temperatura também pode aumentar, podendo acarretar em prejuízos no caso de alguns materiais. Além do mais, quanto mais prolongado o processo de sonicação maior é a fibrilação da celulose. A literatura

reporta tempos que variam entre 25 minutos a 2 horas de sonicação para a obtenção de NCC (XUE *et al.*, 2021; NI, LI e FAN, 2021; AZRINA *et al.*, 2017).

De acordo com Li *et al.*, (2012), a formação dos nanocristais de celulose ocorre preferencialmente na superfície da MCC. Assim, os NCC obtidos no início do processo vão se decompondo em monômeros de glicose com o tempo de sonicação, enquanto novos NCC são formados a partir da superfície das partículas de MCC remanescentes no meio reacional, enquanto que um tempo de reação reduzido irá propiciar na formação de poucos nanocristais com dimensões aumentadas (CANDANEDO *et al.* 2005); KLEMM *et al.* 2011), como mostra a **Figura 9**.

Figura 9. Esquematização do processo de obtenção de NCC por hidrólise ácida sonoquímica.



Fonte: Autor

Dependendo da fonte de obtenção da celulose, pode haver uma relação entre o tempo de sonicação e a cristalinidade dos NCC. De acordo com o trabalho de Wong, Kasapis e Tan, (2009) o tempo de sonicação promove um aumento da cristalinidade para celulose bacteriana, enquanto que o mesmo não foi observado para a celulose proveniente do algodão.

Concentrações elevadas de celulose em suspensão diminuem a fibrilação, pois

a movimentação da água ocasionada pelas microbolhas geradas durante a cavitação pode não ser suficiente para agitar as fibras em suspensão na solução. Quanto ao tamanho da fibra, quanto menor o tamanho das fibras a serem sonicadas, maior será a sua fibrilação. A distância entre o sonotrodo e o béquer também constitui um parâmetro importante na obtenção de NCC por sonicação. Se a distância entre o béquer e o sonotrodo for maior do que 10 mm, a microfibrilação da celulose ocorre com menos intensidade, pois as fibras serão aceleradas pela força da água com as microbolhas (SEIXAS, 2019).

Existe uma grande variedade no mercado de equipamentos disponíveis para pesquisas com intensidade que pode variar de 50 a 1200 W/cm², enquanto que os equipamentos utilizados para banhos e limpeza de vidrarias são menos potentes, 1 W/cm² (LUO; FANG; SMITH JR, 2014). Os modelos mais procurados são os para desfragmentação de células, no entanto para aplicações industriais em larga escala utilizam-se reatores de fluxo acoplados ao ultrassom.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos estudos envolvendo NCC produzidos por hidrólise ácida assistida por ultrassom ou sonoquímica têm sido desenvolvidos e publicados.

Em seu trabalho Wang, Ding, e Cheng, (2007) obtiveram nanocristais de celulose de morfologia esférica, por meio de um tratamento com uma mistura de ácidos, ácido sulfúrico e ácido clorídrico a 30 e 10% v/v respectivamente sob tratamento ultrassônico por 10h a uma temperatura de 68 °C.

Filson e Dawson-Andoh, (2009), obtiveram nanocristais de celulose de baixo rendimento, 2-5% em água e 10% em ácido maléico, utilizando como base o peso seco do material de partida. Por meio da hidrólise ácida assistida por ultrassom, utilizando água deionizada e ácido maléico, considerado um ácido fraco.

Li, Yue e Liu (2012) estudaram o isolamento de NCC a partir da celulose microcristalina (MCC), utilizando ultrassom de alta intensidade sem nenhum tratamento químico adicional para aplicação como reforço em matriz polimérica de poli (álcool vinílico) (PVA), como resultados obtiveram nanocristais de celulose, com dimensões de 10 e 20 nm de diâmetro e comprimentos de 50 a 250 nm, além de melhorias em suas propriedades viscoelásticas, indicando que a adição de NCC promoveu um forte efeito de reforço na matriz de PVA.

De acordo com Guo *et al.*, (2016) o tratamento ultrassônico pode promover melhorias no rendimento de NCC, e isto se deve a um aumento de energia, de cerca de 10 kJ/mol a 100 kJ/mol, devido ao fenômeno da cavitação. Em seu trabalho Guo *et al.*, (2016) fez uma comparação dos rendimentos de NCC com e sem tratamento ultrassônico, e como resultado obteve que o tratamento ultrassônico aumenta de forma significativa apenas o rendimento de NCC com curto tempo de hidrólise. Os NCC apresentaram morfologia semelhante a agulhas, para os dois métodos de obtenção adotados neste trabalho.

Chowdhury e Abd Hamid (2016) estudaram o uso de ultrassom combinado com pré-tratamento assistido por microondas como um complemento para a hidrólise ácida na extração de NCC a partir da juta. O pré-tratamento de microondas foi utilizado durante o tratamento alcalino de forma a acelerar o processo de deslignificação. A hidrólise ácida assistida por ultrassom foi realizada utilizando líquido iônico ou ácido sulfúrico. Os processos resultaram na obtenção de NCC com boa estabilidade térmica e morfologia de bastonetes/agulhas, de comprimentos de 62 – 105 nm e diâmetro de

10-15 nm. Os rendimentos foram de 48% e 42% utilizando líquido iônico e ácido sulfúrico respectivamente. O índice de cristalinidade de NCC foi maior utilizando ácido sulfúrico (88%) do que com o líquido iônico (82%). Concluindo na desenvolvimento de uma abordagem sustentável para obtenção de NCC com potencial uso industrial.

Chen *et al.* (2017) produziram nanocristais de celulose por ultrassonificação a baixa potência por 45 minutos. Como resultado, obtiveram nanocristais de morfologia do tipo bastão de comprimentos entre 100-300 nm e rendimento máximo de 93,6%, com cristalinidade satisfatória, distribuição uniforme de tamanho de partícula com boa dispersão e estabilidade. Ainda de acordo com Chen *et al.* (2017) o processo de obtenção de NCC de alto rendimento ainda precisa ser otimizado e embora existam poucos estudos que abordem a melhoria do rendimento de NCC com base na assistência simultânea de ultrassom de baixa intensidade durante todo o processo de hidrólise ácida, diversos pesquisadores tem utilizado do método de ultrassom com o objetivo de dispersar nanocristais de celulose após o processo de hidrólise ácida.

Segundo Azrina *et al.* (2017) o método de ultrassom, gera cavitações que afetam a estrutura química e promovem a quebra das ligações enfraquecidas da celulose e consequentemente aceleram o processo de hidrólise. Em seu trabalho, Azrina *et al.* (2017) utilizaram o método de ultrassom a 45 °C por 2 horas e como resultado produziram nanocristais de alta cristalinidade (80%) e de morfologia esférica.

De acordo com Shaheen e Emam (2017), a combinação entre hidrólise ácida e sonicação foi eficaz em produzir nanocristais com índice de cristalinidade de aproximadamente 90% com rendimento mássico de 15%. Os NCC apresentaram morfologia de agulhas com diâmetros e comprimentos médios de $(35,2 \pm 7,4)$ nm e $(238,7 \pm 81,2)$ nm, respectivamente. A hidrólise ácida sonoquímica foi realizada sob a concentração de ácido sulfúrico de 65% p/p utilizando resíduos de madeira.

Pandi, Sonawane e Kishore (2021), estudaram o efeito da concentração de ácido sulfúrico (30 e 50%) na obtenção de nanocristais de celulose a partir do algodão por meio da hidrólise ácida assistida por ultrassom. Em seu trabalho, obtiveram nanocristais de morfologia esférica, com tamanho médio de 221 nm e alto grau de cristalinidade (81,2%).

Ni, Li e Fan (2021) estudaram os efeitos de diferentes condições ultrassônicas na propriedade interfacial e emulsificante de nanocristais de celulose, aplicando ultrassom na faixa de 150 – 600 W de potência e duração de hidrólise ácida assistida por ultrassom entre 10-60 min, a partir de micropartículas de celulose das cascas de

semente de ginkgo. Os NCC obtidos apresentaram morfologia em forma de agulhas de comprimento entre 1100 nm a 300 nm, no entanto com redução da cristalinidade com o aumento da duração do tempo de hidrólise.

Xue *et al.*, (2021) estudaram o efeito do ultrassom durante a extração de NCC por hidrólise ácida com ácido sulfúrico, variando concentração de ácido, temperatura de reação e tempo de hidrólise, utilizando os NCC obtidos por hidrólise ácida convencional como controle. Os autores utilizaram como matéria prima subprodutos da produção industrial de ginkgo. Os resultados mostraram que as condições ideais de extração de NCC foram 48% de H_2SO_4 , com tempo de hidrólise ácida assistida por ultrassom de 25 min sob potência ultrassônica de 120 W. Os NCC preparados com estes parâmetros apresentaram boa estabilidade térmica e morfologia de hastes longas de comprimentos e diâmetros variando de 80 – 180 nm e 3,5 – 5,5 nm respectivamente. O grau de cristalinidade obtido para os NCC preparados com ultrassom foi de 88%, maior do que o obtido por hidrólise ácida convencional, 77%. Os NCC obtidos apresentaram uso potencial em aplicações na área de materiais compósitos de biomassa.

Embora haja inúmeras pesquisas envolvendo a produção de nanocristais de celulose, não foi encontrado na literatura um estudo detalhado a respeito das características e propriedades de NCC obtidos por extração sonoquímica em duas etapas, incluindo a reutilização de resíduos micrométricos de celulose no processo. Sendo assim, esse estudo visa compreender a cinética do processo de extração sonoquímica dos NCC obtidos em duas etapas de modo que tenha maior eficiência energética e produtividade.

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

Para o cumprimento dos objetivos propostos no presente trabalho, foi utilizada como fonte de matéria-prima a celulose microcristalina (MCC), Microcel MC-101, para a extração de nanocristais de celulose, produzida por Blanver Farmoquímica Ltda. (Itapeva-SP, Brasil), com tamanho médio de partícula de 50 μm e densidade aparente de 0,26 – 0,31 g/cm^3 (ITACEL FARMOQUÍMICA LTDA, 2017). A MCC utilizada neste trabalho está apresentada na **Figura 10**. O reagente utilizado foi o ácido sulfúrico PA ASC (95 - 98%, Química moderna, Brasil).

A celulose microcristalina comercial foi empregada em estudos para avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise sonoquímica em meio ácido, por ser uma fonte menos susceptível a variações, além do mais este material não necessita da realização de tratamentos preliminares, tais como branqueamento e polpação para o isolamento da celulose antes da extração dos nanocristais de celulose em si.

Figura 10. Celulose microcristalina (MCC) Microcel MC-101, utilizada para extração dos NCC.



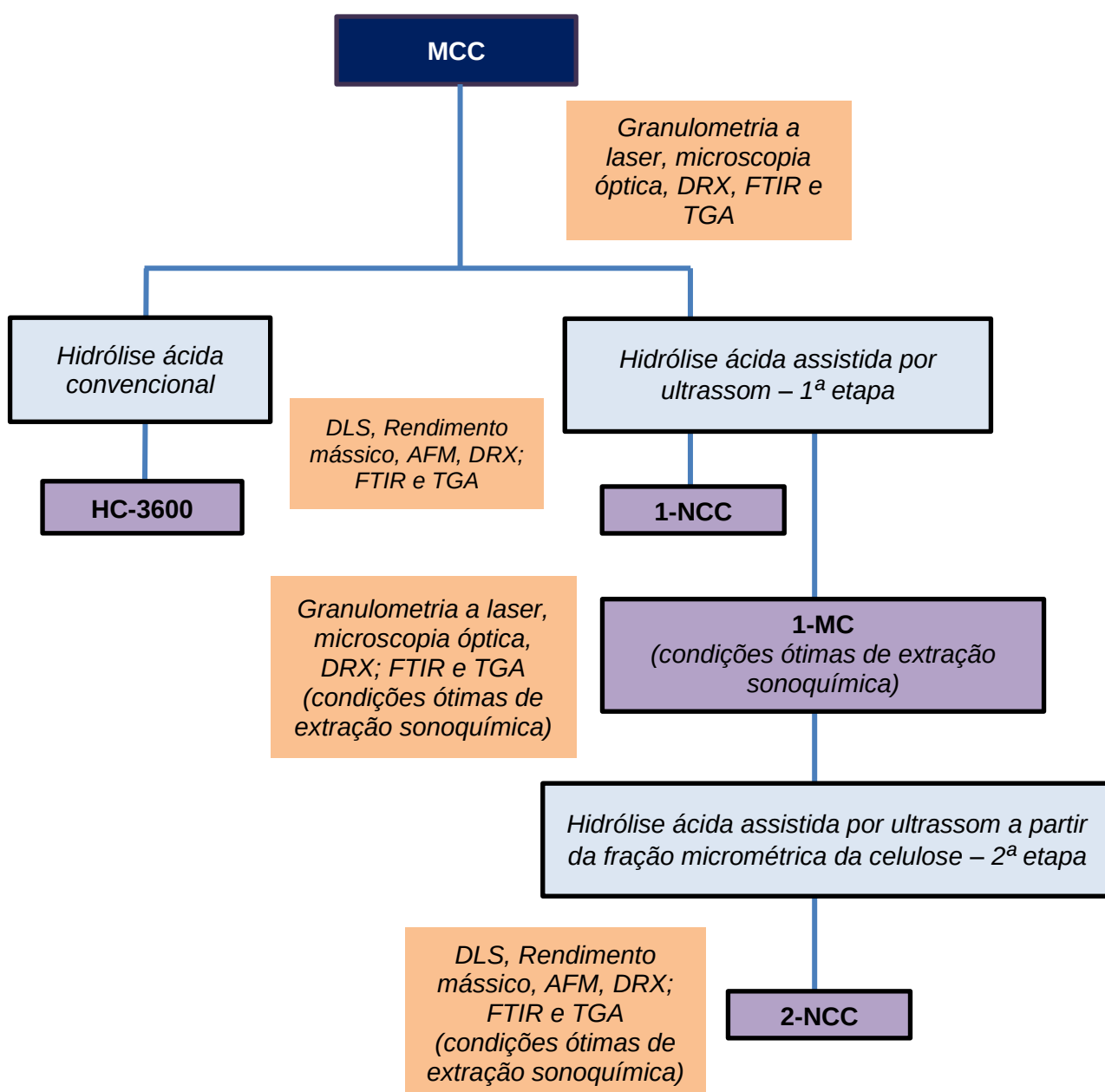
Fonte: Autor

5.2 Métodos

Foram realizados estudos cinéticos da extração de nanocristais de celulose por processo sonoquímico em meio ácido em duas etapas, sendo a segunda etapa referente à reextração da fração micrométrica residual proveniente da primeira etapa de extração ácida sonoquímica, variando a potência do ultrassom e tempo de extração,

proveniente de duas condições que implicarem maior rendimento de NCC. Visando obter dados comparativos, a extração dos NCC por hidrólise ácida convencional também foi realizada e um fluxograma representando a metodologia seguida no trabalho está ilustrada na **Figura 11**.

Figura 11. Fluxograma representando a metodologia seguida no trabalho para obtenção de NCC. HC-3600: NCC extraídos por hidrólise ácida convencional; 1-NCC: NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica - 1ª etapa; 1-MC: Frações micrométricas da celulose e 2-NCC-: NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica – 2ª etapa.



Fonte: Autor

5.2.1 Procedimento para extração de NCC por hidrólise ácida convencional

Aproximadamente 2g de MCC foram imersas em 20 mL de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 64% (v/v) a 45°C por 1 hora sob agitação constante, promovendo a quebra das cadeias de celulose da fase amorfa. Após a extração, a reação de hidrólise foi interrompida imergindo o sistema em banho de gelo. A amostra foi centrifugada a 2000 rpm na centrífuga *Centerium Scientific K3 Series* por 15 minutos para remoção do sobrenadante ácido, sendo o processo repetido por duas vezes.

Posteriormente, a amostra seguiu para a etapa de diálise em membrana por 48 h, sob fluxo contínuo de água, para eliminação dos resíduos do processo de extração, tais como resíduos de ácido, açúcares e sais solúveis, até atingir pH neutro, controlado com papel indicador de pH. Essa amostra foi identificada como HC-3600.

5.2.1.1 Separação da fração nanométrica e micrométrica

Essa etapa foi realizada para maximizar o rendimento do processo de extração, garantindo ausência de partículas micrométricas na fração de NCC produzido. Após a etapa de diálise, as amostras foram homogeneizadas em banho ultrassônico por 3 minutos e resubmetidas a centrífuga (*Centurion Scientific K241R*) a 2000 rpm por 15 min. Este procedimento foi repetido por 3 vezes, a fim de garantir a separação da fração sedimentada micrométrica da fração suspensa coloidal de NCC. Posteriormente, as frações foram separadas em diferentes frascos e armazenadas em refrigerador, tendo sido adicionadas 2 gotas de clorofórmio.

5.2.2 Procedimento para extração de NCC por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa)

As extrações foram realizadas em um sonicador de ponteira da Eco-Sonics, modelo QR 550, com 550 W de potência, utilizando-se a microponta. Os NCC foram extraídos por hidrólise ácida a uma razão de MCC por solução de 2g por 20 ml, ou seja, 10% m/v, utilizando um béquer de diâmetro padronizado de 45 mm. A solução aquosa contendo ácido sulfúrico a 64% (v/v) foi submetida a um sistema de aquecimento acoplado ao sonicador, constituído por uma chapa de aquecimento Fisatom, modelo 752A, mantendo a solução imersa em um banho de vaselina a

temperatura constante de 45 °C. Nesta temperatura, as amostras foram sonicadas em diferentes tempos de hidrólise e potência do ultrassom (50%, 70% e 90%). A fim de realizar o estudo cinético, os tempos de reação escolhidos foram determinados a partir do “tempo de gel”, tempo em que foi observado a formação de suspensão gelificada. Os tempos de formação de gel determinados foram: 140, 100 e 90 segundos para as potências de 50%, 70% e 90%, respectivamente. A partir desse tempo, estimou-se os demais tempos de forma que foram escolhidos quatro tempos para cada potência, descritos na **Tabela 4**. Decorrido os intervalos de tempos pré-determinados para este estudo, a reação de hidrólise foi interrompida imergindo o sistema em banho de gelo. As etapas subsequentes para remover o sobrenadante ácido (centrifugação e diálise) e separação das frações nanométricas e micrométricas foram idênticas àquelas descritas no **subitem 5.2.1** e **5.2.1.1** respectivamente. A nomenclatura referente às frações micrométricas estão dispostas na **Tabela 5**.

Tabela 4. Nomenclatura das amostras de NCC extraídas por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa).

1ª Etapa Temperatura: 45°C H₂SO₄ (64%)		
Nomenclatura	Potência ultrassônica (%)	Tempo (s)
1- NCC-50A80	50	80
1-NCC-50A110		110
1-NCC-50A140		140
1-NCC-50A170		170
1-NCC-70A40	70	40
1-NCC-70A70		70
1-NCC-70A100		100
1-NCC-70A130		130
1-NCC-90A60	90	60
1-NCC-90A90		90
1-NCC-90A100		100
1-NCC-90A120		120

Fonte: Autor

Tabela 5. Nomenclatura das frações residuais microcristalinas sedimentadas provenientes da hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa).

1ª Etapa Temperatura: 45°C H ₂ SO ₄ (64%)		
Nomenclatura	Potência ultrassônica (%)	Tempo (s)
1-MC-70A40	70	40
1-MC-70A70		70
1-MC-70A100		100
1-MC-70A130		130
1-MC-90A60	90	60
1-MC-90A90		90
1-MC-90A100		100
1-MC-90A120		120

Fonte: Autor

5.2.3 Procedimento para extração de NCC por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da fração residual da MCC (2ª etapa)

A fração residual sedimentada contendo microcristais de celulose provenientes do processo de extração por hidrólise ácida assistida por ultrassom a partir da MCC (1ª etapa) para duas condições ótimas de tempo e potência de ultrassom foram resubmetidas ao processo de sonicação química. A fim de realizar o estudo cinético a partir da fração micrométrica da celulose de duas condições de maior rendimento proveniente da 1ª etapa, os tempos de reação foram redeterminados a partir do “tempo de gel”, sendo de 180 e 160 segundos para as potências de 70% e 90% respectivamente, e a partir de então, foram definidos até quatro tempos adicionais para cada potência. Não foi observado o efeito catalítico, a consistência pastosa das frações micrométricas/meio de hidrólise e possivelmente restringiu o mecanismo (cavitação) responsável para agitar e promover a quebra das fibras em suspensão na solução, logo os “tempos de gel” e as condições de extração definidas foram superiores aos da 1ª etapa de extração sonoquímica. As condições de extração a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa) estão dispostas na **Tabela 6**. Inicialmente, foi realizado o cálculo do teor de umidade existente na fração micrométrica (Equação 1) e,

posteriormente, foram realizadas as reextrações utilizando a mesma relação fração micrométrica da celulose/meio de hidrólise e mesmas condições de temperatura e concentração de ácido da primeira etapa de extração por hidrólise ácida assistida por ultrassom. As etapas subsequentes para extração dos NCC e remoção do sobrenadante ácido foram idênticas àquelas descritas no **subitem 5.2.2**. Para o cálculo do teor de umidade (TU), as amostras foram secas em estufa de circulação de ar Quimis modelo Q314M223 à 60°C por um período de 24h (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

$$TU \% = \frac{M_{rau} - M_{ras}}{M_{au}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

M_{rau} : Massa do conjunto recipiente/amostra úmida

M_{ras} : Massa do conjunto recipiente/amostra seca

M_{au} : Massa da amostra úmida

Tabela 6. Nomenclatura das amostras de NCC extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa).

2ª Etapa Temperatura: 45°C H₂SO₄ (64%)		
Nomenclatura	Potência ultrassônica (%)	Tempo (s)
2-NCC-70A160	70	160
2-NCC-70A170		170
2-NCC-70A180		180
2-NCC-70A190		190
2-NCC -90A140	90	140
2-NCC-90A150		150
2-NCC-90A160		160
2-NCC -90A170		170

Fonte: Autor

5.2.4 Secagem das amostras de NCC e de frações micrométricas

As amostras de NCC e de frações micrométricas nas condições ótimas de extração convencional e assistida por ultrassom foram secas em uma estufa de circulação de ar Quimis modelo Q314M223 à 60°C por um período de 24h. Posteriormente, os filmes obtidos foram macerados criogenicamente, utilizando nitrogênio líquido em almofariz de ágata para obtenção de amostras na forma de pó.

5.3 Caracterizações

5.3.1 Determinação do rendimento mássico

Um volume (V) conhecido da fração de nanocristais contidos na suspensão coloidal separada por centrifugação foi posto em recipientes previamente secos e pesados (Mr) em balança Shimadzu, modelo AUY220. Na sequência, esses recipientes foram colocados em estufa com circulação de ar Quimis Q314M223 a 60°C por 24 horas para evaporação do solvente. As amostras foram mantidas em dessecador por 30 minutos até atingirem temperatura ambiente. Posteriormente, foram pesadas uma única vez (Ms) na mesma balança. Os resultados de rendimento (R) foram determinados através da Equação 2.

$$R = \frac{(M_s - M_r) \times V_t}{V \times M_o} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

Ms: Massa da alíquota com o recipiente seco (mg)

Mr: Massa do recipiente seco (mg)

Vt: Volume total da amostra (mL)

V: Volume de alíquota posto no recipiente (mL)

Mo: Massa inicial de MCC (mg)

5.3.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A suspensão coloidal das amostras contendo a fração nanométrica da primeira e segunda etapa de extração sonoquímica assim como também a fração nanométrica da suspensão coloidal obtida por hidrólise ácida convencional foi caracterizada em um analisador de tamanho de partículas e potencial zeta da Malvern Panalytical, modelo Zetasizer Nano ZS90. Para isto, foi retirado uma alíquota de 1 mL destas amostras e diluído em 9 mL de água destilada (10% v/v), de acordo com orientações do fabricante. Em seguida, as amostras foram redispersas, utilizando o equipamento ultrassônico por 3 minutos, de modo a garantir a ausência de partículas aglomeradas de NCC. Nessa análise foram obtidos em triplicata o diâmetro médio e a curva de distribuição de tamanho das nanopartículas em suspensão.

5.3.3 Granulometria a Laser

A determinação do tamanho médio e da curva de distribuição de tamanho das micropartículas de MCC, conforme recebida, e da fração micrométrica obtida para as condições de extração sonoquímica de maior rendimento mássico de NCC referente ao conjunto de variáveis estudados na primeira etapa de extração sonoquímica em meio ácido (**Tabela 4**) foi realizada em um granulômetro a laser CILAS, modelo 1090LD. O pó da MCC e da fração micrométrica sedimentada e seca conforme descrito no **subitem 5.2.4** foram dispersos em água destilada numa proporção de 0,5 g por 10 mL, ou seja, 5% m/v. No caso da fração micrométrica da celulose foi utilizado equipamento ultrassônico por 3 minutos, de modo a garantir a ausência de partículas aglomeradas. A diluição das amostras foi realizada na cuba do equipamento, em água destilada até atingir 85% de transparência das amostras. A análise foi realizada sob agitação mecânica e bombeamento contínuo.

5.3.4 Análises morfológicas

5.3.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização morfológica dos nanocristais de celulose foi realizada em um microscópio de força atômica SPM 9600 da Shimadzu. As imagens foram obtidas no

modo intermitente, utilizando pontas de silício com raio de curvatura menor que 10 nm. As amostras foram redispersas, utilizando o equipamento ultrassônico por 3 minutos, de modo a garantir a ausência de partículas aglomeradas de NCC. Imediatamente, a preparação da amostra foi realizada depositando uma gota da suspensão coloidal contendo a fração nanométrica para as amostras extraídas por hidrólise ácida convencional e sonoquímica assistida por ultrassom 1ª (50%, 70% e 90%) e 2ª (70% e 90%) etapa, diluída em água destilada em proporções que variaram de 1:25 a 1:250 v/v, dependendo da turbidez da suspensão coloidal, sobre uma lâmina de mica recentemente clivada e seca à condições ambientes. A determinação exata das dimensões dos NCC é de difícil obtenção e isto se deve as limitações das técnicas de análise. No caso do AFM, existem duas limitações principais que dificultam a obtenção das dimensões exatas dos NCCs: a geometria e o tamanho da ponteira, no qual podem acarretar em dimensões superestimadas. De forma a reduzir o efeito de raio de ponta do AFM, que poderia aumentar o tamanho da largura. As medidas foram realizadas levando em consideração as medidas das alturas dos nanowhiskers, assumindo que eles possuem seção transversal circular, ou seja, forma cilíndrica (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). Além do mais de acordo com Santos *et al.*, (2016), os NCC possuem alturas diferentes ao longo de seu comprimento, logo a altura mais alta foi utilizada nas medidas. Essa caracterização teve por objetivo verificar a morfologia obtida e comparar as diferenças entre comprimento e largura dos nanocristais obtidos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas de extração por hidrólise ácida sonoquímica, realizando no mínimo 35 medidas por amostra. Assim como diferenças de morfologia e de desagregação entre elas.

5.3.4.2 Microscopia Óptica

As amostras de MCC original e fração micrométrica obtida para as condições de extração sonoquímica de maior rendimento mássico de NCC, referente ao conjunto de variáveis estudados na primeira etapa de extração sonoquímica em meio ácido (**Tabela 4**), foram dispersas em água destilada. No caso da fração micrométrica da celulose foi utilizado o equipamento ultrassônico por 3 minutos, de modo a garantir a ausência de partículas aglomeradas. As análises foram realizadas em um microscópio metalográfico MTM1A, da BEL Equipamentos. Utilizou-se um aumento de 100x a fim de analisar

morfologia e a alteração no tamanho de partículas. A preparação da amostra consistiu em gotear a suspensão aquosa sobre lâmina de vidro e depois, sobrepor outra lâmina.

5.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de Raios-X foi realizada utilizando difratômetro D2 Phazer-Bruker operado a 30 kV e 10 mA, com fonte de Cu Ka ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) e filtro de Ni. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de 2θ variando de 5 a 50° a uma velocidade de $0,01^\circ.s^{-1}$. A análise de difração de raios X foi realizada para todas as condições de extração por hidrólise ácida convencional e sonoquímica 1ª e 2ª etapas (**Tabela 4 e 6**) respectivamente, assim como também para a MCC, conforme recebida, e fração micrométrica das condições ótimas de extração sonoquímica. As amostras foram preparadas de acordo com o **subitem 5.2.4**. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado por (BROWING, 1967).

$$IC = \frac{H_c}{(H_a + H_c)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

H_a : corresponde à altura referente à fase amorfa ($2\theta \sim 18^\circ$)

H_c : corresponde à altura referente à fase cristalina ($2\theta \sim 22,6^\circ$), ambos ajustados em relação à linha base.

5.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um espectrometro, IRAffinity-1, Shimadzu. Os espectros de FTIR foram registrados no modo de transmissão em uma faixa espectral de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras para cada amostra. Os filmes de nanocristais de celulose, preparados conforme descrito no **subitem 5.2.4**, provenientes da suspensão coloidal da hidrólise ácida convencional e das condições ótimas de extração sonoquímica foram maceradas em Brometo de Potássio, KBr 1% (m/m) e prensadas para a obtenção de pastilhas. Assim como também para a MCC, conforme recebida e frações micrométricas do tempo ótimo da 1ª etapa de extração sonoquímica em meio ácido

para as potências de ultrassom de 70 e 90% (**Tabela 5**).

5.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes de nanocristais de celulose, preparados conforme descrito no **subitem 5.2.4**, provenientes da suspensão coloidal da hidrólise ácida convencional e das condições ótimas de extração sonoquímica em meio ácido (**Tabela 4 e 6**), assim como daqueles que apresentem comportamento diferenciado de cristalinidade e morfologia em função das condições de processo adotadas foram estudados por esta técnica.

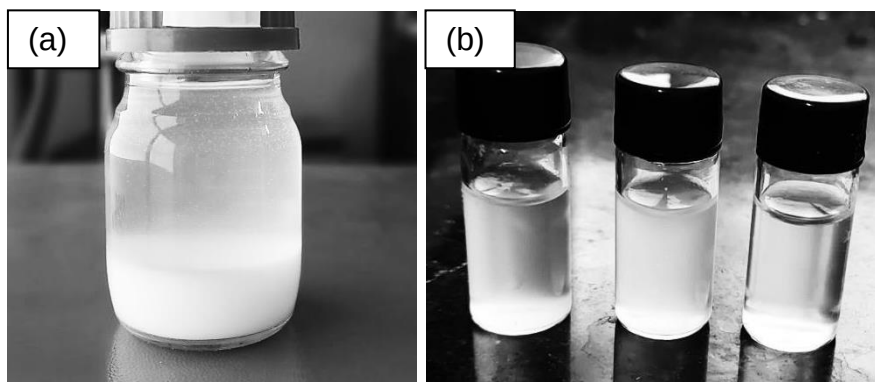
As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TGA Q50, da marca TA instruments, em atmosfera de nitrogênio e com fluxo de 30 mL.min⁻¹. As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Foram também analisadas por termogravimetria as amostras de MCC, conforme recebida, e da fração micrométrica no tempo ótimo da primeira etapa de sonicação em meio ácido para as potências de ultrassom 70% e 90% (**Tabela 5**), secas nas mesmas condições dos NCC.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Aspecto visual das suspensões de nanocristais de celulose

Durante o desenvolvimento do estudo foram realizadas análises quanto ao aspecto visual das amostras para cada condição de extração estudada. Todas as condições de hidrólise ácida sonoquímica e convencional levaram a obtenção de suspensões aquosas, homogêneas e estáveis. A reação foi interrompida após diluição do meio reacional com água destilada numa proporção de 2:1 e imersão do sistema em banho de gelo. As amostras após diálise, com e sem o auxílio de ultrassom apresentaram uma fração turva, sugerindo a presença dos nanocristais de celulose, suspensos nesta região e uma parte decantada, em decorrência dos microcristais de celulose, cuja fase amorfa não foi eficientemente hidrolisada, essa característica pode ser observada a partir da **Figura 12a**. As suspensões permaneceram totalmente turvas mesmo após 24 horas de repouso, dada à presença de cargas superficiais que mantiveram os nanocristais extraídos em meio ácido estáveis (DINAND *et al.*, 1999; KLEMM *et al.*, 2011; ARAKI e MISHIMA, 2014; BARBOSA *et al.*, 2016). A **Figura 12b** apresenta o aspecto visual das suspensões coloidais de NCC das amostras após diálise e separação da fração nanométrica e micrométrica, através dos processos de hidrólise ácida convencional e sonoquímica a partir da celulose microcristalina (1ª etapa), respectivamente.

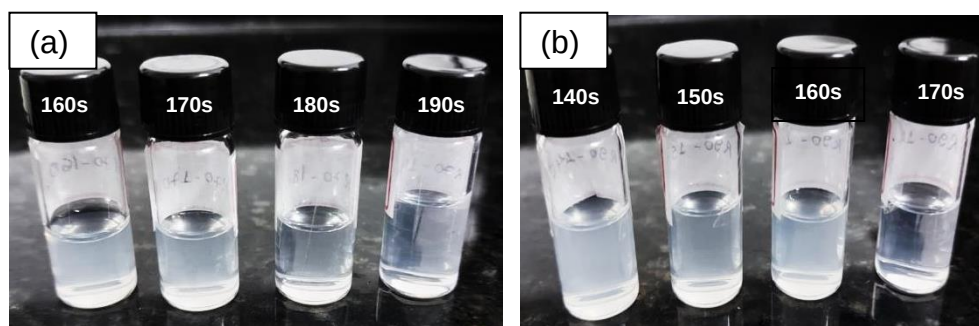
Figura 12. (a) Aspecto visual de 1-NCC-90A100, obtida por hidrólise ácida sonoquímica (1ª etapa) e (b) Suspensões coloidais de NCC, da esquerda para direita respectivamente, HC-3600; 1-NCC-70A130 e 1-NCC-90A100.



Fonte: Autor

As suspensões coloidais de NCC obtidas após extração por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa) estão apresentadas na **Figura 13**. Em todas as amostras nota-se um aspecto turvo, sugerindo a presença de nanocristais de celulose em suspensão. Imediatamente após o processo de sonicação, todas as suspensões apresentaram-se bem dispersas. A boa dispersão em meio aquoso é favorecida pelas forças de repulsão da dupla camada elétrica devido à presença de cargas na superfície. Na hidrólise utilizando ácido sulfúrico, simultaneamente à cisão hidrolítica das cadeias de celulose, ocorre a formação de grupos sulfato na superfície dos nanocristais de celulose por reações de esterificação das hidroxilas da celulose com íons sulfato do ácido (LU *et al.*, 2013). Esta característica reduz a estabilidade térmica dos nanocristais de celulose e aumenta a estabilidade da suspensão (BECK-CANDANEDO, ROMAN e GRAY, 2005; LU *et al.*, 2013).

Figura 13. Suspensões coloidais de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica (2ª etapa), utilizando (a) 70% e (b) 90% da potência ultrassônica do equipamento em diferentes tempos de hidrólise.



Fonte: Autor

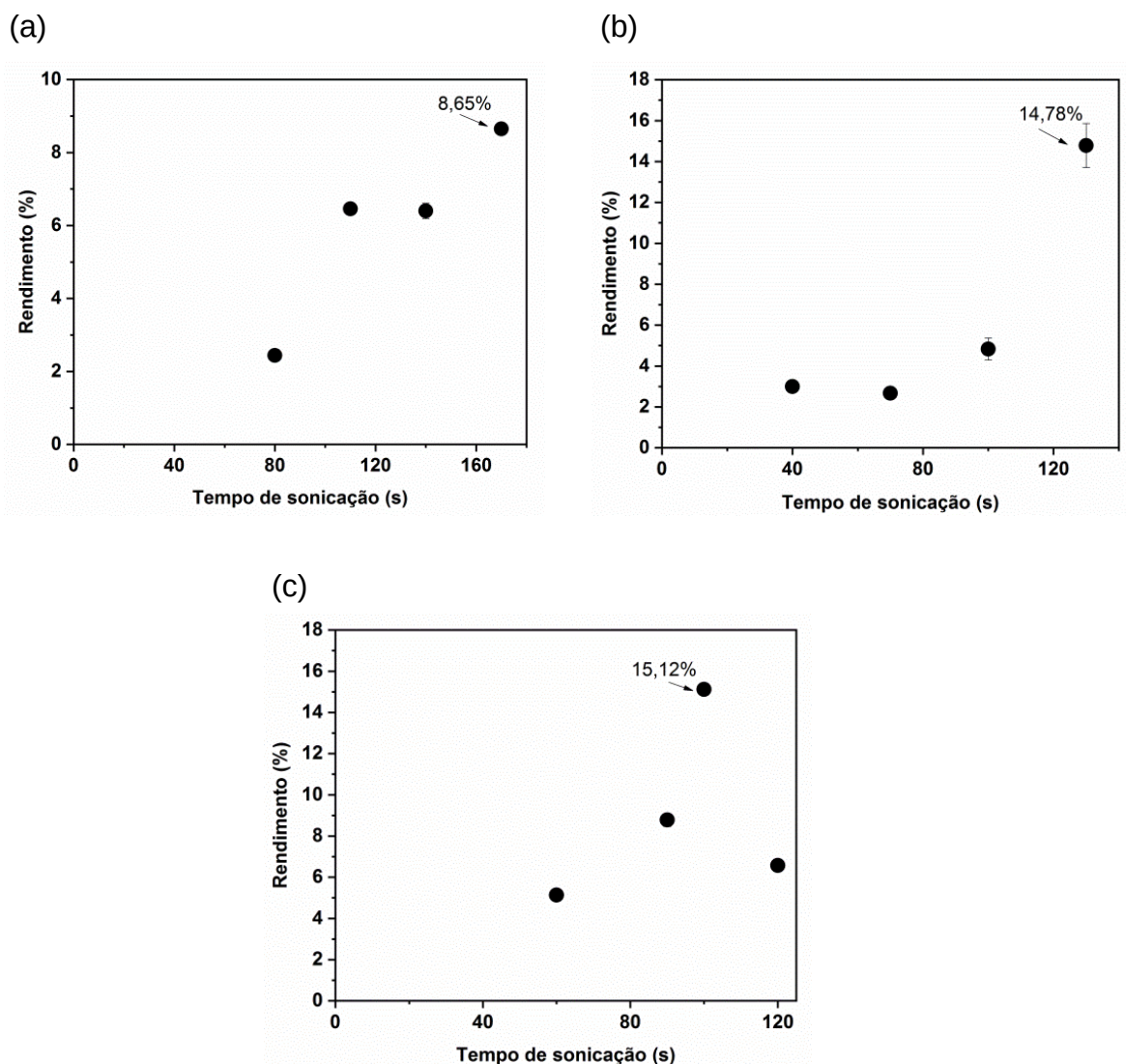
6.2 Determinação do rendimento mássico

O tratamento ultrassônico pode promover a dispersão das partículas de celulose e aumentar a área em contato com o ácido, facilitando uma maior penetração do ácido nas regiões amorfas da celulose em um curto tempo de hidrólise (GUO *et al.*, 2016) e essa maior penetração, poderá ocasionar num maior rendimento mássico de NCC. Dessa forma, o rendimento mássico de NCC foi investigado variando a potência ultrassônica e o tempo de hidrólise utilizada durante a hidrólise ácida da MCC (1ª etapa) e das frações micrométricas da celulose (2ª etapa).

Os resultados foram obtidos através da Equação (2) e os valores do rendimento

mássico dos NCC proveniente do processo de extração a partir da MCC (1ª etapa) ao longo do tempo para diferentes condições de potência de ultrassom estão apresentados na **Figura 14**.

Figura 14. Efeito do tempo ultrassônico no rendimento mássico de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa), utilizando (a) 50%; (b) 70% e (c) 90% da potência do equipamento.



A partir dos resultados apresentados, observa-se que de modo geral, houve um aumento do rendimento de NCC com o aumento do tempo de sonicação. Além do mais, tem-se que a taxa de aumento do rendimento foi maior, quanto maior a potência ultrassônica utilizada, ou seja a 90% de potência ultrassônica, o processo de ultrassom foi intensificado, promovendo uma maior interação entre fibra única e microbolhas geradas pela cavitação acústica, desintegrando as fibras de MCC em NCC num

intervalo de tempo mais curto que potências menores (**Figura 14**). O tempo para alcançar o mesmo rendimento de NCC reduziu em 30 segundos com o aumento da potência do ultrassom de 70% para 90%. Já a 50% de potência do ultrassom, o rendimento de NCC obtido foi significativamente menor mesmo com um tempo adicional de 70 segundos, mostrando-se relativamente ineficiente para obter NCC em curtos intervalos de tempo.

No caso das amostras de NCC extraídas com 90% de potência do equipamento é possível observar um possível tempo ótimo para a extração dos nanocristais de celulose (**Figura 14c**). Os demais apresentaram comportamento crescente do rendimento com o tempo de extração. Assim, esse mesmo comportamento só pode ser confirmado dentro do intervalo de tempo avaliado apenas para as amostras de NCC extraídas com 90% de potência do equipamento. Para as extrações realizadas com potências de 50% e 70% da capacidade do equipamento, provavelmente, tempos de extrações maiores teriam que ter sido investigado de forma a observar o mesmo efeito.

Levando em consideração o custo e a eficiência, os tempos ótimos para NCC extraídos nas condições de extração sonoquímica estudadas foram de 130 e 100s para as potências de 70% e 90%, respectivamente. Houve inclusive redução do rendimento para tempo de extração maior do que 100s na potência de 90%. Esse comportamento é esperado, pois tempos longos podem promover a degradação da celulose em monômeros de açúcar (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). Desta forma, tempos de reação prolongados podem não ser produtivos, em relação a aumentar o rendimento de NCC, podendo levar à degradação das propriedades morfológicas e estruturais dos NCC e/ou formação de glicose (**Figura 9**), ao invés de favorecer um comportamento de equilíbrio entre formação e destruição dos NCC.

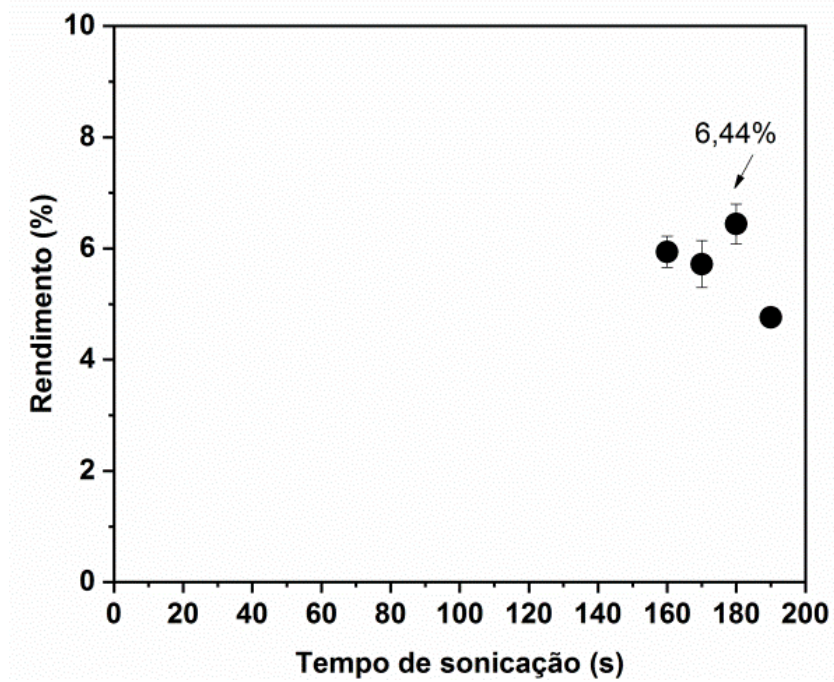
É importante ressaltar que os valores máximos de rendimento obtidos foram de, $(14,78 \pm 1,08$ e $15,12 \pm 0,30)\%$ para as amostras 1-NCC-70A130 e 1-NCC-90A100, respectivamente (**Figura 14b e 14c**). Em decorrência disto, estas condições foram estabelecidas as condições ótimas para finalizar a primeira etapa de extração sonoquímica em meio ácido e separar a fração micrométrica da celulose que contém nanocristais de celulose unidos por segmentos de celulose amorfa para uma segunda etapa de extração sonoquímica, visando elevar a produção de NCC, num processo em duas etapas.

O efeito do tempo de sonicação no rendimento mássico de NCC obtidos por meio da 2ª etapa de extração ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da

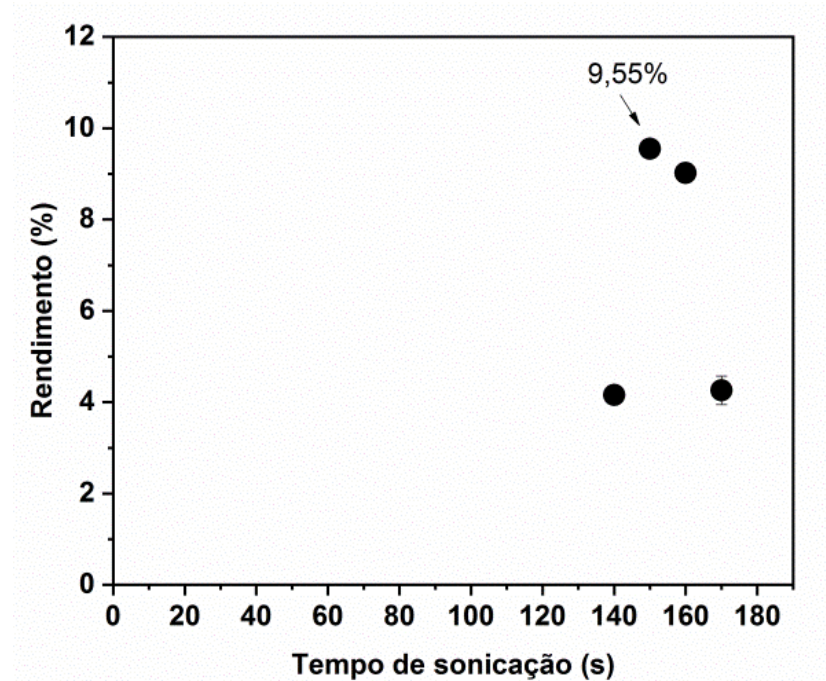
celulose estão dispostos na **Figura 15**.

Figura 15. Efeito do tempo ultrassônico no rendimento mássico de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa), utilizando a) 70% e b) 90% da potência do equipamento.

(a)



(b)



De modo geral, observa-se que houve um aumento do rendimento com o acréscimo do tempo de hidrólise ácida assistida por ultrassom, variando a potência utilizada. Isto pode ser explicado devido à cavitação acústica provocada pelo ultrassom. A cavitação propicia a emissão de calor e espécies excitadas, que promovem o relaxamento da superfície das partículas de celulose e leva a quebras de ligação, em particular nos defeitos da rede cristalina, ou seja, fase amorfa (TANG, Y. *et al.*, 2013). Como resultado, com o aumento da potência do equipamento, o processo de ultrassom é intensificado, promovendo maior interação entre as partículas de celulose e as microbolhas geradas pela cavitação acústica, desintegrando ainda mais a celulose em NCC.

Entretanto, para o tempo máximo de hidrólise ácida sonoquímica estudado na potência de 90%, observa-se redução acentuada no rendimento mássico, e assim como na 1ª etapa de extração sonoquímica a partir da MCC esse comportamento pode estar associado ao fato de que um tempo prolongado de sonicação levaria à degradação dos NCC e formação de glicose. Os valores máximos de rendimento obtidos para as condições de reextração foram de $(6,44 \pm 0,36$ e $9,55 \pm 0,06)\%$ para as amostras 2-NCC-70A180 e 2-NCC-90A150, respectivamente (**Figura 15**). Em decorrência disto, estas condições foram estabelecidas como ótimas nesta 2ª etapa de extração sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose.

Desta maneira, o tratamento ultrassônico associado à hidrólise ácida utilizando tempos curtos de hidrólise para extração de nanocristais de celulose em duas etapas, teve impacto positivo no rendimento mássico de NCC. A partir dos resultados dispostos na **Tabela 7**, observa-se que o rendimento total, somando os rendimentos dos tempos ótimos referente às duas etapas de extração ácida sonoquímica, pode somar aproximadamente 25%.

Estudos de extração de NCC com banho ultrassônico realizados por Tang *et al.* (2013) e Chen *et al.* (2017) utilizaram tempos superiores de hidrólise. Chen *et al.* (2017) utilizaram um tempo de 30 minutos para obter rendimentos elevados. Da mesma forma, Tang *et al.* (2013) alcançou um rendimento de 40,4% para MCC após 30 minutos. Ambos os autores utilizaram banho ultrassônico e não, uma ponta ultrassônica. Logo, a intensidade do ultrassom em ambos os casos foi bem inferior à utilizada nesse trabalho e consequentemente, os resultados obtidos divergiram pouco do processo de hidrólise ácida convencional. Bondeson *et al.* (2006), utilizando o procedimento convencional de hidrólise ácida, obtiveram rendimento de 30% com 2

horas de hidrólise a partir da MCC.

Tabela 7. Rendimento mássico total do processo de extração sonoquímica de NCC em duas etapas.

Condição ótima de extração	Potência ultrassônica (%)			
	70		90	
	Amostra	Rendimento (%)	Amostra	Rendimento (%)
1ª etapa	1-NCC-70A130	14,78 ± 1,08	1-NCC-90A100	15,12 ± 0,30
2ª etapa	2-NCC-70A180	6,44 ± 0,36	2-NCC-90A150	9,55 ± 0,06
Rendimento mássico total (%)	21,22 ± 1,44		24,65 ± 0,36	

Fonte: Autor

Portanto, apesar da hidrólise ácida convencional ser o método mais usual para a obtenção de nanocristais de celulose, a hidrólise ácida sonoquímica tem se mostrado um método eficiente para produção de NCC com propriedades e morfologia compatíveis com o método convencional. A **Tabela 8** apresenta uma análise comparativa dos dados referentes ao rendimento mássico de NCC obtidos por estes métodos. De modo geral, observa-se que o processo sonoquímico em duas etapas a partir das condições estabelecidas como ótimas utilizando 70% e 90% da potência do equipamento ultrassônico, propiciou um rendimento mássico de NCC similar ao obtido no processo por hidrólise ácida convencional.

Tabela 8. Análise comparativa do rendimento mássico de NCCs obtidos por hidrólise ácida convencional e sonoquímica em duas etapas.

Processo	Etapas de extração	Tempo de hidrólise ácida (s)	Potência ultrassônica (%)	Rendimento mássico (%)
Extração sonoquímica a 70%	2	310	70	21,22 ± 1,44
Extração sonoquímica a 90%	2	250	90	24,65 ± 0,36
HC- 3600	1	3600	-	22,76 ± 1,58

Fonte: Autor

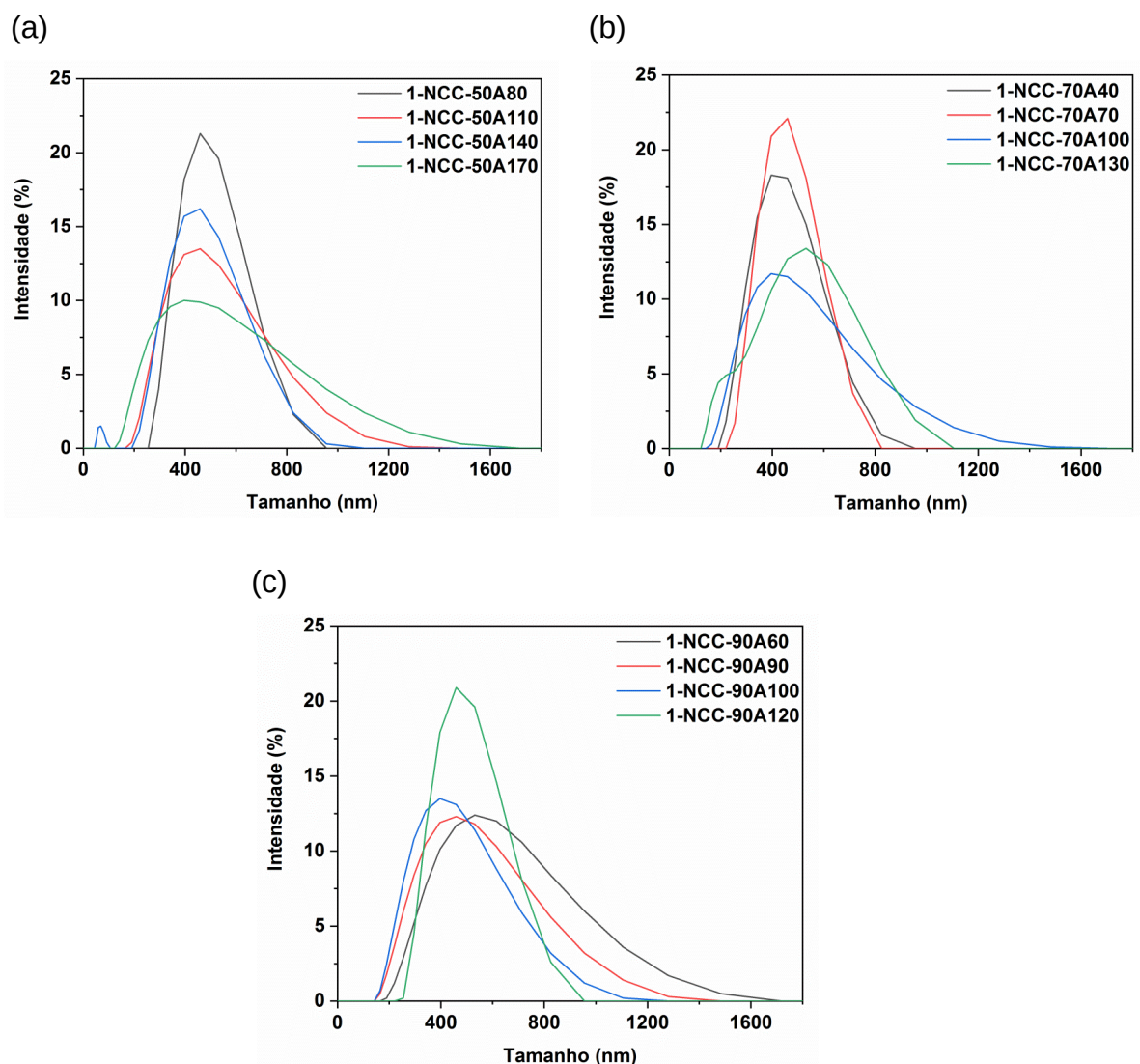
Por fim, esta análise indicou que o método sonoquímico em duas etapas promoveu a obtenção de NCC com rendimento equivalente ao método tradicional, com a vantagem de reduzir o tempo do processo em cerca de uma ordem de grandeza.

Deste modo, a tecnologia proposta neste trabalho apresenta-se competitiva frente às demais existentes para produção de nanocristais de celulose, visto que não há relatos na literatura da produção de NCC por meio de um processo de extração por hidrólise ácida sonoquímica envolvendo duas etapas, sendo uma delas a partir da fração micrométrica da celulose advinda de uma primeira etapa de extração sonoquímica.

6.3 Espalhamento Dinâmico de Luz

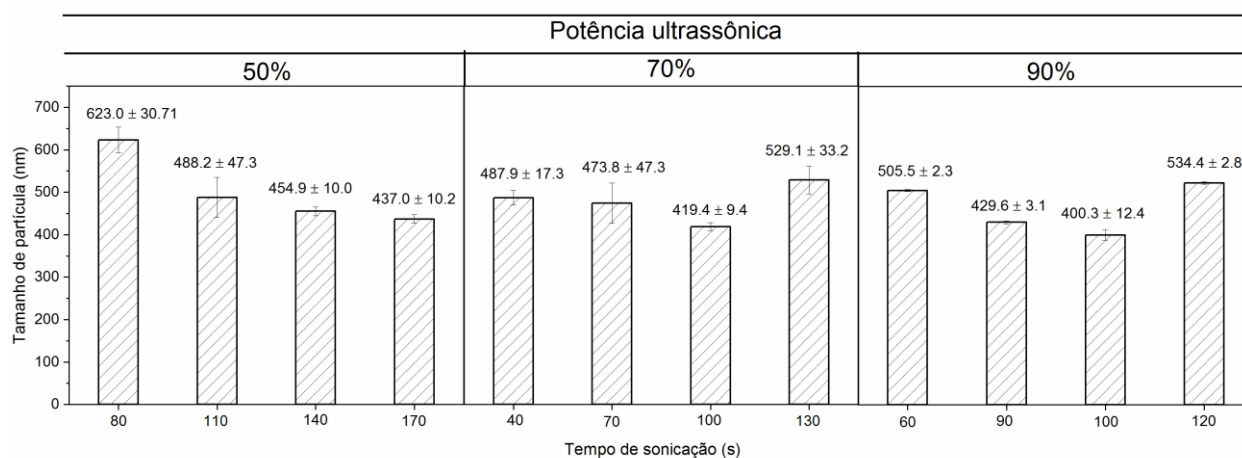
A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz, avalia a distribuição de tamanho e tamanho médio de partículas em suspensão. Logo, as suspensões de NCC para as amostras extraídas por hidrólise ácida sonoquímica na 1ª e 2ª etapa, assim como para a amostra extraída por hidrólise ácida convencional, foram submetidas a esta análise para investigação. As curvas apresentadas na **Figura 16**, referentes a distribuição de tamanho de partículas para as amostras extraídas a partir da celulose microcristalina (1ª etapa) mostram que de modo geral, os NCC obtidos nas condições de 50%, 70% e 90% de potência ultrassônica do equipamento, apresentam uma larga distribuição de tamanho de partículas.

Figura 16. Distribuição de tamanho de partículas para amostras extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa), utilizando a) 50%, b) 70% e c) 90% de potência do equipamento.



O efeito do tempo de sonicação no tamanho médio de partículas para diferentes condições de extração sonoquímica estão dispostos na **Figura 17**. Observa-se a presença de tamanhos médios de partículas, que variam na faixa de 400 a 623 nm. A literatura (ANŽLOVAR *et al.*, 2015; CUI *et al.*, 2016) reporta tamanhos médios de partículas entre 100 – 500 nm para NCC extraídos por meio de hidrólise ácida a partir da MCC, corroborando com os resultados obtidos para NCC extraídos a partir da celulose microcristalina (1ª etapa).

Figura 17. Mudança no tamanho médio de partículas vs. tempo de sonicação para NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa), utilizando 50%; 70% e 90% de potência do equipamento ultrassônico.



Na condição mais branda de sonicação, 80s, utilizando-se da potência ultrassônica de 50%, obteve-se tamanho médio de 623 nm. Incrementando-se 30s, esse valor caiu consideravelmente para 488 nm, indicando grande influência do tempo de sonicação no tamanho médio das partículas (**Figura 17**). Visto que o tratamento ultrassônico durante a hidrólise ácida induz na redução de tamanho das partículas, isto pode ser associado a um maior tempo de exposição à sonicação que possibilita uma maior hidrólise da região amorfa da celulose, pois o ultrassom cria cavitações que aceleram o processo de hidrólise (AZRINA *et al.*, 2017). Com um incremento de 60s, observou-se ainda influência no tamanho de partícula para a mesma condição de extração sonoquímica, atingindo-se um valor de 437 nm aos 170s.

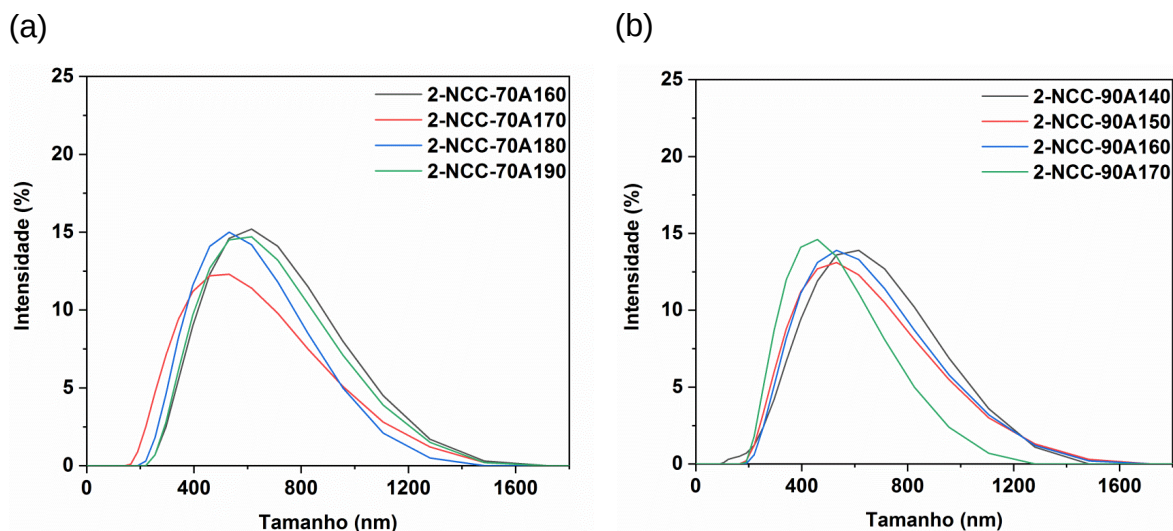
Logo, na potência ultrassônica de 50%, nota-se que há uma tendência à redução no tamanho médio das partículas com o incremento do tempo de hidrólise, devido o tempo de 80s ter sido insuficiente para reduzir o tamanho médio dos NCC abaixo de 600 nm. No entanto, a partir de 110s o tamanho médio dos NCC estabilizou na faixa de 440 a 480 nm com o tempo de sonicação. Outro aspecto interessante que pode ser observado é um aumento da fração de partículas com tamanhos menores do que 200 nm com o aumento do tempo de extração (**Figura 16a**). Esse aumento da polidispersão do tamanho dos NCC confirma a hipótese discutida no trabalho de Li, Yue e Liu (2012), de que o ultrassom pode apresentar efeito não-seletivo, de modo a promover a formação e destruição aleatória das partículas de celulose em todo o meio reacional (regiões amorfas e cristalinas) com o tempo de extração, independente do tamanho

das partículas presentes, como esquema apresentado na **Figura 9**.

Por outro lado, o tamanho médio das partículas de NCC extraídas a 70% e 90% de potência ultrassônica estabilizou na faixa de 400 a 530 nm (**Figura 17**). Logo, o intervalo de variação de tamanho médio de partículas com o tempo de extração foi menor para essas potências que aquele observado para 50% de potência ultrassônica, o qual foi de 623 nm a 437 nm. Entretanto, a curva de distribuição de tamanho de partículas mostra claramente a redução da fração de partículas maiores com o tempo de extração (**Figura 16b e 16c**).

As curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas para as amostras extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa) estão dispostas na **Figura 18**. Os resultados obtidos apresentam curvas com larga distribuição de tamanhos de partículas e ausência da fração de partículas com tamanhos menores do que 200 nm para ambas as condições de potências estudadas, 70% e 90% respectivamente, como observado na 1ª etapa de extração sonoquímica.

Figura 18. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NCC extraídas por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa), utilizando a) 70% e b) 90% de potência do equipamento ultrassônico.

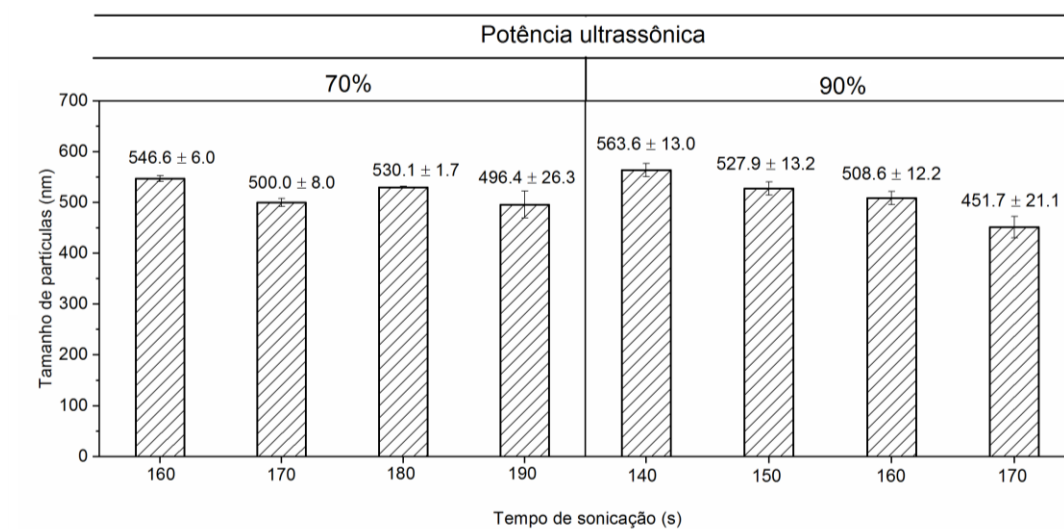


A correlação entre tamanho médio de partículas e tempo de sonicação obtidos para os nanocristais de celulose extraídos a partir da fração micrométrica residual da celulose (2ª etapa) a 70% e 90% de potência ultrassônica estão dispostas na **Figura 19**. Observa-se que os tamanhos médios das partículas estabilizaram na faixa de 451 a 563 nm para as potências ultrassônicas de 70% e 90%, o que indica que a extração sonoquímica a partir da fração micrométrica residual da celulose resultou na extração

de NCC, corroborando com os resultados obtidos na 1ª etapa de extração sonoquímica.

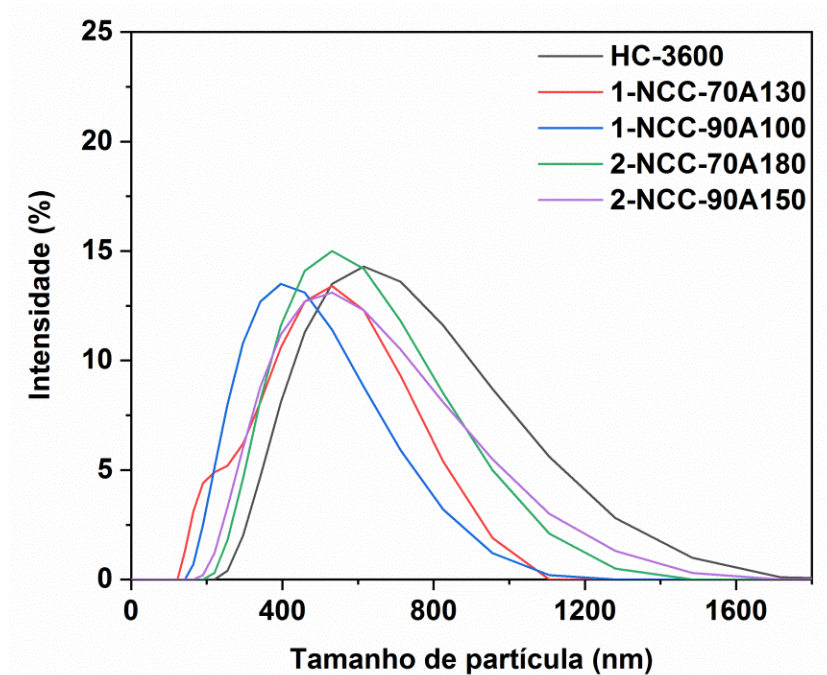
Na condição mínima de extração sonoquímica para a potência de 70%, observa-se a formação de partículas com tamanho médio de aproximadamente 547 nm, enquanto que para a amostra extraída utilizando este mesmo tempo de hidrólise, porém com a potência de 90%, têm-se partículas com tamanho médio de 508 nm (**Figura 19**). Incrementando-se ainda 10s no tempo de hidrólise, observa-se uma redução no tamanho médio de partículas, obtendo 496 e 452 nm para as potências 70% e 90% do equipamento respectivamente.

Figura 19. Mudança no tamanho médio de partículas vs. tempo de sonicação para NCC obtidos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2ª etapa) utilizando 70% e 90% de potência do equipamento ultrassônico.



Uma análise comparativa dos resultados de distribuição de tamanho de partículas para os nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida convencional e para as condições ótimas de extração por hidrólise ácida sonoquímica 1ª e 2ª etapas, estão dispostas na **Figura 20**. Ao analisarmos os resultados obtidos, constata-se que os NCC obtidos por meio da hidrólise ácida convencional apresentaram larga distribuição de tamanho de partícula, similares as curvas dos NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica 1ª e 2ª etapa. Além disto, os tamanhos médios de partícula de NCC extraídos por ambos os processos, hidrólise ácida convencional e sonoquímica 1ª e 2ª etapa, respectivamente estão dispostos na **Tabela 9**.

Figura 20. Distribuição de partículas para os NCC obtidos a partir da hidrólise ácida convencional e condições ótimas de extração sonoquímica 1ª e 2ª etapa.



Observa-se ainda que nanocristais de celulose extraídos por hidrólise ácida convencional apresentaram tamanho médio de 561,3 nm coerentes com tamanhos médios de partículas presentes em extração por meio de hidrólise ácida a partir da MCC (BRINCHI *et al.*, 2013; CUI *et al.*, 2016). Adicionalmente, NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica apresentaram tamanhos médios de partículas próximos aos obtidos por meio da hidrólise ácida convencional, implicando que foi possível obter NCC de tamanhos similares utilizando o método sonoquímico tendo como fonte de celulose a MCC (1ª etapa), assim como também, utilizando o resíduo micrométrico de celulose (2ª etapa) como fonte para a extração de NCC.

Tabela 9. Tamanhos médios de partículas de NCC extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas de extração sonoquímica 1ª e 2ª etapa.

Amostra	Tamanho de partícula (nm)
HC-3600	561,3 ± 2,5
1-NCC-70A130	529,1 ± 33,23
1-NCC-90A100	400,3 ± 12,37
2-NCC-70A180	530,1 ± 1,7
2-NCC-90A150	527,9 ± 13,2

Fonte: Autor

6.4 Granulometria a laser

Com a finalidade de analisar o efeito do tratamento ultrassônico na celulose microcristalina, proveniente de uma 1ª etapa de extração sonoquímica em diferentes condições de tempo e potência, fez-se necessário um breve estudo da distribuição de tamanho das partículas. Os resultados de granulometria a laser da MCC original e das frações micrométricas da celulose com maior rendimento mássico de NCC, referente à extração sonoquímica (1ª etapa) para as potências de 50%, 70% e 90% estão apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Diâmetro médio e distribuição granulométrica da MCC original e frações micrométricas da celulose obtidas após de extração sonoquímica em meio ácido em diferentes potências do sonificador.

Característica	Tamanho de partícula (µm)			
	MCC	1-MC-50A170	1-MC-70A130	1-MC-90A100
Diam. Médio	55,45	20,33	28,09	27,81
Diam. a 10%	13,78	4,70	5,64	6,48
Diam. a 50%	50,20	16,03	22,85	24,79
Diam. a 90%	101,74	42,96	58,43	53,62

Fonte: Autor

Os resultados de diâmetro médio e distribuição granulométrica indicam que houve uma diminuição significativa do diâmetro das partículas da MCC após extração sonoquímica. As amostras das frações micrométricas, identificadas como 1-MC-50A170, 1-MC-70A130 e 1-MC-90A100, obtiveram seus tamanhos reduzidos em cerca de duas vezes, quando comparado com a MCC original, por exemplo, que não foi submetida a tratamento ultrassônico. Este resultado implica que o tratamento ultrassônico promoveu de forma eficaz a desfibrilação das partículas de celulose da MCC. Entretanto, não houve diferença significativa de redução do tamanho das partículas de MCC com o aumento da potência de 70% para 90% da capacidade do equipamento. Por outro lado, NCC extraídos utilizando 50% de potência ultrassônica no tempo de 170s foi aquela que reduziu mais significativamente as partículas de MCC.

Pode-se pressumir que apesar da baixa potência, um maior tempo de exposição da MCC ao processo de sonicação favoreceu uma maior microfibrilação da celulose, resultando na redução do diâmetro médio das partículas em relação às outras potências (XUE *et al.*, 2021; NI, LI e FAN, 2021; AZRINA *et al.*, 2017).

6.5 Análises Morfológicas

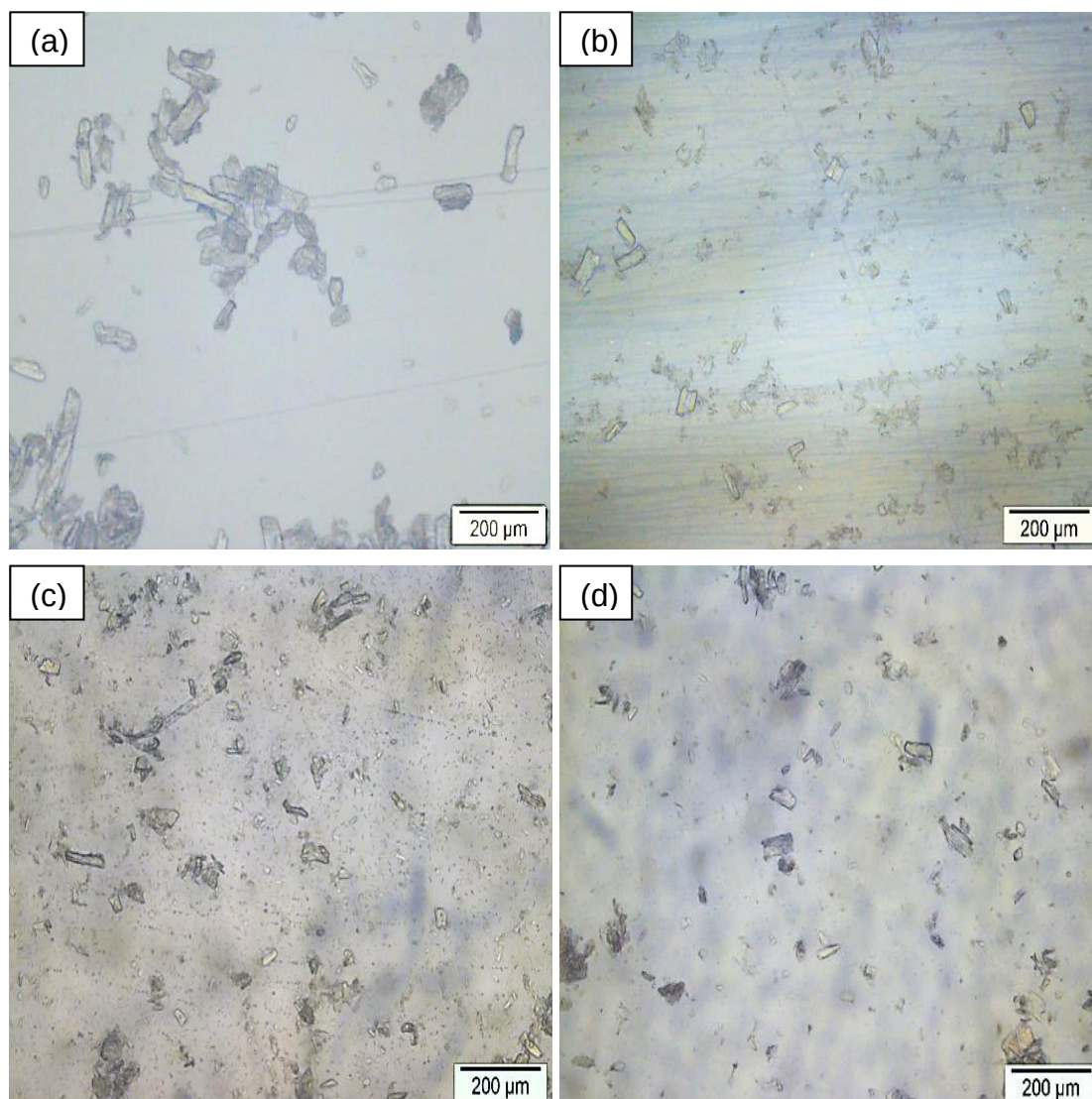
6.5.1 Microscopia óptica

As micrografias da MCC, conforme recebida, e das frações micrométricas após hidrólise sonoquímica (1ª etapa), para as diferentes condições reacionais são apresentadas na **Figura 21**.

A MCC original apresenta-se aglomerada, formando partículas de tamanhos grandes, que, de acordo com o fabricante, possuem tamanhos de aproximadamente 50 µm. Com a hidrólise sonoquímica em meio ácido, observa-se a redução no tamanho dessas partículas em relação à MCC original, sugerindo que as partículas apresentaram menor razão de aspecto. De acordo com Li, Yue e Liu (2012) após o tratamento sonoquímico a MCC pode apresentar fragmentação e algum tipo de erosão na superfície independente da condição de extração.

As imagens corroboram com os resultados obtidos por granulometria a laser. Além disso, nota-se que há uma redução significativa no tamanho médio das partículas de MCC após hidrólise ácida sonoquímica, além de uma melhor dispersão das mesmas (**Figura 21b, 21c e 21d**), o que indica que o tratamento ultrassônico foi eficaz na cisão das cadeias de celulose e em simultâneo com a hidrólise ácida induz na redução de tamanho das partículas de celulose. Entretanto, apesar da amostra 1-MC-50A170 ter apresentado menor diâmetro, de acordo com a análise de granulometria a laser, as imagens de microscopia óptica não apresentam diferença significativa de redução de tamanho das partículas de MCC com o aumento da potência para 70% e 90% da capacidade do equipamento (**Figura 21b e 21c**).

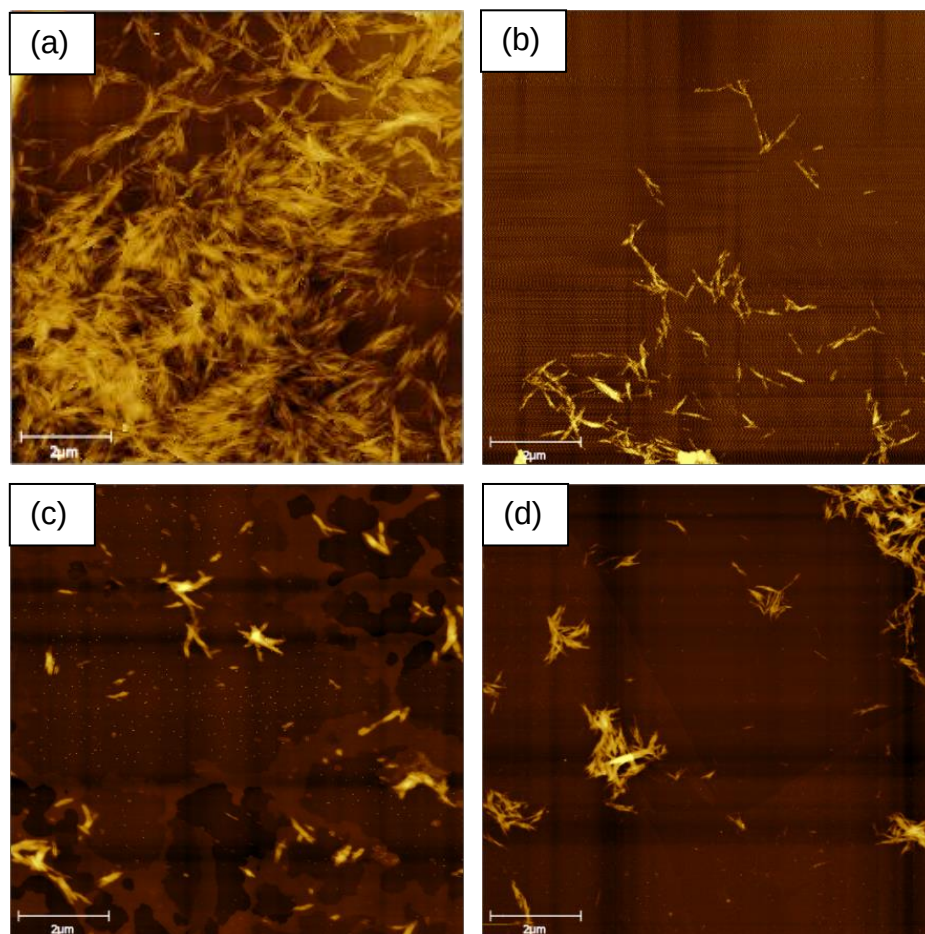
Figura 21. Microscopia óptica das amostras: (a) MCC original; (b) 1-MC-50A170; (c) 1-MC-70A130; (d) 1-MC-90A100.



6.5.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Uma análise morfológica das partículas nanométricas identificadas na análise de DLS após hidrólise convencional e sonoquímica (1^a e 2^a etapa) referente às amostras de maior rendimento mássico para as potências de 50%, 70% e 90%, foi realizada por microscopia de força atômica (AFM). A **Figura 22** apresenta as imagens de microscopia de força atômica das amostras obtidas por hidrólise ácida convencional e sonoquímica referente à 1^a extração, respectivamente.

Figura 22. Imagens de AFM dos NCC extraídos por hidrólise ácida convencional (a), HC-3600, e sonoquímica a partir da MCC (1ª etapa): (b) 1-NCC-50A170; (c) 1-NCC-70A130 e (d) 1-NCC-90A100.



As micrografias apresentadas na **Figura 22** evidenciam que foram obtidas estruturas de morfologia alongadas (agulhas) de alta razão de aspecto, ou seja, com comprimento longitudinal maior que o diâmetro, corroborando com os resultados obtidos na literatura (GOIS *et al.*, 2019; RASHEED *et al.*, 2020), tanto para os NCC obtidos por hidrólise ácida convencional, quanto sonoquímica.

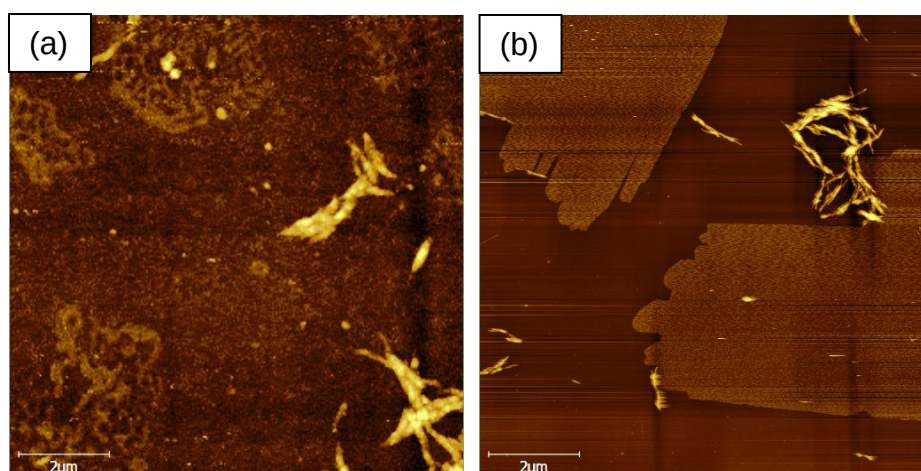
A presença de tratamento ultrassônico durante a hidrólise ácida não causou alterações na morfologia. Dessa forma, tem-se que o processo sonoquímico mostrou-se eficaz em destruir os domínios amorfos, resultando em estruturas com morfologia característica de material celulósico em sua forma nanométrica, no qual são apresentadas estruturas de morfologia alongadas em todas as condições de potência ultrassônica impostas durante o processo sonoquímico a partir da MCC (1ª etapa).

É possível observar a presença de nanocristais individuais e alguns agregados. O aparecimento de cristais agregados é esperado devido à alta área específica e fortes ligações de hidrôgenio estabelecidas entre os nanocristais. Esses agregados podem

existir mesmo em suspensão, mas no caso da análise de microscopia de força atômica pode ser ainda mais numeroso devido envolver a evaporação de água, ou seja, retirada do meio de dispersão durante a preparação de amostras (NETO *et al.*, 2013, AZRINA *et al.*, 2017).

As micrografias dos nanocristais de celulose obtidos por AFM resultantes da hidrólise ácida sonoquímica a partir da fração micrométrica da celulose (2^o etapa), para as condições de extração sonoquímica de maior rendimento mássico estão dispostas na **Figura 23**.

Figura 23. Imagens de AFM dos NCC (a) 2-NCC-70A180 e (b) 2-NCC-90A150.



Ao analisarmos a **Figura 23**, nota-se que a extração sonoquímica, a partir da fração micrométrica da celulose submetida a uma 1^a etapa de extração sonoquímica não causou alterações na morfologia dos nanocristais de celulose obtidos. As micrografias evidenciam que as condições de reextração impostas, mostrou-se eficaz em destruir os domínios amorfos, assim como os resultados obtidos para os nanocristais de celulose extraídos a partir da MCC (1^a etapa), resultando em estruturas de morfologia alongadas para as condições de maior rendimento mássico avaliados (BRINCHI *et al.*, 2013), corroborando com os resultados obtidos a partir da análise de DLS. Nota-se a presença de nanocristais individuais e agregados, tal comportamento já era esperado, pois a metodologia de preparação das amostras foi a mesma utilizada na 1^a etapa de extração sonoquímica a partir da MCC.

As dimensões dos NCC, tais como, o diâmetro e o comprimento médio foram determinados utilizando o software Gwyddion e, posteriormente, foi possível determinar a razão de aspecto (L/D, onde L é o comprimento e D é o diâmetro) dos NCC obtidos.

A **Figura 24** e **25** apresenta a distribuição das dimensões de comprimento, diâmetro e razão de aspecto, obtida por meio de várias imagens de AFM, assim como na **Tabela 11** estão dispostas algumas estatísticas acerca do L, D e L/D dos nanocristais de celulose obtidos por meio do processo de extração sonoquímica (1ª e 2ª etapa), respectivamente.

Figura 24. Distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e Razão de aspecto (L/D) para (a) 1-NCC-50A170, (b) 1-NCC-70A130 e (c) 1-NCC-90A100 obtidas através de várias imagens de AFM.

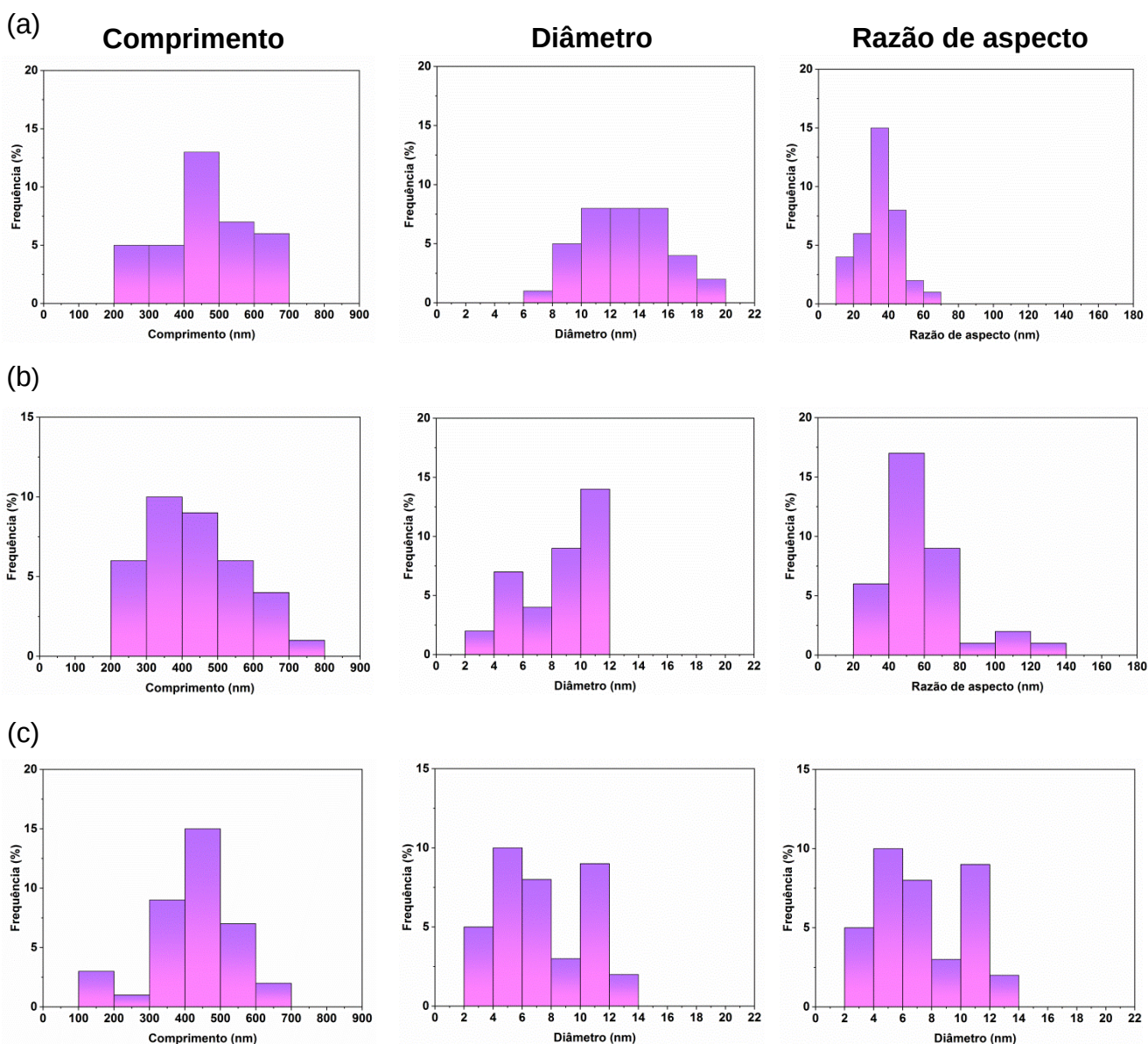


Figura 25. Distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e Razão de aspecto (L/D) para (a) 2-NCC-70A180 e (b) 2-NCC-90A150 obtidas através de várias imagens de AFM.

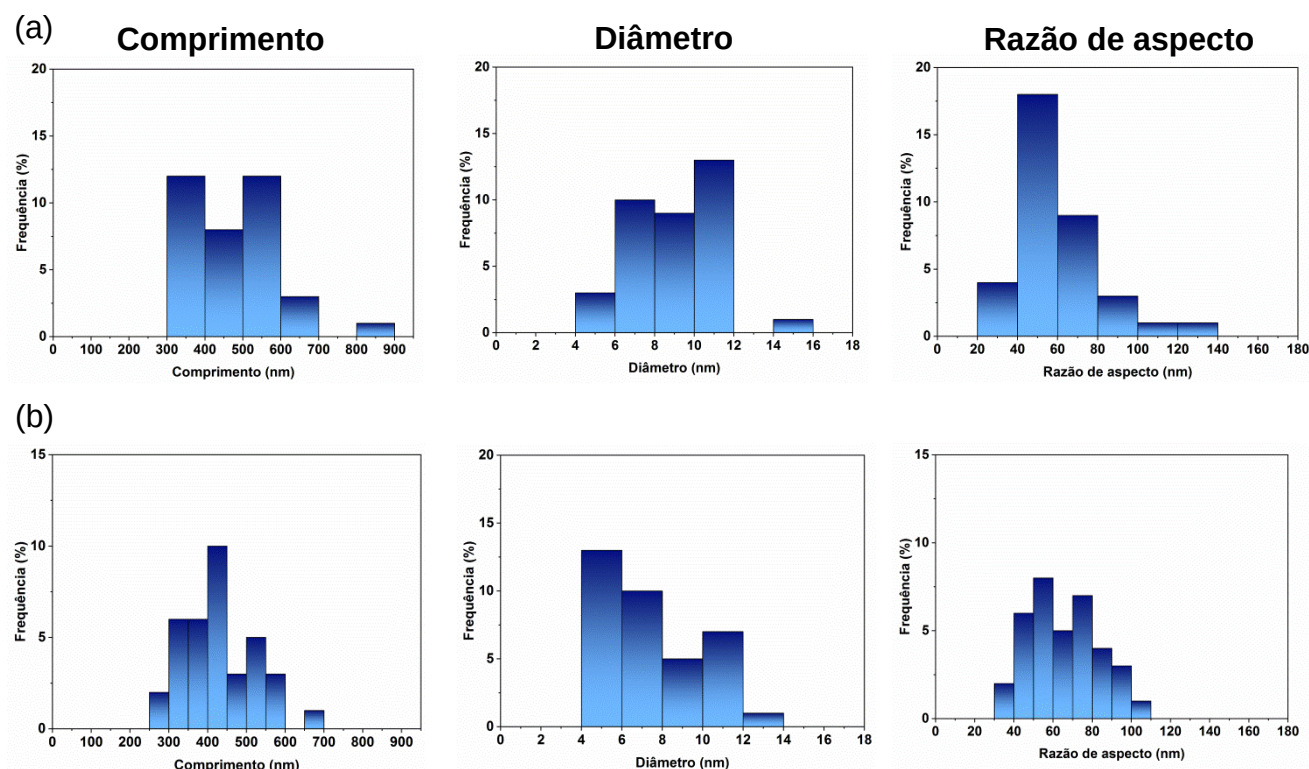


Tabela 11. Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) a partir das imagens de AFM para 1-NCC-50A170; 1-NCC-70A130; 1-NCC-90A100; 2-NCC-70A180 e 2-NCC-90A100.

Amostra	L médio (nm)	D médio (nm)	L/D médio (nm)
1-NCC-50A170	457,7 ± 123,1	13,0 ± 2,8	36,4 ± 10,6
1-NCC-70A130	435,9 ± 135,2	8,1 ± 2,6	57,8 ± 22,5
1-NCC-90A100	422,3 ± 123,5	7,1 ± 2,6	63,1 ± 19,5
2-NCC-70A180	471,0 ± 110,4	8,4 ± 2,2	59,7 ± 20,6
2-NCC-90A150	426,2 ± 88,1	7,0 ± 2,3	65,0 ± 18,1

Fonte: Autor

De modo geral, de acordo com os resultados apresentados na **Tabela 11**, observa-se que os valores de comprimento médio apresentaram comportamentos semelhantes, tendendo a diminuir com o aumento da potência de ultrassom. Bondeson *et al.* (2006) obtiveram resultados semelhantes aos deste trabalho, obtendo NCC com comprimentos entre 200 e 400 nm e largura menor do que 10 nm, produzidos a partir da MCC por meio da hidrólise ácida convencional e tratamento ultrassônico após

diálise para dispersão dos NCC.

De acordo com Azrina *et al.* (2017) as cavitações produzidas pelo processo de ultrassom, induzem o tratamento mecânico durante a hidrólise, resultando em um tamanho menor de NCC, podendo este efeito ser potencializado com o aumento da potência ultrassônica.

Com relação aos diâmetros dos NCC, pode-se verificar que a amostra 1-NCC-50A170 apresentou NCC com espessura relativamente maior que os NCC extraídos utilizando maiores valores de potência ultrassônica. Consequentemente, NCC com maior razão de aspecto foram obtidos para as potências de 70% e 90% da capacidade do equipamento ultrassônico, confirmando que os processos de hidrólise e cavitação acústica foram mais eficientes para obtenção de NCC nessa faixa da potência de ultrassom. Logo, tem-se que potência do ultrassom desempenhou um papel fundamental em manter o reagente em contato com a fibra de celulose, de modo a facilitar a penetração molecular do ácido no interior da fibra e aumentar a taxa de reação de hidrólise (WANG *et al.*, 2011). Já a eficiência da potência de 50% em desagregar a MCC em NCC é notoriamente inferior, haja vista os valores de rendimento (**Figura 15**) e diâmetro médio dos NCC (**Tabela 11**).

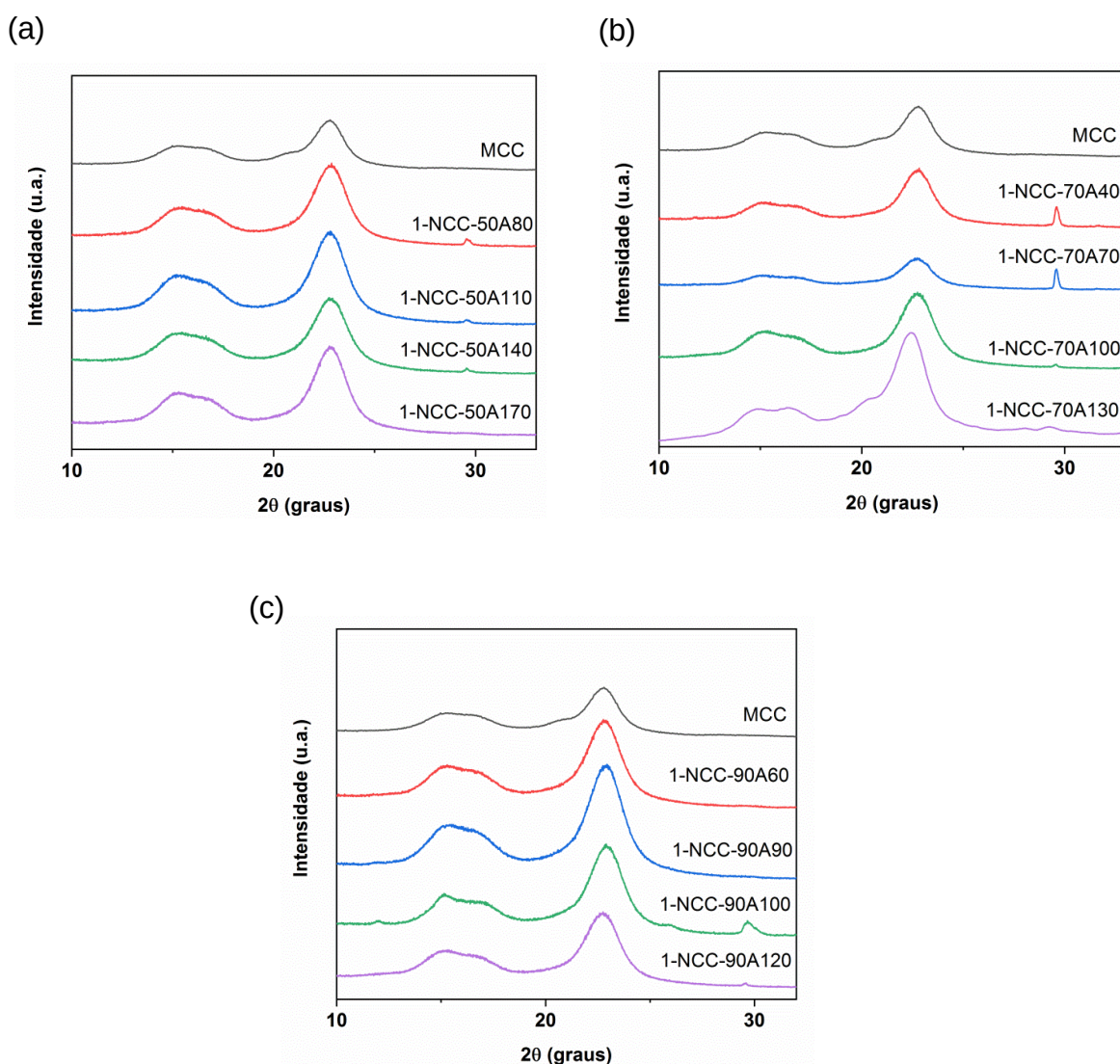
A razão de aspecto é definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro das fibras, sendo uma propriedade de grande interesse no campo de nanocompósitos, no qual, quanto maior este valor, maior a capacidade de reforço nestes materiais (WU *et al.*, 2017). De acordo com a **Tabela 11**, este valor foi superior a 10, valor considerado mínimo, para que haja uma boa transferência de tensão para a matriz, no caso da utilização de NCCs como reforço em matrizes poliméricas (AZEREDO *et al.*, 2009).

Portanto, de acordo com os resultados da análise morfológica de AFM as médias das razões de aspectos dos NCC obtidos neste trabalho são consistentes com os outros trabalhos reportados na literatura para os NCC extraídos a partir de diversas fontes, principalmente, para aqueles obtidos com potências de ultrassom de 70% e 90% da capacidade do equipamento (PENG *et al.*, 2011; PANCHAL; OGUNSONA; MEKONNEN, 2018).

6.6 Difração de raios X (DRX)

As amostras de MCC conforme recebida, frações micrométricas da celulose assim como também amostras hidrolisadas referentes aos processos de hidrólise convencional e sonoquímica (1ª e 2ª etapa) foram submetidas à análise de difração de raios X a fim de obter informações estruturais e avaliar o índice de cristalinidade (IC) que constituem as mesmas. Os difratogramas a seguir (**Figura 26**) demonstram os padrões de difração obtidos para as amostras analisadas referentes à MCC conforme recebida e amostras hidrolisadas a partir da 1ª etapa de extração sonoquímica.

Figura 26. Difratogramas da MCC e NCC extraídos por hidrólise ácida assistida por ultrassom (1º etapa), utilizando (a) 50%; (b) 70% e (c) 90% da capacidade de potência do sonicator.

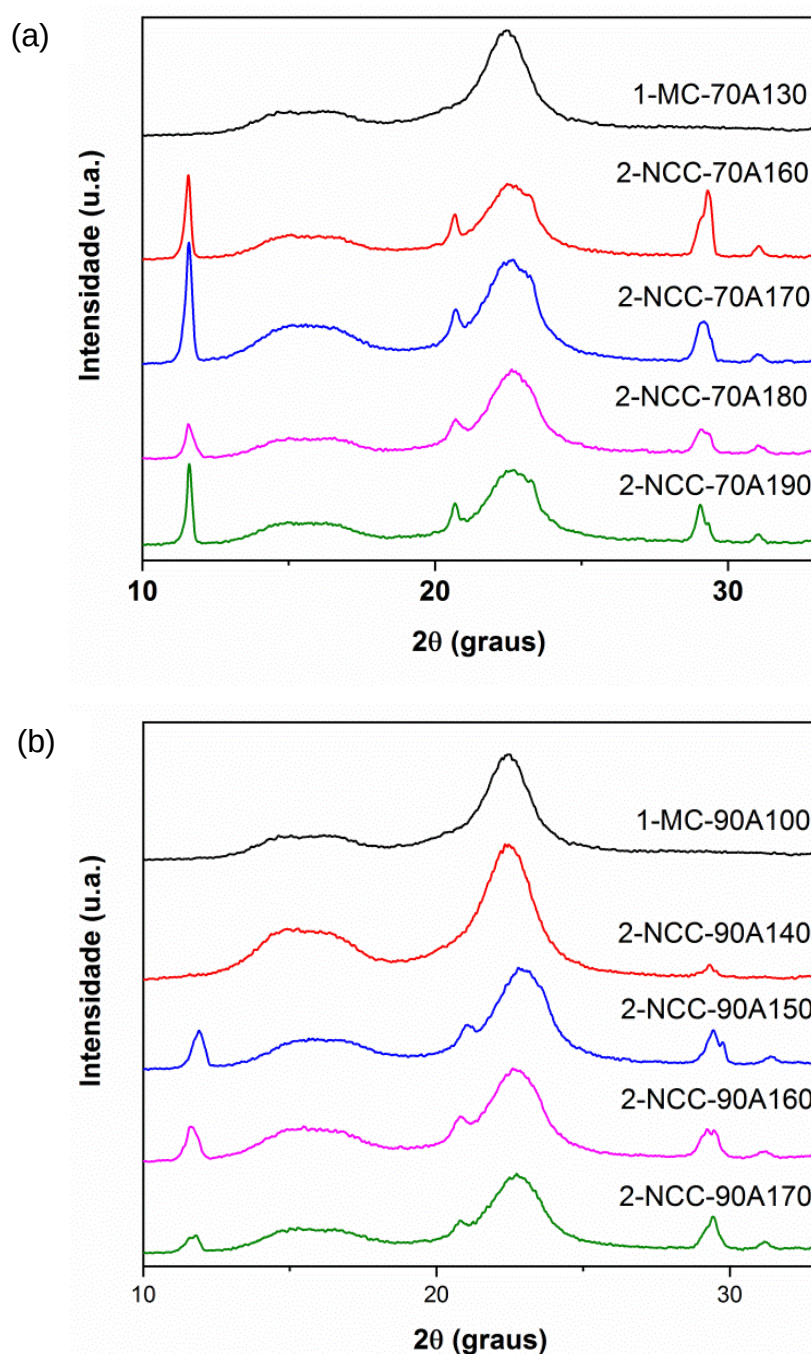


A partir dos resultados apresentados na **Figura 26**, observa-se um padrão de difração típico de materiais poliméricos, que apresentam reflexões de Bragg mais alongadas e sobrepostas a um padrão difuso (halo amorfo), deixando claro a coexistência de regiões cristalinas e amorfas, em contraste com os materiais cristalinos, que apresentam picos estreitos e intensos.

Observa-se que as amostras de MCC conforme recebida, assim como as amostras de NCC extraídas a 50%, 70% e 90% a partir da celulose microcristalina (1ª etapa), apresentaram picos principais de difração em torno de $2\theta = 15^\circ$, $16,5^\circ$ e 23° que corresponde aos planos cristalográficos (1 $\bar{1}$ 0), (110), (200) respectivamente (GUO *et al.*, 2016; FLAUZINO NETO *et al.*, 2013; SHAHEEN; EMAM, 2018). A presença destes picos é característico do polimorfo I da celulose (WANG *et al.*, 2011), o que indica que a estrutura cristalina da celulose foi mantida após o tratamento de hidrólise sonoquímica em meio ácido. Observa-se que o pico em 23° apresenta-se bem definido em todas as amostras extraídas em diferentes condições de hidrólise ácida sonoquímica, isto é um indicativo de um alto índice de cristalinidade para os NCC em decorrência da remoção efetiva da fase amorfa residual por ataque ácido (SANTOS *et al.*, 2016). Um pico de baixa intensidade a 29° também pode ser observado, sendo resultado da presença de uma pequena quantidade de celulose II (TANG, Y. *et al.*, 2013). Neste caso, é sugestivo que a presença da celulose tipo II possa está associada à re-precipitação da celulose após a hidrólise, uma vez que uma solução de ácido sulfúrico a 64% pode atuar como um solvente para a celulose (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013).

Os padrões difratométricos das frações micrométricas da celulose e amostras hidrolisadas a partir da 2ª etapa de extração sonoquímica estão dispostos na **Figura 27**.

Figura 27. Difratomogramas das frações micrométricas da celulose e NCC extraídos por hidrólise ácida assistida por ultrassom (2ª etapa), utilizando (a) 70% e (b) 90% da capacidade de potência do sonicador.



Apesar dos espectros exibirem picos principais semelhantes aos obtidos na 1ª etapa de extração sonoquímica, característico da presença do polimorfo I, observa-se maior intensidade dos picos em $2\theta = 12^\circ$, 20.6° e 29° (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013; TANG, Y. *et al.*, 2013) referentes à maior proporção da celulose II, independente da potência utilizada. Possivelmente, assim como na 1ª etapa, a presença de celulose tipo

II pode estar associada à dissolução e regeneração da celulose após hidrólise ácida com ácido sulfúrico em elevadas concentrações, uma vez que uma solução de ácido sulfúrico pode atuar como um solvente para a celulose. Como também, pode estar atribuída a várias condições como, tempo de hidrólise, concentração do ácido, temperatura da reação e razão entre ácido e fonte de celulose, além da natureza do material de partida, podendo contribuir para a transformação de um polimorfo em outro. (SÈBE *et al.*, 2012).

Deste modo, a estrutura cristalina da celulose foi mantida após o tratamento de hidrólise sonoquímica em meio ácido a partir da fração micrométrica da celulose. Além disso, assim como na 1ª etapa de extração, o pico em 23º apresenta-se bem definido em todas as amostras extraídas em diferentes condições de hidrólise ácida sonoquímica, indicando alto índice de cristalinidade para os NCC em decorrência da remoção efetiva da fase amorfa residual presente na fração micrométrica da celulose por ataque ácido.

O índice de cristalinidade dos nanocristais de celulose corresponde a um dos mais importantes fatores que determinam suas propriedades mecânicas e térmicas. Os valores referentes à cristalinidade das amostras de NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC – 1ª etapa foram obtidos através da equação (3) em diferentes condições de extração e estão dispostos na **Tabela 12**.

Tabela 12. Índice de cristalinidade da MCC original e NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica - 1ª etapa.

1ª Etapa Temperatura: 45°C H₂SO₄ (64%)		
Amostra	Potência ultrassônica (%)	Índice de cristalinidade (%)
MCC	-	78,5
1-NCC-50A80	50	84,12
1-NCC-50A110		84,52
1-NCC-50A140		82,24
1-NCC-50A170		73,56
1-NCC-70A40	70	82,81
1-NCC-70A70		88,52
1-NCC-70A100		89,20
1-NCC-70A130		81,51
1-NCC-90A60	90	95,97
1-NCC-90A90		90,38
1-NCC-90A100		89,42
1-NCC-90A120		85,78

Fonte: Autor

De maneira geral, observa-se que a cristalinidade dos nanocristais de celulose aumentou proporcionalmente com o aumento da potência ultrassônica. Após o tratamento ultrassônico por 80s, utilizando a potência de 50% do equipamento, condição mínima estudada neste trabalho tem-se um IC de 84,12%. Quando a potência do equipamento é elevada para 70% este índice é elevado para 88,52% com um tempo de 70s. O valor ainda é acrescido quando a potência máxima para este estudo, 90%, é utilizada, chegando a 95,97% de IC em um tempo de reação de 60s, proporcionando um aumento de 11,85% no IC, quando comparada com a condição mínima estudada. Logo, as amostras extraídas com 90% de potência obtiveram maiores valores de cristalinidade. Isso ocorre, devido o tratamento sonoquímico promover a cisão e erosão das moléculas por tratamento mecânico através de mecanismos como a cavitação acústica (LI; YUE; LIU; 2012). Quando a potência do equipamento é elevada, este operará com uma maior capacidade, acarretando em uma redução maior da região amorfa de fácil acesso da fase amorfa da celulose, aumentando assim a cristalinidade.

Implicando que o tratamento ultrassônico introduzido para facilitar a extração de nanocristais de celulose por hidrólise ácida exerceu um efeito positivo no índice de cristalinidade dos NCC. Esses resultados estão bem coerentes com o diâmetro dos NCC (**Tabela 11**).

No entanto, para maiores tempos, tem-se uma queda significativa no IC, isto pode ser associado a não-seletividade do ultrassom, que pode remover tanto regiões amorfas quanto regiões cristalinas da celulose. Este comportamento foi observado para as amostras 1-NCC-50A170, 1-NCC-70A130 e 1-NCC-90A120. O índice de cristalinidade das amostras extraídas a partir das frações micrométricas da celulose – 2º etapa estão dispostos na **Tabela 13**.

Tabela 13. Índice de cristalinidade das frações micrométricas da celulose e NCC extraídos por hidrólise ácida sonoquímica – 2ª etapa.

2º Etapa Temperatura: 45°C H₂SO₄ (64%)		
Amostra	Potência ultrassônica (%)	Índice de cristalinidade (%)
1-MC-70A130	-	79,8
1-MC-90A100	-	71,5
2-NCC-70A160		86,5
2-NCC-70A170	70	85,6
2-NCC-70A180		83,7
2-NCC-70A190		82,2
2-NCC-90A140	90	91,3
2-NCC-90A150		93,6
2-NCC-90A160		95,0
2-NCC-90A170		91,7

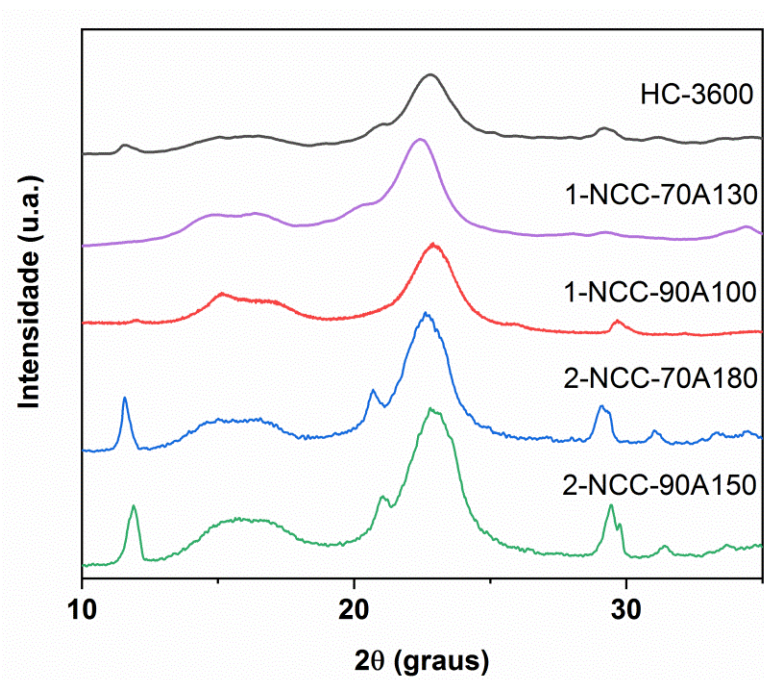
Fonte: Autor

Observa-se que o IC apresenta tendência crescente com o aumento da potência do equipamento de ultrassom utilizado para extração sonoquímica. Isto é devido à potencialização do efeito ultrassônico, que através dos mecanismos de dobramento e erosão da superfície da fração micrométrica da celulose, promovem sítios de reação mais ativos através da penetração de moléculas de ácido, resultando na remoção da região amorfa da celulose, logo elevando a cristalinidade das amostras (WANG *et al.*,

2011). Portanto, este efeito foi mais pronunciado nas amostras extraídas na potência máxima do equipamento (90%), independente do tempo de hidrólise ácida, alcançando IC entre 91 e 95%.

De modo a comparar os resultados obtidos, mediante os diferentes processos investigados para obtenção de NCC, a **Figura 28** apresenta as curvas de DRX referentes às amostras de NCC obtidos por hidrólise convencional e condições ótimas de extração sonoquímica (1ª e 2ª etapa).

Figura 28. Difratogramas dos NCC extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas 1ª e 2ª etapa de extração sonoquímica.



Ao analisarmos a **Figura 28**, nota-se que a amostra HC-3600, apresentou picos característicos dos NCC, em torno de $2\theta = 12^\circ, 15^\circ, 16^\circ, 23^\circ, 29^\circ$ (GUO *et al.*, 2016; FLAUZINO NETO *et al.*, 2013; SHAHEEN; EMAM, 2018), confirmando a natureza semicristalina dos NCC obtidos e corroborando com os resultados apresentados para os NCC extraídos nas condições ótimas de hidrólise ácida sonoquímica. O que demonstra que a estrutura cristalina da celulose não foi modificada através da hidrólise ácida sonoquímica 1ª e 2ª etapa. O IC das amostras de hidrólise convencional e sonoquímica, estão dispostas na **Tabela 14**.

Tabela 14. Índice de cristalinidade dos nanocristais de celulose extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas 1ª e 2ª etapa de extração sonoquímica.

Amostra	IC (%)
HC-3600	86,5
1-NCC-70A130	81,51
1-NCC-90A100	89,42
2-NCC-70A180	83,7
2-NCC-90A150	93,6

Fonte: Autor

A partir dos resultados dispostos na **Tabela 14**, mediante os diferentes processos de extração de NCC, observa-se que o IC dos nanocristais de celulose extraídos por hidrólise ácida convencional apresenta valor aproximado aos obtidos por hidrólise ácida sonoquímica, indicando que a hidrólise ácida sonoquímica a partir da MCC e frações micrométricas da celulose são processos potenciais para obtenção de NCC de alta cristalinidade, compatíveis com o método de extração convencional.

6.7 Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de MCC, frações micrométricas da celulose, assim como também amostras de NCC obtidos por meio da hidrólise ácida convencional e sonoquímica 1ª e 2ª etapa, foram submetidas à análise de FTIR, com a finalidade de identificar e analisar os grupos funcionais de ligações presentes através das bandas de absorção obtidas nos espectros, além investigar se houve modificação da estrutura molecular mediante os diferentes processos para extração de nanocristais de celulose. Os espectros obtidos estão demonstrados nas **Figuras 29 e 30**, respectivamente.

Figura 29. Espectros de FTIR da MCC e frações micrométricas da celulose obtidos nas condições ótimas de extração por hidrólise ácida sonoquímica (1ª etapa).

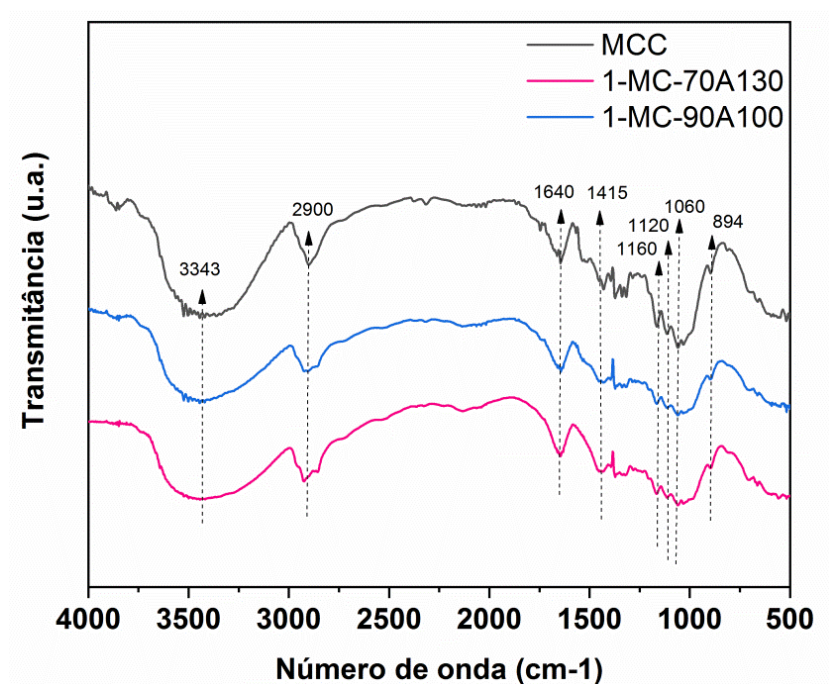
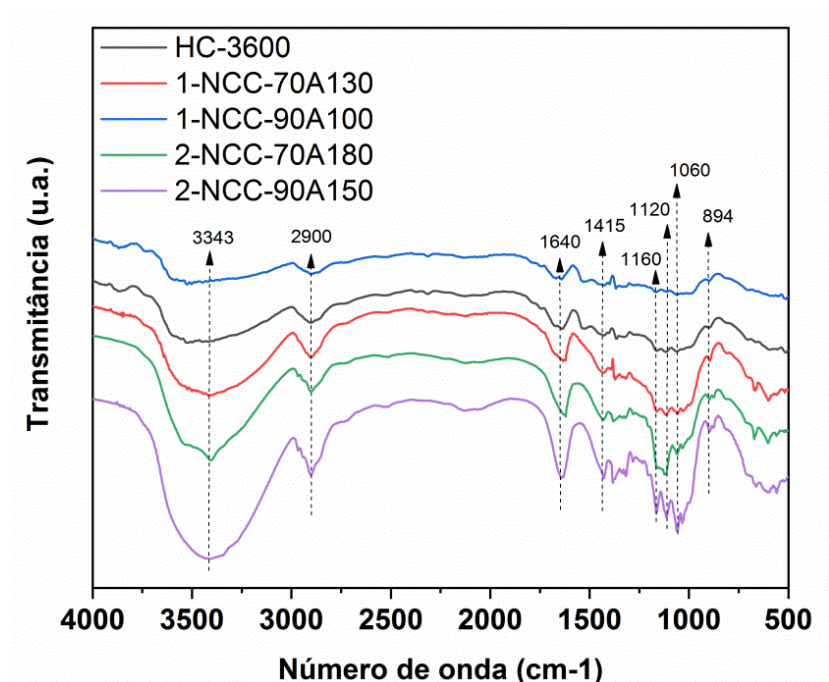


Figura 30. Espectro de FTIR dos nanocristais de celulose extraídos por hidrólise ácida convencional e condições ótimas 1ª e 2ª etapa de extração sonoquímica.



É possível observar em todos os gráficos a presença de uma banda larga aproximadamente em 3343 cm⁻¹ correspondente às vibrações de alongamento dos

grupos O–H das ligações intra e intermoleculares. A região de aproximadamente 1415 e 2900 cm^{-1} corresponde a um alongamento vibracional dos grupos C-H e CH_2 da celulose cristalina respectivamente, que são ligações características de polissacarídeos e materiais lignocelulósicos. Além disso, é apresentada uma banda característica em 1640 cm^{-1} associada à absorção de água. A banda observada em 1160 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-O-H. Tais valores são consistentes com os encontrados na literatura (Lu *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014; Azrina *et al.*, 2017; Figueiredo, 2017; García-García *et al.*, 2018; Rasheed *et al.*, 2020).

Nota-se ainda a presença de um pico discreto em torno de 1120 cm^{-1} , no qual corresponde à vibração de alongamento da ligação éster intermolecular. A banda em 1060 cm^{-1} é associada às vibrações de ligações do polímero de celulose, C-O e C-H, presentes na cadeia do polímero, e observados em todos os espectros (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2013). Por fim, de acordo com o trabalho de Azrina *et al.* (2017) a banda localizada em 894 cm^{-1} é associada a estrutura típica da celulose, devido às ligações glicosídicas do anel de glicose da celulose.

Apesar da similaridade entre as bandas apresentadas nos espectros ser associada à mesma origem da fonte de celulose, o processo de síntese ocorreu de forma distinta, devido às mudanças nas variáveis tempo e potência e uso do equipamento ultrassônico.

Portanto, pode-se constatar que ou não houve mudanças estruturais na estrutura dos NCC com e sem tratamento ultrassônico, mesmo com as variações de tempo e potência ou a análise de FTIR não foi sensível o suficiente para identificar possíveis mudanças na estrutura dos NCC. As estruturas moleculares da celulose permaneceram inalteradas na presença do processo de hidrólise ácida sonoquímica em diferentes condições de tempo e potência a partir da MCC (1ª etapa) e a partir do resíduo referente à fração micrométrica da celulose (2ª etapa).

6.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

O objetivo principal desta análise consiste em verificar através das curvas termogravimétricas (TG/DTG), o comportamento térmico das amostras, destacando os eventos térmicos associados. Essas curvas são de suma importância para compreensão da estabilidade térmica dos nanocristais de celulose, pois para que os

NCC sejam considerados materiais de reforços eficazes, devem apresentar boa estabilidade térmica. De acordo com Roman e Winter (2004) os polímeros termoplásticos apresentam temperatura típica de processamento de 200 °C, logo para que os nanocristais de celulose sejam utilizados como reforços em matrizes poliméricas devem atender tal temperatura de processamento.

Os gráficos das análises termogravimétricas de TG e DTG, para as amostras de MCC e frações micrométricas da celulose, bem como, para as amostras de NCC extraídos por extração sonoquímica nas condições ótimas de tempo e potência 1ª e 2ª etapa, estão ilustrados nas **Figuras 31 e 32**, respectivamente. Além disso, na **Tabela 15** verificam-se as temperaturas inicial e final de degradação (T_i e T_f , respectivamente) e a temperatura no qual a taxa de degradação é máxima ($T_{máx}$). Já na **Tabela 16** relaciona-se a perda de massa em cada evento térmico associado.

Figura 31. Curvas de TG e DTG para as amostras de MCC e frações micrométricas da celulose.

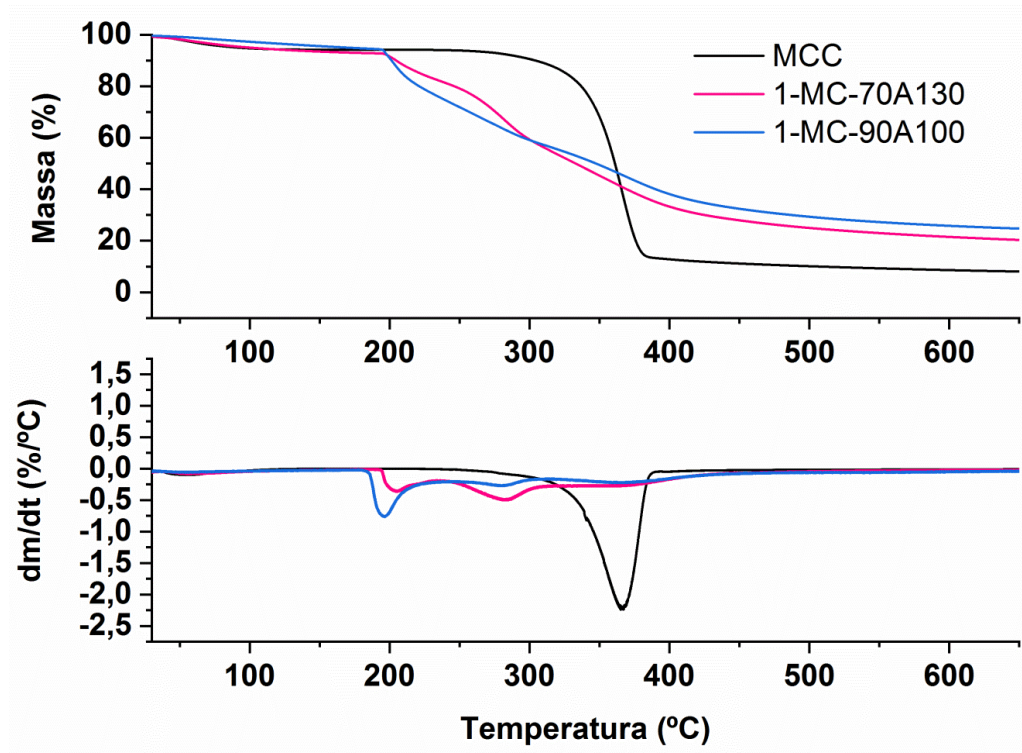


Figura 32. Curvas de TG e DTG para as amostras de NCC extraídos por hidrólise ácida convencional e sonoquímica (1ª e 2ª etapa) nas condições ótimas de tempo e potência.

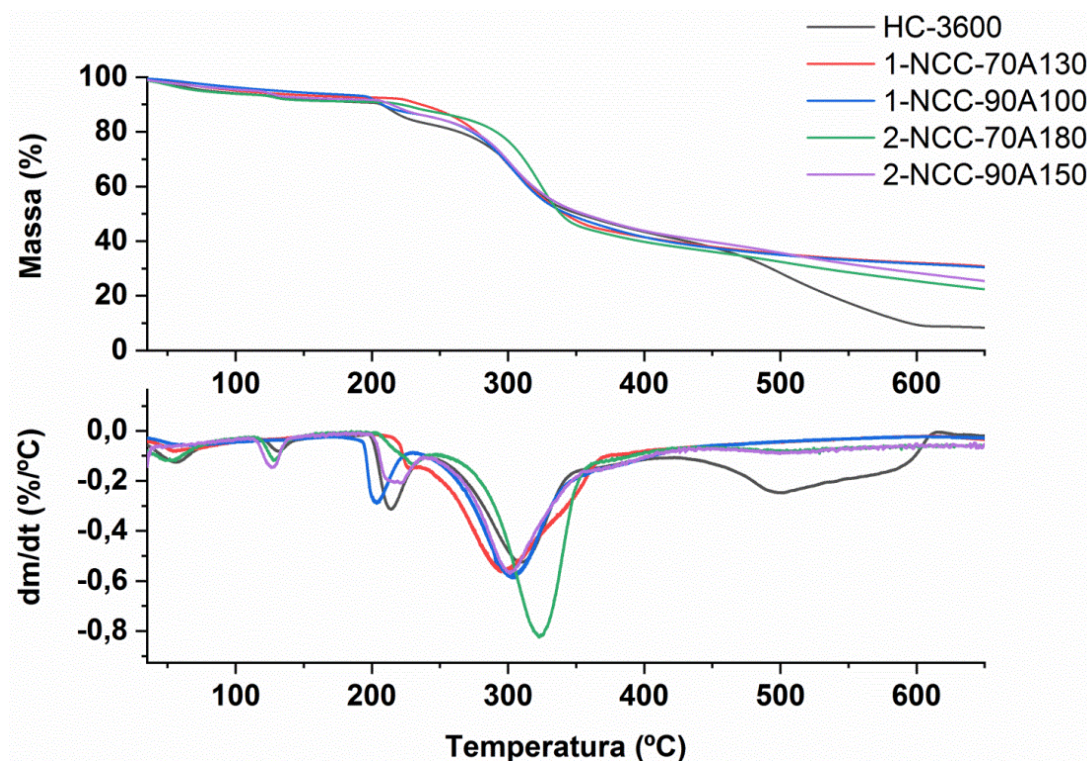


Tabela 15. Eventos térmicos associados à temperatura de ocorrência em cada amostra.

Amostra	Evento 1		Evento 2			Evento 3			Evento 4			Evento 5		
	T _{máx} (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _{máx} (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _{máx} (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _{máx} (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _{máx} (°C)	T _f (°C)
MCC	54	109	-	-	-	242	366	408	-	-	-	-	-	-
1-MC-70A130	54	106	189	200	224	225	281	325	327	366	443	-	-	-
1-MC-90A100	53	107	180	198	231	244	281	305	311	366	424	-	-	-
1-NCC-70A130	52	89	-	-	-	212	227	238	238	297	369	-	-	-
1-NCC-90A100	58	92	-	-	-	189	202	225	233	304	359	-	-	-
2-NCC-70A180	53	88	113	128	141	204	230	247	247	322	367	-	-	-
2-NCC-90A150	-	-	112	126	140	196	219	236	240	301	357	-	-	-
HC-3600	54	83	120	131	147	196	213	240	242	310	360	427	497	614

Fonte: Autor

Tabela 16. Perda de massa associada aos eventos térmicos.

Perda de massa (%)						
Amostra	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4	Evento 5	Resíduo (%)
MCC	5	-	80	-	-	15
1-MC-70A130	5	10	12	24	-	49
1-MC-90A100	5	19	13	22	-	41
1-NCC-70A130	4	-	4	45	-	47
1-NCC-90A100	6	-	6	47	-	41
2-NCC-70A180	5	2	4	44	-	45
2-NCC-90A150	-	4	6	41	-	49
HC-3600	5	2	7	30	33	23

Fonte: Autor

A partir das análises de TGA e DTG foi possível analisar o comportamento térmico das amostras, assim como, os eventos térmicos de degradação. Em todas as amostras, observa-se que o primeiro estágio ocorre entre as temperaturas de 35° e 150 °C, associada a uma pequena perda de massa, característico da evaporação de água, que muitas vezes está aderida somente a superfície, ou até mesmo relacionada a compostos de baixo peso molecular que necessitam de menor energia de ativação, caracterizando um evento endotérmico (GUO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017). No entanto, apenas as amostras 2-NCC-70A180, 2-NCC-90A150 e HC-3600, apresentaram um evento com T_{máx} em 128°, 126° e 131°C, respectivamente. O surgimento deste evento pode estar associado à perda de massa gradual referente à evaporação de água ou até mesmo relacionado aos compostos de baixo peso molecular que ocorreu de forma tardia para essas amostras.

Ao analisar as curvas de TGA e DTG referentes às amostras de MCC, 1-MC-70A130 e 1-MC-90A100 (**Figura 31**), verificou-se que as amostras submetidas ao processo de hidrólise ácida sonoquímica (frações micrométricas da celulose) apresentaram uma maior quantidade de eventos endotérmicos que pode ser justificado devido a uma degradação em caráter parcial da celulose, proveniente do uso do sonificador para uma 1ª etapa de extração sonoquímica de NCC, corroborando com os resultados de granulometria a laser e microscopia óptica. Que mostram que o uso do tratamento ultrassônico promove desfibrilação das cadeias de celulose da MCC independente da condição de extração. Diferentemente da MCC original, no qual apresentou apenas uma etapa de degradação, com T_{máx} em 366 °C.

O comportamento térmico dos NCC extraídos sob diferentes condições de processamento, hidrólise ácida sonoquímica – 1ª e 2ª etapa, assim como hidrólise ácida convencional foi investigado a partir das curvas de TG e DTG representadas na **Figura 32**. Conforme a **Tabela 15** nota-se que as amostras submetidas à hidrólise ácida apresentaram uma maior quantidade de eventos endotérmicos quando comparado a amostra referente à MCC original, que apresentou apenas um evento térmico, correspondente a degradação da celulose. De acordo com KIAN *et al.* (2019), a decomposição da celulose ocorre em uma única etapa na faixa de temperatura que corresponde a 200 a 400 °C, no qual até cerca de 400 °C, toda a celulose presente já foi decomposta. Entretanto, Roman e Winter (2004) descrevem em seu trabalho que a inserção de grupos sulfatos após hidrólise ácida com ácido sulfúrico, reduz a estabilidade térmica dos NCC devido à substituição dos grupos hidroxilas por grupos sulfatos, menos estáveis. Isto ocorre, pois a inserção destes grupos minimizam a energia de ativação para a decomposição das cadeias de celulose, promovendo reações de desidratação, de forma a liberar água e catalisar a degradação da celulose. Sendo assim, a reação de decomposição da celulose ocorre primeiramente nas cadeias de celulose que contêm maior quantidade de grupos sulfatos, enquanto que em temperaturas mais elevadas têm-se a decomposição das cadeias de celulose com menor quantidade de grupos sulfatos ou até mesmo das cadeias não hidrolisadas, ou seja, no qual não houve a substituição dos grupos hidroxilas pelos grupos sulfatos (WANG; DING e CHENG, 2007).

Portanto, através dos resultados apresentados é possível constatar que o efeito da inserção de grupos sulfatos é mais evidente nas amostras extraídas a 90% de potência ultrassônica, demonstrando menor estabilidade térmica em relação às demais, apresentando taxas de degradação máximas de 202 °C e 219 °C para as amostras 1-NCC-90A100 e 2-NCC-90A150, respectivamente, referente às cadeias de celulose com maior quantidade de grupos sulfatos. Assim como também este efeito foi observado para a amostra de NCC extraída por hidrólise ácida convencional, apresentando degradação máxima de celulose em 213 °C. Logo, podemos concluir que as amostras extraídas a 70% de potência, 1-NCC-70A130 e 2-NCC-70A180 demonstraram maior estabilidade térmica quando comparado a NCC extraídos em potência ultrassônica de 90% e hidrólise ácida convencional.

Por fim, através da **Figura 32**, pode ser observado para a amostra HC-3600 referente à hidrólise ácida convencional, um evento térmico em temperaturas

superiores a degradação da celulose, em uma faixa de temperatura de 427°C – 614°C, com T_{máx} de 497°C, este evento térmico foi associado por Amoroso *et al.*, (2020) à oxidação e quebra do resíduo carbonizado para formação de produtos gasosos de baixo peso molecular.

7 CONCLUSÕES

A partir da elaboração deste trabalho verificou-se que os métodos empregados para a extração de nanocristais de celulose a partir das condições estabelecidas como ótimas de extração por hidrólise ácida sonoquímica 1ª e 2ª etapa apresentaram efeitos positivos quando comparados com os nanocristais extraídos por hidrólise ácida convencional. Por meio da análise de aspecto visual, foi possível verificar que todas as suspensões com e sem o auxílio do ultrassom apresentaram uma fração turva, indicando a presença dos nanocristais, suspensos nessa região, tal característica é devido à presença de cargas superficiais que mantiveram os nanocristais extraídos em meio ácido estáveis.

De acordo com os resultados obtidos de DLS, tem-se que há uma redução no tamanho das partículas com o incremento do tempo de hidrólise, sendo o aumento da potência ultrassônica um fator determinante para reduzir o tamanho de partícula da MCC de modo a facilitar a penetração molecular do ácido no interior da fibra e aumentar a taxa de reação de hidrólise. Deste modo, foram obtidos NCC com tamanho médio de partículas entre 400 e 529 nm, valores compatíveis com os obtidos através da hidrólise ácida convencional.

Já com relação aos resultados de rendimento mássico, constatou-se que NCC extraídos a 70% e 90% de potência ultrassônica obtiveram um aumento mais significativo na produção de NCC em duas etapas. Para os dois processos sonoquímicos estudados foi possível definir um tempo ótimo de extração, de forma que o rendimento total referente às condições ótimas de extração ácida sonoquímica nas duas etapas, somou aproximadamente 25%, equivalente àquele obtido na extração convencional a partir da MCC.

Os NCC extraídos pelos diferentes processos apresentaram estruturas com morfologia alongadas, o que pôde ser evidenciado através das imagens de AFM. Os NCC apresentaram razão de aspecto (L/D) variando entre 36 e 65, indicando que os nanocristais de celulose produzidos podem ser utilizados como reforços no campo de nanocompósitos.

A partir das análises de DRX, foi possível observar maior predominância do polimorfo I da celulose, embora também haja a contribuição do polimorfo II, este último apresenta em maior concentração nas amostras de NCC extraídos a partir das frações micrométricas da celulose (2ª etapa). De modo geral, o IC apresentou tendência

crescente com o aumento da potência do equipamento de ultrassom, alcançando IC entre 81% e 93%, para as condições ótimas de extração sonoquímica 1ª e 2ª etapa, respectivamente.

Já com relação à análise da estabilidade térmica, constatou-se que as amostras que passaram pelo processo de hidrólise ácida, apresentaram mais estágios de degradação, isto é justificado pelo fato de que após a hidrólise com ácido sulfúrico têm-se a substituição dos grupos hidroxilas pelos grupos sulfatos, promovendo a redução da energia de ativação para a decomposição da celulose e consequentemente reduzindo a estabilidade térmica dos NCC, este efeito foi mais pronunciado para as amostras extraídas a 90% de potência ultrassônica.

NCC extraídos a 70% e 90% de potência ultrassônica a partir das condições estabelecidas como ótimas de extração por hidrólise ácida sonoquímica em duas etapas apresentaram efeitos positivos quando comparados com os nanocristais extraídos por hidrólise ácida convencional. Ambas as condições apresentaram resultados satisfatórios de rendimento, tamanho de partícula, razão de aspecto e cristalinidade, no entanto, nanocristais de celulose extraídos a 70% de potência apresentaram melhor estabilidade térmica, podendo ser considerados materiais de reforços eficazes, em matrizes poliméricas, pois de acordo com os resultados obtidos, esses NCC devem atender as temperaturas de processamentos exigidas por polímeros termoplásticos (200°C), enquanto que os nanocristais de celulose obtidos a 90% de potência possuem uma estreita janela de processamento, devido apresentarem temperaturas de degradação da celulose muito próximas a temperatura de processamento de polímeros termoplásticos.

Por fim, conclui-se que a hidrólise ácida sonoquímica envolvendo duas etapas, sendo uma delas a partir da fração micrométrica residual da celulose advinda de uma primeira etapa de extração sonoquímica mostrou ser um método eficiente para produção de NCC considerando a redução significativa do tempo de processo, além da obtenção de NCC com propriedades e morfologia compatíveis com o método convencional. Devendo destacar que embora haja inúmeras pesquisas envolvendo a produção de nanocristais de celulose, não foi encontrado na literatura um estudo detalhado a respeito das características e propriedades de NCC obtidos por extração sonoquímica em duas etapas, incluindo a reutilização de resíduos micrométricos de celulose no processo. Sendo assim, esse estudo propõe uma tecnologia competitiva frente às demais existentes para a produção de nanocristais de celulose.

8 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. E.; TEIXEIRA, H. F.; KOESTER, L. S. Preparação de Emulsões Submicrométricas: Aspectos Teóricos sobre os Métodos Empregados na Atualidade. *Latin American Journal of Pharmacy.*, v. 27, n. 5, pp. 780-778, 2008.

AMOROSO, L. *et al.* Fast production of cellulose nanocrystals by hydrolytic-oxidative microwave-assisted treatment. *Polymers*, v. 12, pp. 68, 2020.

ANWAR, B.; BUNDJALI, B.; ARCANA, I. M. Isolation of Cellulose Nanocrystals from Bacterial Cellulose Produced from Pineapple Peel Waste Juice as Culture Medium. *Procedia Chemistry*, v. 16, pp. 279-284, 2015.

ANŽLOVAR, A.; HUSKIĆ, M.; ŠAGAR, E. Modification of nanocrystalline cellulose for application as a reinforcing nanofiller in PMMA composites. *Cellulose*, v. 23, n. 1, p. 505-518, 27, 2015.

ARAKI, J. *et al.* Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal Of Wood Science*, v. 45, n. 3, pp.258-261, 1999.

ARAKI, J.; MISHIMA, S. Steric Stabilization of “Charge-Free” Cellulose Nanowhiskers by Grafting of Poly(ethylene glycol). *Molecules*, v. 20, n.1, pp.169-184, 2014.

AZEREDO, H. M. C. *et al.* Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers. *Journal of food science*, v.74, n. 5, pp. 31-35, 2009.

AZRINA, Z.a. Z. *et al.* Spherical nanocrystalline cellulose (NCC) from oil palm empty fruit bunch pulp via ultrasound assisted hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v. 162, pp. 115-120, 2017.

BARBOSA, A. M. *et al.* Cellulose Nanocrystal Membranes as Excipients for Drug Delivery Systems. *Materials*, v. 9, pp. 1002, 2016.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, DEREK G. Effect of Reaction Conditions

on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 2, pp.1048-1054, 2005.

BISCEGLI, C. I. Conceitos da física do ultra-som: Embrapa Instrumentação Agropecuária. São Paulo: São Carlos, 2004. 18pp.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 13, n. 2, pp.171-180, 2006.

BÖRJESSON, M.; WESTMAN, G. Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties. *Cellulose - Fundamental Aspects And Current Trends*, pp. 160-191, 2015.

BOSCHETTI, W. T. N. Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose e sua aplicação em adesivos de Ureia-Formaldeído. 2017. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

BRINCHI, L. *et al.* Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 94, n. 1, pp.154-169, abr. 2013.

BROWING, B. L, *Methods of Wood Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1967, Vol. 2.

BUSSEMAKER, M. J.; ZHANG, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 10, pp. 3563-3580, 2013.

CAMARGOS, C. H. M. Compósitos de nanocristais e nanofibrilas de celulose: preparação, caracterização e potenciais aplicações em processos de restauração de documentos e obras de arte sobre papel. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.

CHEN, Liheng *et al.* Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 22, n. 3, p. 1753-1762, 2015.

CHEN, Yandan *et al.* Sono-chemical preparation of cellulose nanowhiskers from *Luffa Cylindrica* fibers optimized by response surface methodology. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 51, n. 7-8, pp. 775-783, 2017.

CHOWDHURY, Z. Z.; ABD HAMID, S. B. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose using ultrasonication combined with a microwave-assisted pretreatment process. *Bio Resources*, v. 11, n. 2, pp. 3397–3415, 2016.

CORRÊA, A. C. *et al.* Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*, v. 17, n. 6, pp. 1183-1192, 2010.

CUI, S.; ZHANG, S.; GE, S.; XIONG, L.; SUN, Q. Green preparation and characterization of size-controlled nanocrystalline cellulose via ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops And Products*, v. 83, pp. 346-352, 2016.

DAMASIO, R. A. P. Caracterização e aplicação de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC). Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, R.M.. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids*, v. 13, n. 3, pp. 275-283, 1999.

DONG, X. M.; REVOL, J-F; GRAY, DEREK G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, v. 5, n. 1, pp. 19-32, 1998.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, v. 16, n. 6, pp. 220-227, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: chemistry ultrastructure reactions*. New York:

Gruyter, 1989. 613 pp.

FIGUEIREDO, L. R. F. Propriedades adesivas de polímeros biodegradáveis derivados do glicerol com adição de nanowhiskers de celulose. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

FILSON, P; DAWSONANDOH, B. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 7, pp. 2259-2264, 2009.

FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops And Products*, v. 42, pp. 480-488, 2013.

GAMBARATO, Bruno Chamboli. Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

GARCÍA-GARCÍA, D. *et al.* Optimizing the yield and physico-chemical properties of pine cone cellulose nanocrystals by different hydrolysis time. *Cellulose*, v. 25, n. 5, pp. 2925-2938, 2018.

GOIS, G. S.; NEPOMUCENO, N. C.; FRANÇA, C. H. A.; ALMEIDA, Y, M. B.; HERNANDÉZ, E. P.; OLIVEIRA, J. E.; OLIVEIRA, M. P.; MEDEIROS, E. S.; SANTOS, A. S. F. Influence of morphology and dispersion stability of CNC modified with ethylene oxide derivates on mechanical properties of PLA- Based nanocomposites. *Polymer composites*, v. 40, pp. 399-408, 2019.

GRISHKEWICH, N. *et al.* Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, v. 29, pp. 32-45, 2017.

GUO, J. *et al.* Effects of ultrasonic treatment during acid hydrolysis on the yield, particle size and structure of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 135, pp. 248-255, 2016.

GUO, Y. *et al.* Isolation and characterization of nanocellulose crystals via acid hydrolysis from agricultural waste-tea stalk. *International Journal Of Biological Macromolecules*, v. 163, pp. 927-933, 2020.

HELBERT, W.; CAVAILLÉ, 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.

HENRIQUE, M. A.. Estudo Cinético da Decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

ITACEL FARMOQUÍMICA LTDA. PRODUCT SPECIFICATION SHEET. set. 2017. Disponível em: <https://www.roquette.com/-/media/roquette-sharepoint-libraries/marcomonline---pharma/roquette-pharma-oral-dosage-nutraceuticals-odt-brochure-microcel.pdf>. Acesso em: 01/02/2022.

KIAN, L. K.; JAWAID, M. Thermal Properties of Nanocrystalline Cellulose and Cellulose Nanowhisker. *International Journal Of Innovative Technology And Exploring Engineering*, v. 9, n. 1, pp. 5430-5434, 2019.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, pp.3358-3393, 2005.

KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 24, pp.5438-5466, 2011.

KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; ÖSTERBERG, M. Cellulose models films and the fundamental approach. *Chemical Society Reviews*, v. 35, pp. 1287–1304, 2006.

LEUNG, A. C. W. *et al.* Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure. *Small*, v. 7, n. 3, pp. 302-305, 2010.

LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 19, n. 3, pp. 479-485, 2012.

LIMA, M. M. D. S.; BORSALI, R.. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 7, pp.771-787, 2004.

LIU, D. et al. Structure–color mechanism of iridescent cellulose nanocrystal films. *Royal Society of Chemistry*, v. 4, n. 74, pp.39322-39331, 2014.

LIU, Y. et al. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, pp. 415-422, 2014.

LU, P., Y-L, Hsyeh. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers*, v.82, pp. 329–336, 2010.

LU, Q-L et al. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from *Pennisetum sinense*. *Biomass And Bioenergy*, v. 70, pp. 267-272, 2014.

LU, Z. et al. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. *Bioresource Technology*, v. 146, pp. 82-88, 2013.

LUO, J.; FANG, Z.; SMITH JR., R. L. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 41, pp. 56 – 93, 2014.

MARTIN-MARTINEZ, F. J. Designing nanocellulose materials from the molecular scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 115, n. 28, 2018.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Weinheim: Wiley Vch - Verlag, 2002. 293 p.

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

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica, 2010. Embrapa Algodão. Documentos, 236.

MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir da pectina, amido e nanofibras de celulose. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

NI, Y.; LI, J. ; FAN, L. Effects of ultrasonic conditions on the interfacial property and emulsifying property of cellulose nanoparticles from ginkgo seed shells, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 70, pp. 105335, 2021.

OGEDA, T. L; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*, v. 33, n. 7, pp.1549-1558, 2010.

PANCHAL, P. OGUNSONA, E.; MEKONNEN, T. Trends in Advanced Functional Material Applications of Nanocellulose. *Processes*, v. 7, n. 1, pp. 10, 2018.

PANDI, N.; SONAWANE, S H.; KISHORE, K. A. Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 70, p. 105353, 2021.

PENG, B. L. et al. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, v. 89, n. 5, pp.1191-1206, 2011.

RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. 2010. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RAMAKRISHNAN, A.; RAVISHANKAR, K.; DHAMODHARAN, R.. Preparation of nanofibrillated cellulose and nanocrystalline cellulose from surgical cotton and cellulose pulp in hot-glycerol medium. *Cellulose*, v. 26, n. 5, pp. 3127-3141, 2019.

RÅNBY, B. G. et al. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 3, pp.649-650, 1949.

REDDY, K. O.; GUDURI, B. R.; RAJULU, A. V. Structural characterization and tensile properties of Borassusfruit fibers. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 114, n. 1, p. 603-611, 2009.

RIBEIRO, R. S. A. et al. Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Engineering In Life Sciences*, v. 19, n. 4, pp. 279-291, 2019.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, v. 5, p. 1671–1677, 2004.

SANTOS, A. S. F. et al. Accelerated Sonochemical Extraction of Cellulose Nanowhiskers. *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology*, v. 16, n. 6, pp. 6535-6539, 2016.

SÈBE, et al. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomacromolecules*, v. 13. pp. 570-578, 2012.

SEIXAS, M. V. S. Obtenção de nanocelulose a partir do bagaço da cana-de-açúcar e incorporação em EVA. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

SHAHEEN, T. I.; EMAM, H. E. Sono-chemical synthesis of cellulose nanocrystals from wood sawdust using Acid hydrolysis. *International Journal Of Biological Macromolecules*, [S.L.], v. 107, pp. 1599-1606, 2018.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, pp.661-671, 2009.

SILVÉRIO, H. A. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de

sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando Poli (Álcool Vinílico) como matriz. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SJOSTROM, Eero. Wood Chemistry. 2. ed. London: Academic Press, 1993. 293 p.

ŠTURCOVÁ, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J.. Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 2, p.1055-1061, 2005.

TAIPINA, Márcia de Oliveira. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TANG, L. *et al.* Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid. *Bioresource Technology*, v. 127, pp. 100-105, 2013.

TANG, Y. *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 21, n. 1, pp. 335-346, 2013.

VASCONCELOS, N. F. *et al.* Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: properties and morphological features: Properties and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, v. 155, pp. 425-431, 2017.

WANG, J.; ZHU, Y.; DU, J. Bacterial cellulose: a natural nanomaterial for biomedical applications. *Journal of Mechanics in Medicine and Biology*, v. 11, n. 2, pp. 285-306, 2011.

WANG, N.; DING., E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviours of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, v.48, pp.3486–3493, 2007.

WANG, Q. Q. *et al.* Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC.

Cellulose, v. 19, n. 6, pp.2033-2047, 2012.

WANG, Z. *et al.* Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. Carbohydrate Polymers, v. 157, pp. 945-952, 2017.

WONG, S-S; KASAPIS, S.; TAN, Y. M.. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation. Carbohydrate Polymers, v. 77, n. 2, pp. 280-287, 2009.

WU, Q. *et al.* Estimation of aspect ratio of cellulose nanocrystals by viscosity measurement: influence of surface charge density and nacl concentration. Cellulose, v. 24, n. 8, pp. 3255-3264, 2017.

XUE G.; HE Y.; LI X.;ZHANG Z.; ZHANG Y.; XU G. Ultrasound-assisted Sulfuric Acid Hydrolysis Method for Preparation and Characterization of Nanocellulose from Ginkgo Nut Shell. Science and Technology of Food Industry. v. 42, n. 14, pp. 204 – 211, 2021.

ZANATA, Daniela de Moraes. Géis híbridos de nanocristais de celulose e Polissilsesquioxano. Dissertação (Mestrado) - Curso de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

ZHU, J. Y.; REINER, R. S. Methods for integrating the production of cellulose nanofibrils with the production of cellulose nanocrystals. US8710213B2, 2014.