

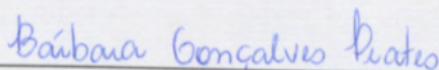
BÁRBARA GONÇALVES PRATES

ALTERNATIVAS DE SECAGEM E REDISPERSÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E AVALIAÇÃO DE SUA APLICAÇÃO EM MATRIZES POLIMÉRICAS

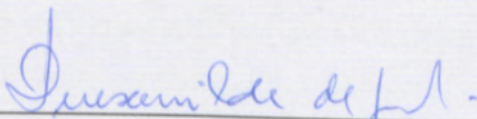
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 13 de dezembro de 2021.

Assentimento:



Bárbara Gonçalves Prates
Autora



Deusanilde de Jesus Silva
Orientadora

RESUMO

PRATES, Bárbara Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Alternativas de secagem e redispersão de nanocristais de celulose e avaliação de sua aplicação em matrizes poliméricas.** Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva. Coorientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

A produção de nanomateriais a partir de biomassas lignocelulósicas permite a obtenção de produtos de alta qualidade, com melhorias em propriedades mecânicas e funcionais quando de sua aplicação. Os nanocristais de celulose (NCC) são nanomateriais normalmente obtidos por hidrólise ácida de fibras vegetais, na forma de suspensões aquosas estáveis de baixas concentrações. Um dos principais desafios para a comercialização de NCC secos é a preservação de suas características morfológicas, de superfície e dimensionais após a redispersão em água. O estudo da modificação de superfície dos NCC com o surfactante catiônico Brometo de Dodeciltrimetilamônio (CTAB) para avaliar a secagem de dispersões de NCC por liofilização foi contemplado no Capítulo 3. De forma geral, a utilização do CTAB, nas condições desenvolvidas neste trabalho, não é recomendada, pois, embora as dimensões em nanoescala e a estabilidade das dispersões para baixas dosagens tenham sido preservadas, a quantidade de NCC recuperada foi inferior ao teste sem surfactante. O efeito de nanocristais de celulose nas propriedades de resistência e na permeabilidade ao vapor d'água em matrizes de acetato de celulose (AC) e de carboximetilcelulose (CMC) foi contemplado no Capítulo 4. A incorporação de NCC na matriz de CMC formaram compósitos aparentemente mais uniformes e homogêneos, quando comparados aos compósitos de AC, de acordo com as imagens em MEV. Também, pode-se concluir que, com a incorporação de NCC em matrizes de AC, houve tendência de redução dos resultados de resistência e de aumento dos resultados de permeabilidade ao vapor d'água, sendo normalmente um aspecto desfavorável quando a aplicação é para embalagens de alimentos e favorável, por exemplo, quando se deseja controlar a liberação de fármacos e de macronutrientes para fertilização de solos. A incorporação de NCC em matrizes de CMC atuou de forma favorável para as propriedades de resistência mecânicas, dada pela tração, em comparação com a amostra referência. No geral, a presença de NCC atuou de forma favorável à redução da permeabilidade para os compósitos de CMC a partir da dosagem de 10%. Como os NCC são materiais de elevado custo, resultados positivos com a incorporação de pequenas quantidades desses materiais foi vista de forma favorável.

Palavras-chave: Nanocristais de celulose. Redispersão. Secagem por Liofilização. CTAB. Agente de Reforço. Compósitos. Acetato de Celulose. Carboximetilcelulose.

PRATES, Bárbara Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021. Drying and redispersion alternatives for cellulose nanocrystals and evaluation of their application in polymeric matrices. Adviser: Denzanilde de Jesus Silva. Co-adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

The production of nanomaterials from lignocellulosic biomass allows obtaining high-quality products, with improvements in mechanical and functional properties when applied. Cellulose nanocrystals (CNC) are the nanomaterials normally obtained by acid hydrolysis of vegetable fibers, in the form of stable aqueous suspensions of low concentrations. One of the main challenges for the commercialization of dry CNC is the preservation of its morphological, surface, and dimensional characteristics after redispersion in water. The study of surface modification of CNCs with Dodecyltrimethylammonium Bromide (CTAB) to evaluate the drying of CNC dispersions by freeze-drying was contemplated in Chapter 3. In general, the use of CTAB, under the conditions developed in this work, is not recommended, because, although the nanoscale dimensions and the stability of the dispersions at low dosages were preserved, the amount of recovered CNC was inferior to the test without surfactant. The effect of cellulose nanocrystals on the strength properties and water vapor permeability of cellulose acetate (CA) and carboxymethylcellulose (CMC) matrices was contemplated in Chapter 4. The incorporation of CNC into the CMC matrix apparently formed composites more uniform and homogeneous, when compared to CA composites, according to SEM images. Also, it can be concluded that, with the incorporation of CNC in CA matrices, there was a tendency to reduce the resistance results and increase the results of water vapor permeability, which is normally an unfavorable aspect when the application is for packaging food and favorable, for example, when you want to control the release of drugs and macromolecules from fertilizers in the soil. The incorporation of CNC in CMC matrices acted favorably for the mechanical strength properties, given by tensile, compared to the reference sample. In general, the presence of NCC acted in a favorable way to reduce permeability for CMC composites from a dosage of 10%. As CNCs are high-cost materials, positive results with the incorporation of small amounts of these materials are seen favorably.

Keywords: Cellulose nanocrystals, **ABSTRACT**, Drying by Freeze-drying, CTAB Reinforcement Agent, Composites, Cellulose acetate, Carboxymethylcellulose.

PRATES, Bárbara Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021.
Drying and redispersion alternatives for cellulose nanocrystals and evaluation of their application in polymeric matrices. Adviser: Deusanilde de Jesus Silva. Co-adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

The production of nanomaterials from lignocellulosic biomass allows obtaining high-quality products, with improvements in mechanical and functional properties when applied. Cellulose nanocrystals (CNC) are the nanomaterials normally obtained by acid hydrolysis of vegetable fibers, in the form of stable aqueous suspensions of low concentrations. One of the main challenges for the commercialization of dry CNC is the preservation of its morphological, surface, and dimensional characteristics after redispersion in water. The study of surface modification of CNCs with Dodecyltrimethylammonium Bromide (CTAB) to evaluate the drying of CNC dispersions by freeze-drying was contemplated in Chapter 3. In general, the use of CTAB, under the conditions developed in this work, is not recommended, because, although the nanoscale dimensions and the stability of the dispersions at low dosages were preserved, the amount of recovered CNC was inferior to the test without surfactant. The effect of cellulose nanocrystals on the strength properties and water vapor permeability of cellulose acetate (CA) and carboxymethylcellulose (CMC) matrices was contemplated in Chapter 4. The incorporation of CNC into the CMC matrix apparently formed composites more uniform and homogeneous, when compared to CA composites, according to SEM images. Also, it can be concluded that, with the incorporation of CNC in CA matrices, there was a tendency to reduce the resistance results and increase the results of water vapor permeability, which is normally an unfavorable aspect when the application is for packaging food and favorable, for example, when you want to control the release of drugs and macronutrients from fertilizers in the soil. The incorporation of CNC in CMC matrices acted favorably for the mechanical strength properties, given by tensile, compared to the reference sample. In general, the presence of NCC acted in a favorable way to reduce permeability for CMC composites from a dosage of 10%. As CNCs are high-cost materials, positive results with the incorporation of small amounts of these materials are seen favorably.

Keywords: Cellulose nanocrystals. Redispersion. Drying by Freeze-drying. CTAB. Reinforcement Agent. Composites. Cellulose acetate. Carboxymethylcellulose.

Figura 1. A estrutura da celulose em diferentes níveis: (i) estrutura molecular da celulose; (ii) microfibrilas com regiões cristalinas e amorfas; (iii) microfibrilas agregadas para formação de uma macrofibrila; (iv) diferentes camadas da parede celular constituída por uma fina camada chamada lamela média (ML), uma parede primária (P) e uma parede secundária dividida em três camadas (S1), (S2) e (S3); (v) nanocristais da celulose. 18

Figura 2. Estrutura molecular da celulose com formação de celobiose na parte central e grupos redutor e não redutor. 19

Figura 3. Natureza hidrofílica e hidrofóbica na cadeia de celulose. 20

Figura 4. Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose na região cristalina. 21

Figura 5. Célula unitária da celulose nativa (Celulose I). 22

Figura 6. Estruturas cristalinas de celulose (a) Celulose Ia, (b) Celulose II, (c) Celulose III, (d) Celulose IV. 23

Figura 7. Sistema de ligação de hidrogênio intra e intermolecular da Celulose I. 24

Figura 8. Fotomicrografia de nanocristais de celulose (NCC). 26

Figura 9. Mecanismo de hidrólise ácida da celulose (a) protonação do oxigênio glicosídico, (b) formação de carbocátions pela deslocamento do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, (c) quebra da ligação glicosídica por ataque nucleofílico da água, (d) (e) regeneração do álcool e o cancelamento da etapa de despolimerização na produção de glicose. 28

Figura 10. A estrutura química do CTAB. 38

Figura 11. Esquema de (A) interação entre o CTAB e NCC, (B) Formação de micelas de CTAB na superfície dos NCC, (C) Agregação de NCC devido a formação de micelas e (D) Formação de micelas livres de CTAB. 39

Figura 12. Diagrama de fluxos das etapas de produção de NCC. 40

Figura 13. (A) Hidrólise da polpa de celulose com controle de temperatura e agitação em banho-maria; (B) Supernatante do 6º ensaio obtido no 3º ciclo da centrifugação; (C) Etapa de diálise para purificação dos nanoprstais de NCC. 42