

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**NANOPAPEL DE CELULOSE: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO COM CRISTAL
LÍQUIDO**

Dissertação de Mestrado

Emanoel Henrique Portella

Porto Alegre, dezembro de 2018.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**NANOPAPEL DE CELULOSE: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO COM CRISTAL
LÍQUIDO**

Emanoel Henrique Portella

Dissertação realizada sob a orientação da Profa. Dra. Sonia Marli Bohrz Nachtigall e co-orientação do Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) e à Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade e auxílio para realização do mestrado.

Agradeço à minha orientadora Sônia Nachtigall e ao meu co-orientador Aloir Merlo pela ajuda, paciência e conhecimento. Aos amigos e colegas do K-212 que também me passaram muito conhecimento durante meu tempo no laboratório.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento desse trabalho, como o técnico Julio e sua equipe do LAMAT-UFRGS.

Quero deixar um agradecimento especial para o aluno de doutorado Eric Souza Sales que me ajudou muito no desenvolvimento da metodologia para modificação da celulose com cristal líquido. Pelas muitas explicações e ajuda, sou muito grato a ele.

E, por último, aos meus familiares, amigos e à minha namorada que me deram muito apoio.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Comunicações em Congressos:

1. Portella, E.H.; Merlo, A.A.; Nachtigall, S.M.B. “**Cellulose nanofibrils from eucalyptus – Thermal degradation studies**”. Apresentação oral. XV Simposio Latinoamericano de Polímeros, 23 – 27 de outubro de 2016, Cancún, México.

2. Portella, E.H.; Sales, E.S.; Merlo, A.A.; Nachtigall, S.M.B. “**Nanofibrilas de celulose – caracterização e uso**”. I Encontro Multidisciplinar em Ciência dos Materiais do Rio Grande do Sul (I MultiMAT), 23 – 25 de novembro de 2016, Porto Alegre, RS.

Artigo submetido:

1. Portella, E.H.; Merlo, A.A.; Nachtigall, S.M.B. “**Kinetic studies on the thermal degradation of cellulose under inert and oxidative conditions**”

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 CELULOSE.....	3
2.1.1 Estrutura química da celulose.....	3
2.1.2 Estrutura supramolecular da celulose	5
2.1.3 Fontes de obtenção de celulose	7
2.1.4 Isolamento da celulose.....	9
2.1.5 Nanocelulose	9
2.1.1 Estabilidade Térmica da Celulose	13
2.1.6 Nanopapel.....	15
2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS (CL).....	16
2.2.1 Definição e propriedades	16
2.2.2 Classificação dos cristais líquidos	17
2.2.3 Cristais líquidos termotrópicos discóticos.....	18
2.2.4 Cristais líquidos termotrópicos de arquitetura não-convencional	19
2.2.5 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	20
2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 MATERIAIS	26
3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE.....	26
3.3 MODIFICAÇÃO DA NANOCELULOSE COM CRISTAL LÍQUIDO.....	27
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	29
3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	29

3.4.2	Difração de Raio-X (DRX)	32
3.4.5	Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
3.4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	34
3.4.7	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO.....	35
4.1.1	Morfologia.....	35
4.1.2	Análise da cristalinidade por DRX.....	36
4.1.3	Estudo da decomposição térmica da nanocelulose.....	39
4.2	MODIFICAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE COM O CRISTAL LÍQUIDO CL-BR.....	51
4.2.1	Caracterização estrutural por espectroscopia no infravermelho.....	51
4.2.2	Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	55
4.2.3	Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)	57
5.	CONCLUSÕES	64
6.	REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da celulose ³	3
Figura 2. Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura cristalina da celulose [adaptado da Ref. 2].	4
Figura 3. Representação das ligações de hidrogênio da celulose tipo I β e II (adapt. da Ref. 2).	4
Figura 4. Diferença nas ligações de hidrogênio (tracejadas) na estrutura da celulose com conformação: a) tipo I α e b) tipo I β ¹²	5
Figura 5. Células unitárias das celulosas nativas: a) estrutura triclinica; b) estrutura monoclinica ⁶	5
Figura 6. Esquema representativo da organização das cadeias de celulose das plantas: A) Representação da parede estrutural das plantas; B) Fração da parede estrutural constituída por várias microfibrilas (zonas claras) e por componentes não celulósicos (zonas escuras); C) Conjunto de nanofibrilas formando uma microfibrila; D) Representação de uma nanofibrila composta de várias fibrilas elementares; E) Fibrilas elementares formadoras das nanofibrilas, organizadas em zonas cristalinas alternadas por zonas amorfas; F) Ligação entre as unidades de celobiose dando origem às cadeias de celulose (fibrilas elementares); G) Unidade de celobiose (adaptado da Ref. 2).	6
Figura 7. Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose ²	8
Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura: a) polpa de celulose de madeira; b) nanoestrutura da polpa ²⁰	9
Figura 9. Tipos de material celulósico obtidos após diferentes tratamentos. Imagens de TEM de (a) nanofibras e (b) nanocristais de celulose [4].	10
Figura 10. Materiais condutores que podem ser integrados à celulose: a) óxido de índio dopado com estanho (ITO); b) grafeno; c) nanotubos de carbono; d) nanofios de prata; e) polímeros condutores; f) diferentes escalas de integração, desde no nível molecular até microfibras [adaptado da Ref. 32].	13
Figura 12. Representação dos cristais líquidos liotrópicos formados pelo aumento da concentração dos mesógenos [adaptado da Ref.1].	18
Figura 13. Representação esquemática dos cristais líquidos discóticos ⁴⁷	19
Figura 14. Molécula líquido-cristalina de arquitetura não-convencional com forma de banana (R representa longas cadeias alifáticas) ⁴⁵	20

Figura 15. Representação esquemática de cristais líquidos calamíticos ⁴⁷	20
Figura 16. Transições de fase dependentes da temperatura na forma pura dos cristais líquidos termotrópicos ¹	21
Figura 17. Representação esquemática: fase líquida (moléculas desordenadas) e fase nemática [adaptado da Ref. 48].	21
Figura 18. CL nemáticos quirais: (a) Representação das camadas da mesofase quiral nemática; (b) Direção do vetor diretor n nas camadas da mesofase rotacionadas ao longo do vetor diretor Z; e (c) distância do passo da hélice [adaptado das Ref. 47 e 48].	22
Figura 19. Representação das mesofases esmélicas: (a) esmélica A; (b) esmélica B; (c) esmélica C quiral (SmC*) ⁴⁸	24
Figura 20. Filme de celulose produzido com a metodologia adotada.	27
Figura 21. Etapas da reação de modificação da celulose com CL-Br.	28
Figura 22. Reação esperada entre a celulose e o cristal líquido CL-Br.	28
Figura 23. Representação dos valores de Z de algumas celuloses nativas. Círculos abertos = algas; quadrados abertos= celulose bacteriana; triângulos = Halocynthia; círculos cheios = algodão e rami; quadrados preenchidos = celulose da madeira ⁶⁶	33
Figura 24. Imagens obtidas por MET das nanofibras de celulose presentes na suspensão aquosa, após secagem e tingimento, com diferentes ampliações.	36
Figura 25. Difractogramas de raios-X da nanocelulose utilizada neste estudo, juntamente com as curvas de deconvolução e atribuição dos planos cristalográficos.	37
Figura 26. Curvas TG e DTG da nanocelulose, em atmosfera de nitrogênio.	39
Figura 27. Curvas do grau de conversão para diferentes taxas de aquecimento, sob atmosfera de nitrogênio.	41
Figura 28. Degradação térmica da celulose, em nitrogênio. Logaritmo da taxa de aquecimento em função do recíproco da temperatura absoluta, de 0,05 a 0,85 de conversão.	42
Figura 29. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão da reação de decomposição da celulose em atmosfera inerte e oxidante.	42
Figura 30. Degradação térmica dos filmes de celulose sob nitrogênio. Curvas-mestre e curva experimental obtida usando o método de Criado.	43
Figura 31. Curvas: a) TG e b) DTG da nanocelulose, em atmosfera oxidante.	45
Figura 32. Degradação térmica da nanocelulose em atmosfera oxidante, Etapa 1: a) Curvas de grau de conversão; b) Curvas de log da taxa de aquecimento em função de 1/T.....	47

Figura 33. Degradação térmica da nanocelulose em atmosfera oxidante, Etapa 2: a) Curvas de grau de conversão em função de T; b) Curvas de log da taxa de aquecimento em função de 1/T.	48
Figura 34. Degradação térmica dos filmes de celulose sob atmosfera oxidante. Curvas-mestre e experimentais obtidas usando o método de Criado: a) Etapa 1; b) Etapa 2.	50
Figura 35. Espectro no infravermelho das nanofibras de celulose (FTIR/ATR).	51
Figura 36. Segunda derivada das absorções das nanofibras de celulose.	52
Figura 37. Espectros de infravermelho: a) celulose pura; b) cristal líquido CL-Br; c) celulose após modificação com CL-Br.	54
Figura 38. Segunda derivada das absorções das nanofibras de celulose modificadas com CL-Br.	55
Figura 39. Termogramas de aquecimento (DSC, primeiro ciclo) dos filmes de celulose pura e de celulose modificada com cristal líquido.	56
Figura 40. Imagens do filme de celulose pura, obtida por MOLP após primeiro aquecimento a 250 °C. Barra de escala: 200µm.	58
Figura 41. Imagem do filme de celulose pura, obtida por MOLP após aquecimento a 250°C e resfriamento a 150°C. Barra de escala: 200µm.	58
Figura 42. Imagem do filme de celulose pura, obtida por MOLP após segundo aquecimento a 250 °C. Barra de escala: 200 µm.	59
Figura 43. Imagem de uma amostra do cristal líquido CL-Br, obtida por MOLP a 25 °C ⁴⁵	59
Figura 44. Imagem de uma amostra do cristal líquido CL-Br, obtida por MOLP a 120°C ⁴⁵	60
Figura 45. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 95°C. Barra de escala: 10 µm.	61
Figura 46. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 122°C. Barra de escala: 10 µm.	62
Figura 47. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 136°C. Barra de escala: 10 µm.	62
Figura 48. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 250°C. Barra de escala: 10 µm.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Expressões algébricas para $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ frequentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido ^{34,62,63}	32
Tabela 2: Valores das distâncias interplanares dos filmes de nanocelulose.....	38
Tabela 3. Absorções de estiramento OH e CH na celulose tipo I.	53

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CL – Cristal líquido

CLBr - 5-[4-(10-bromodeciloxi)fenil]-3-[4-(deciloxi)fenil]isoxazol)

Cr – Fase cristalina

DRX - Difração de Raios-X

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

E_a – Energia de ativação

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

FWO – Flynn-Wall-Ozawa

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MOLP- Microscopia Óptica com luz Polarizada

NCC- Nanocristais de celulose

NFC - Nanofibras de celulose

TBAB - Brometo de tetrabutilamônio

TGA - Análise Termogravimétrica

RESUMO

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar nanopapéis de celulose, utilizando nanofibras de celulose (NFC) e de NFC modificadas com um cristal líquido. As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X da celulose indicaram uma estrutura cristalina do tipo I β . A estabilidade térmica das NFC em atmosfera inerte e oxidante foi avaliada por termogravimetria, sendo que para a determinação dos parâmetros cinéticos e dos mecanismos de degradação térmica foram utilizados os métodos de Flynn–Wall-Ozawa e Criado. Verificou-se que nas atmosferas inerte e oxidante, a celulose seguiu o mesmo comportamento cinético e mecanismo de degradação em temperaturas abaixo de 400 °C. Após essa temperatura uma nova etapa foi observada em atmosfera oxidante, seguindo mecanismos complexos. A modificação química da nanocelulose com um cristal líquido foi confirmada por meio de análises de FTIR, microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria exploratória diferencial. Por MOLP foi verificada a formação de uma nova mesofase (esmética C) em substituição à mesofase encontrada no cristal líquido utilizado na modificação (esmética A). Os resultados obtidos mostraram-se promissores na obtenção de filmes flexíveis e transparentes de celulose com propriedades mesogênicas diferenciadas.

ABSTRACT

The main objective of this project was the preparation and characterization of cellulose nanopaper from cellulose nanofibers (NFC) or NFC modified with a liquid crystal. Infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analysis of cellulose indicated a I β type crystal structure. The thermal stability of NFC in inert and oxidizing atmosphere was evaluated by thermogravimetry. The methods of Flynn-Wall-Ozawa and Criado were used to determine kinetic parameters and thermal degradation mechanisms. It was found that in inert and oxidizing atmospheres, cellulose followed the same kinetic behavior and degradation mechanism at temperatures below 400 °C. After this temperature, a new degradation step was observed in oxidizing atmosphere, following complex mechanisms. The chemical modification of nanocellulose with a liquid crystal was confirmed by means of FTIR analyzes, polarized light optical microscopy (MOLP) and differential scanning calorimetry. By MOLP, the formation of a new mesophase (smectic C) was verified, replacing the mesophase found in the liquid crystal used in the modification (smectic A). The results obtained were promising in obtaining flexible and transparent films of cellulose with different mesogenic properties.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A demanda por materiais sustentáveis e biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis, tem sido crescente nos últimos anos. Considerando os polímeros sintéticos, não se espera que esses materiais os substituam completamente. Porém, pesquisas que busquem o desenvolvimento de novos produtos a partir de matérias primas ambientalmente amigáveis são cada vez mais necessárias. A celulose é um polímero natural abundante, sendo o principal componente estrutural das plantas. Assim, além de não ser tóxica, a celulose é um material sustentável e relativamente barato, obtido de recursos renováveis.

Nas plantas, a celulose encontra-se geralmente associada à lignina e à hemicelulose. Após o isolamento e purificação da celulose, essa apresenta uma estrutura supramolecular complexa, que combina estruturas cristalinas e regiões amorfas. O rompimento dessas estruturas permite obter duas classes diferentes de celulose com dimensões nanométricas: as *nanofibras de celulose* (NFC), com diâmetros entre 5-20 nm e mais de 1µm de comprimento, e os *nanocristais de celulose*, com diâmetros inferiores a 10 nm e cerca de 100-400 nm de comprimento¹⁻⁵.

Devido às suas excelentes propriedades intrínsecas, tais como baixa densidade, alta resistência à tração, alto módulo elástico e baixo coeficiente de expansão térmica, a nanocelulose está sendo objeto de intensa pesquisa e desenvolvimento. Inúmeras possibilidades de aplicação têm sido estudadas para esses materiais, na forma de filmes flexíveis (nanofilmes) para impressão de circuitos eletrônicos, mostradores (*displays*), células solares, jornais eletrônicos, diodos orgânicos emissores de luz entre outros⁶⁻⁸.

Neste trabalho pretende-se utilizar a reatividade dos grupos hidroxila presentes nas cadeias de nanofibras celulósicas para promover a reação química com uma molécula que se organiza espontaneamente como cristal-líquido. Serão estudados os efeitos dessa funcionalização sobre as propriedades ópticas, térmicas e morfológicas dos filmes obtidos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização de nanopapéis utilizando nanofibras de celulose puras (NFC) e nanofibras de celulose modificadas com a molécula de cristal líquido (5-[4-(10-bromodeciloxi)fenil]-3-[4-(deciloxi)fenil]isoxazol), CL-Br, visando à obtenção de filmes transparentes e flexíveis com propriedades de cristais líquidos.

Alguns objetivos específicos foram definidos para que o objetivo principal fosse atingido:

- Caracterização da matéria prima utilizada (NFC) quanto à sua estabilidade térmica através do estudo dos perfis de degradação sob aquecimento, em atmosfera inerte e oxidante. Realização do estudo cinético e interpretação do mecanismo dessas reações.

- Desenvolvimento de metodologia para produção de filmes transparentes e flexíveis utilizando NFC.

- Caracterização dos filmes obtidos quanto à sua estrutura química (FTIR), estrutura cristalina (DRX), estabilidade térmica (TGA) e transições térmicas (DSC).

- Desenvolvimento de metodologia para modificação química da NFC utilizando o cristal líquido CL-Br. Análise por FTIR.

- Caracterização dos nanopapéis obtidos com NFC modificada considerando mudanças de fases e mesofases com variação de temperatura, utilizando as técnicas de MOLP e DSC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CELULOSE

A celulose é o polímero natural mais abundante da terra e está presente nas plantas, onde é o principal componente estrutural, em alguns animais marinhos (tunicados), além de poder ser sintetizada por alguns fungos e bactérias. Assim, a celulose é uma matéria prima de fonte renovável, não tóxica e relativamente barata. Estima-se que a produção média anual de celulose seja atualmente superior a 100 bilhões de toneladas⁹.

2.1.1 Estrutura química da celulose

A celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases diluídas, à temperatura ambiente. A unidade elementar da celulose é a anidro-D-glicose ($C_6H_{10}O_5$), que se encontra unida a outras unidades de anidro-D-glicose por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), com ângulos de 180°. A unidade de repetição da celulose é chamada de celobiose e é formada por duas unidades de glicose ligadas entre si, dando origem a cadeias de celulose essencialmente lineares, como representado na Figura 1^{2,3,10,11}.

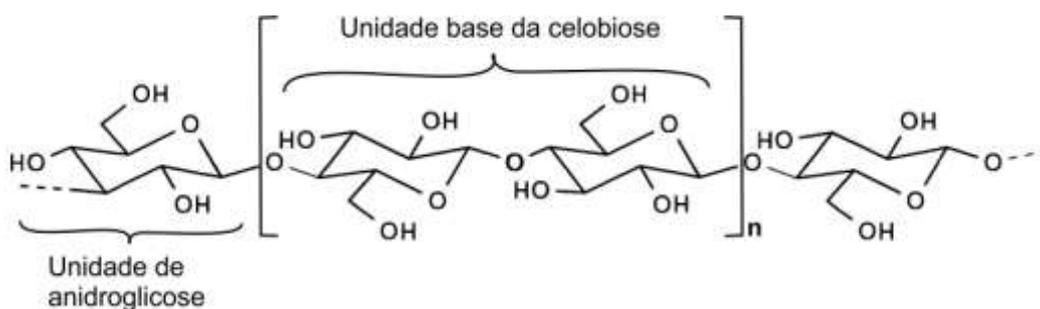


Figura 1. Estrutura molecular da celulose³.

A cadeia de celulose tem três grupos hidroxila livres em cada unidade de anidroglicose, ligados aos carbonos nas posições C2, C3 e C6. Essa numeração dos átomos de carbonos é adotada mundialmente, por convenção. As hidroxilas podem interagir entre si através da formação de ligações de hidrogênio, que podem ser intramoleculares, se ocorrerem entre grupos hidroxila da mesma cadeia, conferindo

rigidez à molécula, ou intermoleculares, se ocorrerem entre grupos hidroxila de cadeias de celulose adjacentes, resultando na formação de uma estrutura supramolecular conforme mostrado na Figura 2^{2,3}.

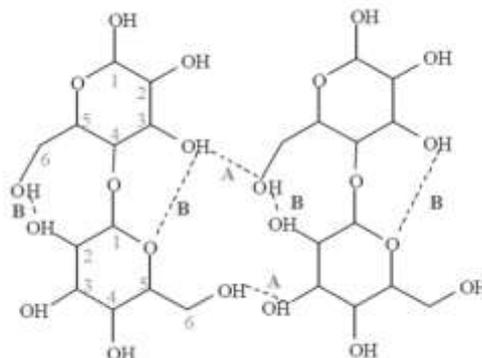


Figura 2. Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura cristalina da celulose [adaptado da Ref. 2].

Devido às ligações de hidrogênio intermoleculares, a celulose pode se organizar de formas alotrópicas diferentes. As mais comuns são a celulose I (celulose nativa) e a celulose II (regenerada a partir de tratamentos químicos). A diferença entre as estruturas de celulose tipo I e II está na posição das ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose adjacentes, como mostrado na Figura 3. As estruturas de celulose I e II apresentam as mesmas ligações de hidrogênio intramoleculares entre os oxigênios O3 e O5. Porém, enquanto que as ligações intermoleculares da celulose tipo I se dão entre os oxigênios O6 e O3, na celulose tipo II as ligações acontecem entre os oxigênios O6 e O2. Esse fato tem influência direta na morfologia e, portanto, na estrutura supramolecular da celulose^{2-5,7}.

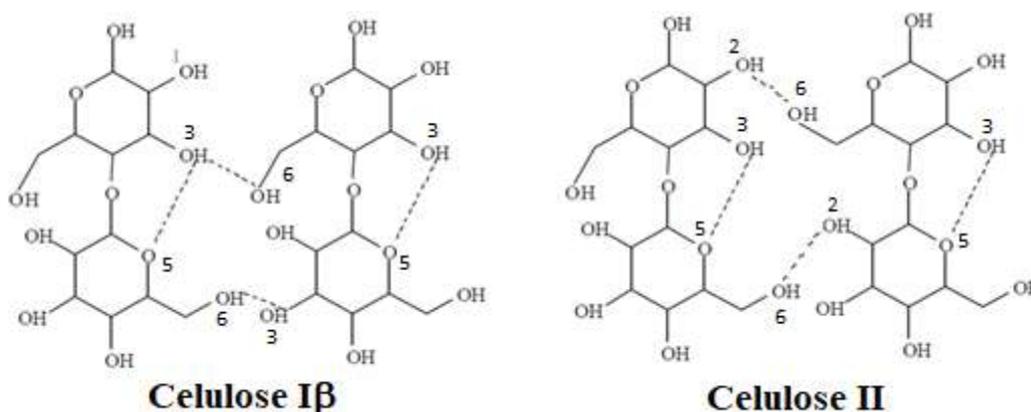


Figura 3. Representação das ligações de hidrogênio da celulose tipo Iβ e II (adapt. da Ref. 2).

As celulosas nativas (celulose I) ainda podem apresentar duas formas cristalinas distintas, $I\alpha$ e $I\beta$, que variam de acordo com a fonte de onde são obtidas. A celulose $I\alpha$ é proveniente de algas e bactérias e possui estrutura cristalina triclínica. Já a forma $I\beta$ possui estrutura cristalina monoclínica e é proveniente das plantas. As ligações químicas responsáveis pela diferença na estrutura das celulosas $I\alpha$ e $I\beta$ estão representadas na Figura 4^{4-8,12}.

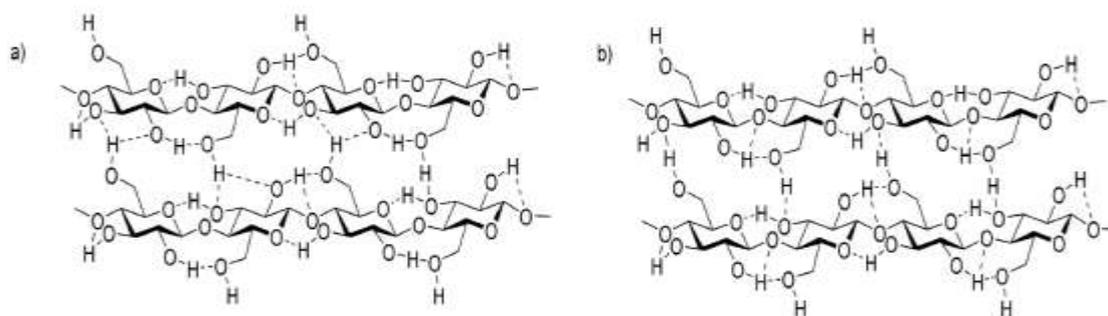


Figura 4. Diferença nas ligações de hidrogênio (tracejadas) na estrutura da celulose com conformação: a) tipo $I\alpha$ e b) tipo $I\beta$ ¹².

As duas formas cristalinas estão representadas na Figura 5, sendo que a estrutura monoclínica é termodinamicamente mais estável⁶.

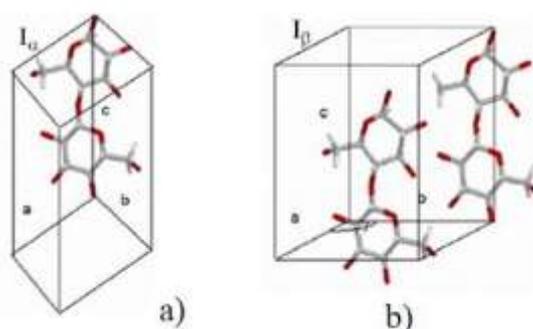


Figura 5. Células unitárias das celulosas nativas: a) estrutura triclínica; b) estrutura monoclínica⁶.

2.1.2 Estrutura supramolecular da celulose

As moléculas de celulose formadas pelas unidades de anidroglicose constituem longas cadeias lineares chamadas de fibrilas elementares. Essas fibrilas elementares estabelecem ligações de hidrogênio intermoleculares com fibrilas adjacentes, dando origem a estruturas maiores. Essas estruturas têm sido chamadas de nanofibrilas. Várias nanofibrilas de celulose formam microfibrilas que, juntamente com outros materiais não

celulósicos, se unem formando a parede estrutural das plantas, conforme ilustrado na Figura 6^{2-4, 6-8,11}.

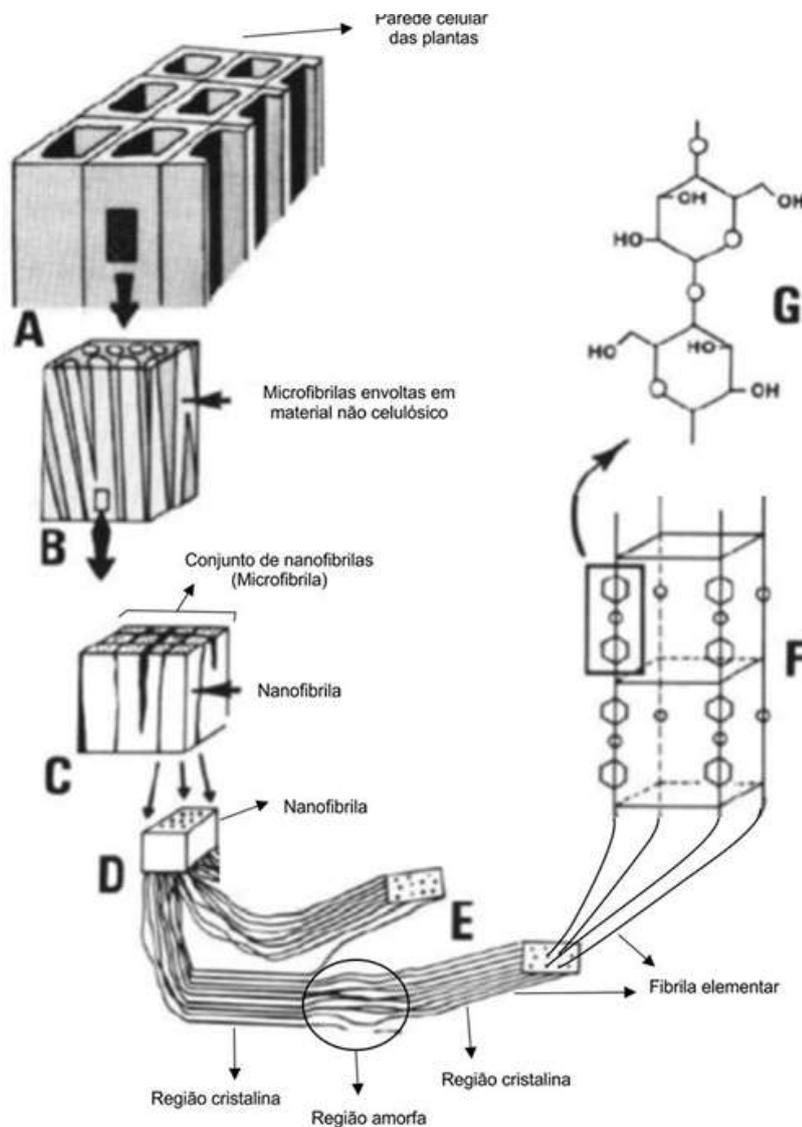


Figura 6. Esquema representativo da organização das cadeias de celulose das plantas: A) Representação da parede estrutural das plantas; B) Fração da parede estrutural constituída por várias microfibrilas (zonas claras) e por componentes não celulósicos (zonas escuras); C) Conjunto de nanofibrilas formando uma microfibrila; D) Representação de uma nanofibrila composta de várias fibrilas elementares; E) Fibrilas elementares formadoras das nanofibrilas, organizadas em zonas cristalinas alternadas por zonas amorfas; F) Ligação entre as unidades de celobiose dando origem às cadeias de celulose (fibrilas elementares); G) Unidade de celobiose (adaptado da Ref. 2).

A organização das nanofibrilas não é completamente uniforme ao longo da sua estrutura, exibindo regiões cristalinas, que conferem rigidez, aumento de densidade e resistência à tração, e regiões amorfas, onde existe maior desordem e acessibilidade dos

grupos hidroxila, motivo pelo qual algumas reações acontecem mais facilmente nas regiões amorfas^{2,4,6}.

Não há um consenso na literatura sobre a nomenclatura das estruturas fibrosas de celulose que apresentam diâmetros na ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros¹³. Elas costumam ser chamadas de diferentes formas: microfibrilas de celulose (MFC) e nanofibrilas ou nanofibras de celulose (NFC). Durante todo este trabalho a expressão nanofibrilas de celulose será utilizada para descrever essas estruturas.

Uma descoberta fundamental no desenvolvimento da ciência relacionada com a nanocelulose foi a descoberta de que suspensões de nanocelulose obtidas por hidrólise ácida podem formar uma fase líquido-cristalina estável quiral nemática¹⁴. Essa fase quiral nemática se caracteriza por uma orientação de longo alcance das estruturas da nanocelulose, com uma modulação helicoidal na direção do alinhamento. No estado fluido, o passo dessas hélices fica tipicamente na faixa das dezenas de micrômetros, podendo diminuir após eliminação do solvente. Como consequência, os materiais secos produzem uma reflexão da luz visível que resulta em uma cor iridescente. As interessantes propriedades ópticas devidas à auto-organização (*self-assembly*) desses biopolímeros tem inspirado inúmeros pesquisadores a utilizar filmes de nanocelulose em novas aplicações, tais como criptografia óptica e *templates* quirais.

Estudos recentes mostram que a alta resistência à fratura de tecidos mineralizados de muitos organismos marinhos está relacionada com a dissipação de energia pela organização helicoidal de uma matriz fibrilar de quitina, outro importante polissacarídeo^{15,16}. Com base em medidas micromecânicas e no uso de modelagem concluiu-se que muitos materiais biocompósitos que apresentam alta performance têm estruturas semelhantes a essa auto-organização na forma líquido-cristalina. Assim, a compreensão e o controle dos arranjos supramoleculares da celulose e da nanocelulose são fatores de grande importância para seu uso na produção de novos materiais com propriedades ópticas e mecânicas diferenciadas.

2.1.3 Fontes de obtenção de celulose

As árvores são uma importante fonte de celulose devido à sua ampla disponibilidade, caráter renovável e de infraestrutura em grande escala para seu

beneficiamento. A madeira é a principal fonte de obtenção da celulose utilizada para a produção de nanofibras (NFC), sendo que as árvores mais usadas para isso são os pinheiros e o eucalipto^{2,3,17}. A madeira pode ser definida como um compósito natural anisotrópico constituído por celulose, hemicelulose e lignina, sendo a celulose o principal componente e conferindo resistência mecânica^{11,17,18}.

A hemicelulose funciona como uma matriz onde as nanofibrilas de celulose se organizam. Ela é hidrofílica e essencialmente amorfa, apresentando cadeias ramificadas e grau de polimerização bastante inferior ao da celulose. Devido à sua baixa massa molar, sua estrutura amorfa e maior acessibilidade das hidroxilas, a hemicelulose é mais facilmente hidrolisável em relação à celulose²⁻⁵. As principais estruturas moleculares dos monômeros encontrados na hemicelulose estão representadas na Figura 7.

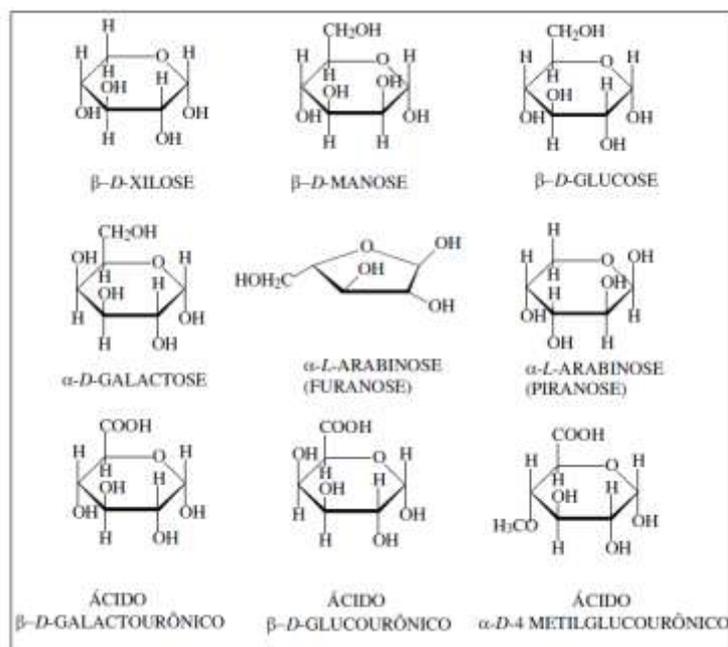


Figura 7. Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose².

A lignina é um polímero complexo de alta massa molar, estrutura amorfa, altamente ramificada e com diferentes tipos de ligações entre suas unidades monoméricas constituintes, ela é geralmente removida por completo nos processos de produção de NFC^{2-5,19}.

Nanocelulose também tem sido produzida a partir de outras fontes celulósicas como polpa de beterraba, palha de trigo, casca de soja, sisal, algodão, rami, cenoura, ou

ainda pode ser obtida através de biossíntese por bactérias não patogênicas na presença de açúcar^{2,3,11,13}.

2.1.4 Isolamento da celulose

O isolamento e purificação da celulose a partir das plantas têm sido feitos em larga escala utilizando processos em etapas. Os tratamentos visam à remoção dos componentes não celulósicos como extrativos, hemicelulose e lignina. A lignina é normalmente eliminada por completo, porém resquícios de hemicelulose sempre se fazem presentes mesmo depois dos tratamentos. Um exemplo de tratamento muito comum utilizado em polpa de madeira para remoção da lignina é o branqueamento.

Após os processos de isolamento da celulose e remoção dos demais componentes uma rede celulósica porosa é gerada. Essa rede apresenta uma complexa orientação espacial, conforme mostrado na Figura 8. Devido às ligações de hidrogênio, ocorre a agregação das cadeias, promovendo um alinhamento das mesmas na escala nanométrica. As características supramoleculares da organização das cadeias celulósicas no estado sólido dependem tanto da espécie de origem quanto do processo de isolamento da celulose.

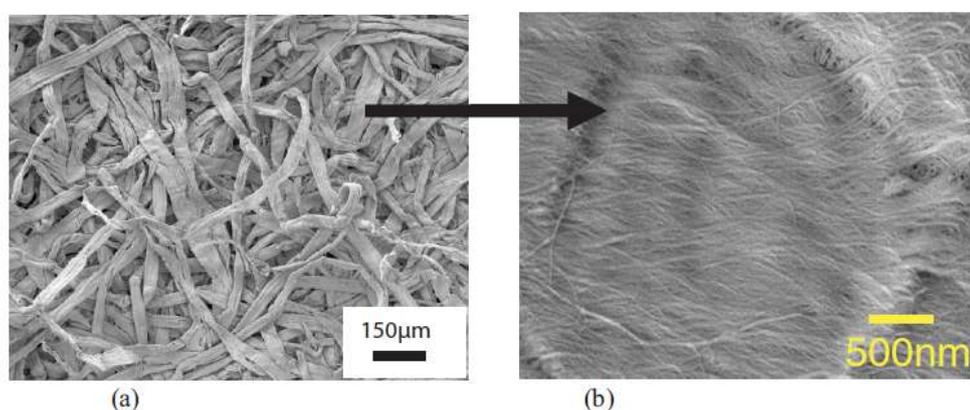


Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura: a) polpa de celulose de madeira; b) nanoestrutura da polpa²⁰.

2.1.5 Nanocelulose

Como vimos anteriormente, a combinação das fibrilas elementares de celulose dá origem às nanofibras de celulose (NFC). Além dessas nanoestruturas celulósicas, outra forma de nanocelulose conhecida corresponde aos *whiskers* de celulose, ou

nanocristais de celulose (NCC). Enquanto que as nanofibras são formadas por longas cadeias celulósicas agrupadas, contendo domínios cristalinos ligados por regiões amorfas, os nanocristais de celulose são formados de pequenas estruturas celulósicas altamente cristalinas, praticamente sem conteúdo amorfo. Os nanocristais têm comprimentos que variam de 100 a 400 nm e diâmetros inferiores 10 nm⁴ (Figura 9). As dimensões dos nanocristais dependem de fatores como fonte de obtenção, processo de obtenção, bem como dos tratamentos prévios de purificação aos quais o material foi submetido.

A nanocelulose apresenta algumas vantagens em comparação com as fibras de celulose (em massa)²¹. A nanocelulose é biodegradável e sustentável, produz filmes transparentes, tem boas propriedades de barreira, alta resistência mecânica e facilmente forma géis ou espumas. É um material particularmente interessante devido à sua alta razão superfície/volume.

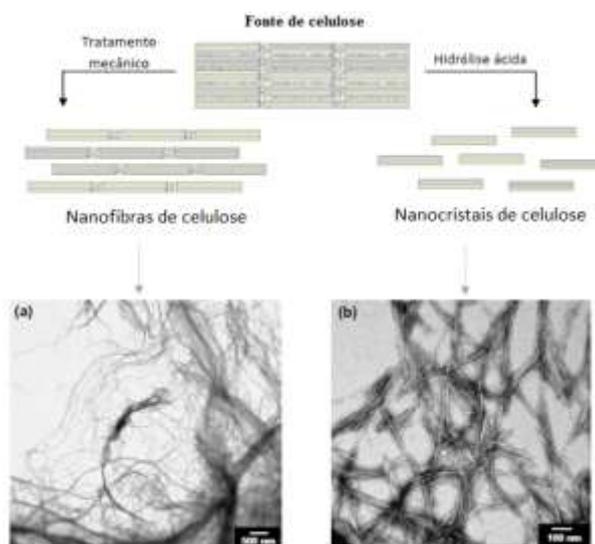


Figura 9. Tipos de material celulósico obtidos após diferentes tratamentos. Imagens de TEM de (a) nanofibras e (b) nanocristais de celulose [4].

A obtenção das nanofibras e dos nanocristais é feita a partir da celulose purificada. As nanofibras são geralmente obtidas por processos mecânicos, enquanto que os nanocristais costumam ser obtidos por hidrólise ácida da celulose pura, tratamento que hidrolisa as regiões amorfas, mais suscetíveis, liberando somente os domínios cristalinos de celulose^{2,4,13}.

Em geral se utiliza polpa de madeira (suspensão de celulose purificada) para a preparação das nanofibras de celulose por tratamentos mecânicos. Desde a primeira produção de NFC na década de 80, vários métodos têm sido desenvolvidos para aumentar a produtividade e a qualidade do produto. Os principais processos de obtenção de NFC incluem o uso de homogeneizadores, microfluidizadores ou moinhos, os quais serão detalhados na sequência^{13,18}.

Homogeneizadores: O primeiro processo de desintegração da celulose foi desenvolvido na década de 1980, quando Turbaket e colaboradores submeteram uma suspensão de polpa de madeira a forças de cisalhamento elevadas passando-a várias vezes através de um homogeneizador. Com esse processo produziram nanofibras de celulose¹. Desde então o processo tem sido aperfeiçoado, sendo necessárias menos repetições dentro do homogeneizador gerando uma economia de energia. As suspensões resultantes desses processos apresentam uma grande viscosidade, e consistem de uma espessa dispersão aquosa de nanofibras de celulose com diâmetro de 25-100 nm. As NFC tendem a formar um gel aquoso a uma concentração muito baixa (2% em peso). (Obs.¹)

Microfluidizadores: Em um microfluidizador a polpa de celulose é bombeada com alta pressão desde um reservatório de entrada até uma câmara de interação onde o material pressurizado é forçado a atravessar micro-canais fixados geometricamente, de modo a obter velocidades muito elevadas. Para que a fibrilação ocorra, são utilizados canais finos em forma de Z com diferentes diâmetros (400-200-100 μm). Quanto menor o tamanho dos diâmetros dos canais, maior o grau de fibrilação. No final do processo, um permutador de calor resfria o produto à temperatura ambiente. A energia necessária no processo de obtenção de NFC utilizando microfluidizadores é menor do que a requerida nos homogeneizadores.

Moinhos: Em um dispositivo moedor de fricção a decomposição da estrutura da celulose ocorre através de forças de cisalhamento geradas por duas pedras de moagem com rotação. A polpa da celulose é refinada entre um disco rotativo e um disco estático, em que o intervalo entre os discos é ajustável^{13,18,19}.

¹A terminologia inicial utilizada por Turbaket para definir esse material foi celulose microfibrilada (MFC). Porém, como já foi exposto, neste trabalho utilizaremos a expressão "nanofibras de celulose" (NFC) para esse mesmo material.

Recentemente, Isogai e colaboradores²² desenvolveram uma metodologia de oxidação que permite converter quimicamente a polpa de celulose de madeira em nanofibras individualizadas, com diâmetros entre 3 e 10 nm. Essa metodologia utiliza a mediação do radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) e agentes oxidantes de baixo custo, como NaOCl.

Inúmeras possibilidades de aplicação de nanocelulose têm sido estudadas: filmes flexíveis (nanopapel) para impressão de circuitos eletrônicos, displays, células solares^{23,24}; diodos orgânicos emissores de luz, OLEDs²⁵; transistores orgânicos e aerogéis para uso em baterias^{26,27}; sensores de deformação²⁸; sensores químicos e biossensores²⁹; espumas absorventes para petróleo³⁰, entre outras.

Entre as diferentes possibilidades de aplicação da celulose, Almeida e colaboradores³¹ investigaram seu uso como *displays* flexíveis, onde filmes de celulose foram revestidos com um material líquido-cristalino, passando a exibir propriedades eletro-ópticas semelhantes à de sistemas convencionais de compósitos de cristais líquidos dispersos em polímeros (PDLC). Enquanto que nos PDLC convencionais a distribuição do cristal líquido se dá na forma de gotas confinadas, no novo sistema o filme polimérico rugoso é revestido em ambas as superfícies por uma camada de cristal líquido, e o conjunto é colocado entre dois filmes condutores transparentes. As propriedades eletro-ópticas registradas se mostraram promissoras para aplicações em *displays*.

A organização supramolecular das nanofibras de celulose também é muito interessante para sistemas de armazenamento de energia que envolvem eletrólitos líquidos, uma vez que a porosidade interconectada permite rápido acesso de espécies iônicas às superfícies dos eletrodos³². Para conferir condutividade elétrica ao papel de nanocelulose, materiais condutores como óxidos metálicos, grafeno, nanotubos de carbono, nanofios de metal e polímeros condutores têm sido integrados ao material, conforme mostrado na Figura 10. Esses condutores podem ser introduzidos no nanopapel em diferentes escalas de comprimento, desde a escala molecular através da mistura com o polímero até como revestimento na superfície para papel usado em fotocópias.

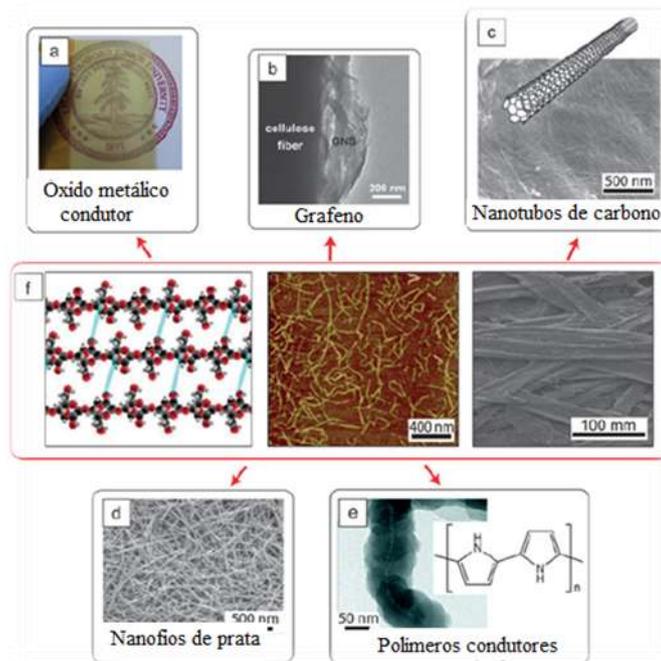


Figura 10. Materiais condutores que podem ser integrados à celulose: a) óxido de índio dopado com estanho (ITO); b) grafeno; c) nanotubos de carbono; d) nanofios de prata; e) polímeros condutores; f) diferentes escalas de integração, desde no nível molecular até microfibras [adaptado da Ref. 32].

2.1.1 Estabilidade Térmica da Celulose

A celulose corresponde a cerca de 40-50% em peso da biomassa presente na Natureza⁸⁷. Por causa disso, o estudo de sua degradação térmica tem sido objeto de extensa investigação, na perspectiva de redução da produção de energia a partir de fontes fósseis. Inúmeros trabalhos se propõem a explicar a estabilidade térmica da celulose como constituinte da biomassa associada a outros componentes, como a hemicelulose, a lignina, óleos e resinas. Nesses casos, a degradação térmica pode ser representada pela soma das reações térmicas de degradação dos componentes individuais³⁴. Considerando os três constituintes principais da biomassa, Yang e colaboradores³⁵ concluíram que a hemicelulose se degrada termicamente em uma pequena faixa de temperatura, com a principal perda de massa entre 220 e 315 °C, a celulose tem a principal perda de massa entre 315-400 °C, enquanto que a lignina apresenta uma perda de massa em uma longa faixa de temperatura, gerando um elevado teor de resíduo sólido.

Poletto^{36,37} estudou a degradação térmica de diferentes espécies de madeira e, através de estudos cinéticos, verificou que a energia de ativação das reações de degradação eram dependentes da cristalinidade dos materiais.

Apesar do grande número de trabalhos envolvendo a degradação da biomassa e, mais especificamente da celulose, o mecanismo de degradação térmica da celulose ainda não foi completamente elucidado³⁸. Em geral são propostos dois caminhos competitivos: a) a desidratação, formando anidrocélulose, que prossegue degradando e formando carvão; b) a despolimerização, que forma inicialmente levoglucosana, cuja degradação posterior gera uma espécie de bio-óleo (*tar*). Os estudos mostram que o primeiro caminho é preferido quando ocorre a pirólise lenta (taxa de aquecimento de 1 a 5 °C/min), enquanto que o segundo caminho domina quando o processo é feito com taxas de aquecimento maiores. Assim, maiores taxas de aquecimento resultam em menores tempos para degradação e geram menos resíduo no final³⁹.

De acordo com Broido⁴⁰, a degradação da celulose ocorre em três etapas. Na etapa I, em temperaturas inferiores a 200°C, a perda de massa pode ser relacionada com a evaporação de água. Na etapa II, na faixa de temperatura entre 200°C e 340°C, ocorre a desidratação (200°C - 280°C) em competição com a despolimerização (280°C - 340°C). Na etapa III, em temperaturas superiores a 340°C, ocorre a degradação da levoglucosana formada durante o processo de despolimerização, sendo que sua degradação dá origem a vários produtos de baixa massa molecular.

Normalmente, as nanofibras ou nanocristais de celulose apresentam menor estabilidade térmica que a celulose na forma de fibras³⁸. Esse comportamento tem sido explicado por diversos fatores, tais como a maior área superficial exposta ao calor, o menor grau de polimerização e a presença de grupos polares que favorecem a degradação.

Yucheng Peng e colaboradores⁴¹ estudaram a influência do método de secagem na estabilidade térmica de nanofibras de celulose. O estudo mostrou que o método de secagem utilizado também afeta essa estabilidade ao modificar o grau de cristalinidade do material. Assim, as nanofibras isoladas por secagem supercrítica apresentaram a menor estabilidade térmica e o menor índice de cristalinidade. As nanofibras secas ao ar, por técnica de *spray-drying* e liofilização apresentaram estabilidades térmicas similares.

2.1.6 Nanopapel

São chamados de nanopapéis de celulose filmes produzidos apenas com nanofibras de celulose, exibindo uma densa rede de ligações e apresentando propriedades mecânicas elevadas em função das ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals¹⁸. Os nanopapéis apresentam flexibilidade, baixo coeficiente de expansão térmica e de transferência de calor²⁴. São semelhantes ao papel convencional, porém são transparentes ou translúcidos e não opacos como o papel branco convencional⁴².

Ao longo dos séculos, o papel celulósico foi o principal meio para expor e transmitir as informações no mundo. Sua estabilidade química e mecânica nas condições atmosféricas e a habilidade de absorver tintas continuam sem encontrar comparação com outros materiais utilizados em abundância. Nos últimos quinze anos, entretanto, a pesquisa em nanoestruturas de celulose tem aumentado muito suas aplicações potenciais nas áreas de biosensores, dispositivos eletrônicos e de armazenamento de energia³². Além disso, a produção eficiente e em larga escala, de celulose nanofibrilada, aliada ao desenvolvimento de materiais inorgânicos nanoestruturados, para uso como tintas funcionais que se integram ao papel, têm sido responsáveis por avanços promissores na tecnologia de preparação e uso de nanopapéis celulósicos.

Paralelamente, o rápido desenvolvimento da tecnologia digital tem impulsionado a busca por novos *displays* leves, flexíveis e inteligentes, para substituir o vidro rígido utilizado tradicionalmente⁴³. Embora muitos polímeros comerciais apresentem propriedades mecânicas e ópticas adequadas para essas aplicações, eles apresentam coeficientes de expansão térmica muito elevados, que os tornam inadequados para os métodos normalmente utilizados na preparação dos *displays*, bem como para as aplicações usuais. Além disso, esses polímeros geralmente são obtidos a partir do petróleo, que é uma fonte não renovável diferente dos filmes de celulose cuja matéria prima é um polímero natural abundante, com excelente biodegradabilidade, biocompatibilidade e caráter renovável. Estudos recentes²⁰ obtiveram filmes de nanocelulose transparentes, nos quais o espalhamento de luz pode ser evitado pela densidade de empacotamento das nanofibras. Além disso, o coeficiente de expansão

térmica da nanocelulose é tão baixo quanto o do vidro de quartzo, tornando esses filmes adequados como substratos para *displays* flexíveis.

O nanopapel de celulose pode ser obtido pela filtração de dispersões coloidais de NFC em uma membrana fina para a obtenção de um hidrogel, que é posteriormente seco⁶. Esta secagem pode ser realizada a uma temperatura elevada, sob pressão, com prensagem a quente, ou em estufa, ou sob vácuo. Os nanopapéis também podem ser preparados por evaporação lenta da água, deixando a suspensão aquosa em um recipiente aberto. Durante a evaporação da água no processo de fabricação do nanopapel de celulose, forma-se um material denso, com baixa porosidade. Para obter um nanopapel mais poroso, a literatura relata a troca do solvente “água” do hidrogel por um solvente de menor polaridade (acetona, por exemplo), antes da evaporação.

2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS (CL)

2.2.1 Definição e propriedades

Cristal líquido (CL) é um estado da matéria onde as moléculas apresentam um ordenamento intermediário entre os estados sólido cristalino e líquido isotrópico. Em um sólido cristalino os átomos e/ou moléculas estão organizados espacialmente em posições bem definidas, apresentando ordem posicional e orientacional de longo alcance na rede cristalina. Em um líquido isotrópico, por outro lado, os átomos e/ou moléculas não possuem ordem posicional e orientacional de longo alcance e suas propriedades são as mesmas em qualquer direção⁴⁴⁻⁴⁶.

As moléculas que tem as propriedades de líquido cristalinas são denominadas mesógenos, apresentando características tanto do estado sólido quanto do estado líquido, possuem tanto a organização e anisotropia ótica dos sólidos quanto a mobilidade dos líquidos. As fases existentes intermediárias às fases sólida e líquida são denominadas mesofases, onde as moléculas apresentam uma ordem orientacional ao mesmo tempo em que a ordem posicional é reduzida ou totalmente perdida^{45,47,48}.

Os cristais líquidos podem ser aplicados em diversas áreas como *displays* eletrônicos, sensores químicos, células solares e, também, no controle da liberação de fármacos^{45,49-51}.

Cristais líquidos dispersos em polímeros constituem-se em uma nova classe de materiais que podem substituir cristais líquidos orientados em camadas na preparação de *displays* e interruptores ópticos, apresentando inúmeras vantagens⁵².

2.2.2 Classificação dos cristais líquidos

Existem dois tipos de cristais líquidos, os termotrópicos e os liotrópicos, estes também podem ser classificados quanto à sua forma (geometria das moléculas) em: calamíticos, discóticos e de arquitetura não convencional, conforme Figura 11.



Figura 11. Fluxograma de classificação do cristal líquido (adaptado da Ref. 1).

Cristais líquidos liotrópicos (CLLs): são soluções de compostos anfifílicos em que condições adequadas de temperatura, pressão e concentração relativa dos diferentes componentes permitem que se atinja o estado de cristal líquido. A concentração mínima de moléculas anfifílicas necessária para que o estado de cristal líquido seja atingido nos CLLs é chamada concentração micelar crítica, a partir da qual se formam aglomerados de moléculas denominados micelas^{1,47,53,54}.

As micelas se organizam no espaço exibindo algum grau de ordem e podendo assumir diversas formas diferentes com a variação da concentração das moléculas. Os CLLs também apresentam diferentes mesofases, podendo ser do tipo cúbica, hexagonal ou lamelar como indicado na Figura 12^{1,45-47,53,54}.

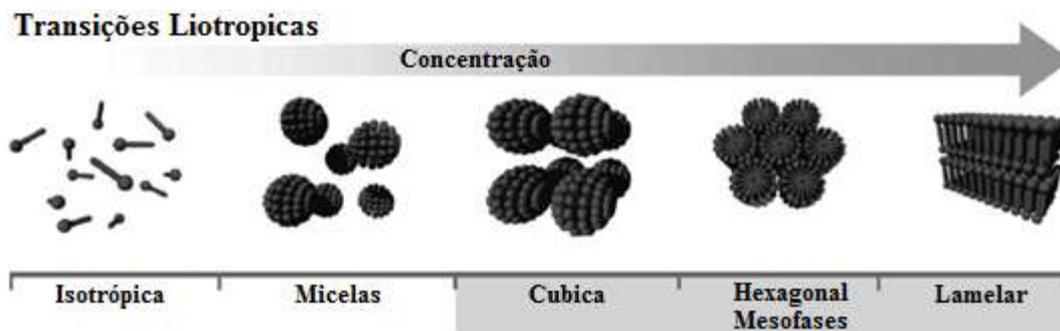


Figura 12. Representação dos cristais líquidos liotrópicos formados pelo aumento da concentração dos mesógenos [adaptado da Ref.1].

Cristais líquidos termotrópicos: são moléculas que atingem o estado líquido-cristalino (mesofases) de acordo com a temperatura. A temperatura de transição do estado cristalino para uma mesofase é chamado temperatura de fusão, enquanto que a passagem da mesofase para o estado isotrópico é chamado de temperatura de clareamento^{45,47,53}.

Uma das características das moléculas que constituem os cristais líquidos termotrópicos é que ao menos um de seus eixos moleculares seja muito maior do que os demais, ou seja, que exista anisotropia geométrica. As formas geométricas mais comuns das moléculas termotrópicas são as de bastão, disco e arco, classificadas dentro dos grupos calamíticos, discóticos e de arquitetura não convencional, respectivamente^{44-48,53}.

2.2.3 Cristais líquidos termotrópicos discóticos

Os cristais líquidos termotrópicos discóticos se organizam espacialmente de forma que duas de suas dimensões sejam muito maiores que a terceira ($X, Y \gg Z$), geralmente apresentam moléculas em forma de disco e são formados por núcleos rígidos que contém anéis aromáticos; além do núcleo, existe a presença de ramificações flexíveis de cadeias alquílicas, como apresentado na Figura 13^{1,45,47,48,55}.

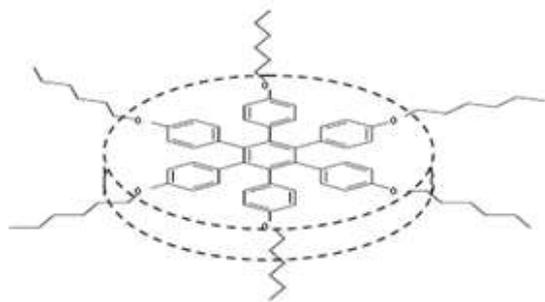


Figura 13. Representação esquemática dos cristais líquidos discóticos⁴⁷.

CLs discóticos podem apresentar mesofases tipo colunar ou nemática. Enquanto na mesofase colunar as moléculas tendem a se organizar na forma de colunas, com alguma ordem posicional, na mesofase nemática existe apenas ordem orientacional^{1,47,53,55}.

Exemplo de aplicação: CLs discóticos com mesofase colunar são bastante estudados para o desenvolvimento de semicondutores orgânicos para transferência de carga em células fotovoltaicas. Schmidt-Mendeet e colaboradores utilizaram o cristal líquido discótico hexa-peri-hexabenzocoroneno juntamente com um corante de perileno para produzir películas finas com segregados verticais de perileno e hexabenzocoroneno que, quando incorporados a estruturas de diodo, mostram resposta fotovoltaica com uma eficiente transferência de carga fotoinduzida entre o hexabenzocoroneno e o perileno⁵⁵.

2.2.4 Cristais líquidos termotrópicos de arquitetura não-convencional

Os cristais líquidos de arquitetura não-convencional são assim denominados por não possuírem morfologia de bastão (calamíticos) nem de disco (discóticos), que são as duas morfologias mais comuns. Estes CLs podem ter um comportamento semelhante aos discóticos ou aos calamíticos ou ainda apresentar um comportamento intermediário, dependendo do quanto sua morfologia se assemelhar à deles. Existem diversos tipos de morfologia dos compostos líquido-cristalinos com arquitetura não convencional, mas as mais comuns são as moléculas com núcleo curvo em forma de banana ou em forma de “V”, sendo o formato de banana, ilustrado na Figura 14, um exemplo da morfologia do CL utilizado nos experimentos deste trabalho⁽²⁾. Esses mesógenos de núcleo curvo

² O cristal líquido utilizado neste trabalho possuem arquitetura não convencional, mas serão melhor explicadas no tópico a seguir, CLs calamíticos, pois seu comportamento e geometria se assemelham a esses.

geralmente possuem um anel central ligado a longas cadeias alifáticas em ambos os lados^{44,45}.

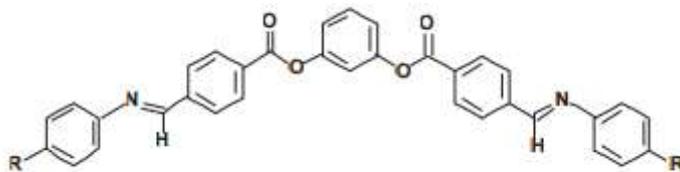


Figura 14. Molécula líquido-cristalina de arquitetura não-convencional com forma de banana (R representa longas cadeias alifáticas)⁴⁵.

2.2.5 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Entre os cristais líquidos termotrópicos, os calamíticos são os mais comuns e apresentam moléculas alongadas com anisotropia geométrica onde apenas uma de suas dimensões é significativamente maior que as outras duas ($Y \gg X, Z$), possuindo geometria semelhante a um bastão (Figura 15)^{44,45,47}.

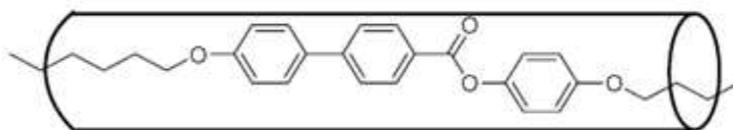


Figura 15. Representação esquemática de cristais líquidos calamíticos⁴⁷.

Os cristais líquidos calamíticos podem possuir diversas mesofases, baseadas em seu grau de ordenamento. As moléculas nos CL calamíticos se organizam apresentando ordem orientacional ou posicional de longo alcance e suas mesofases podem ser classificadas como: nemática, esmética ou quiral nemática (também conhecida como colestérica), como indicado na Figura 16^{44-47,53}.

Um mesmo cristal líquido pode apresentar uma ou mais mesofases entre o estado sólido e o líquido. As mesofases existentes podem ser determinadas através de análises de difração de raios-X, DSC, ou por observação em microscópio óptico de luz polarizada^{47,53}.

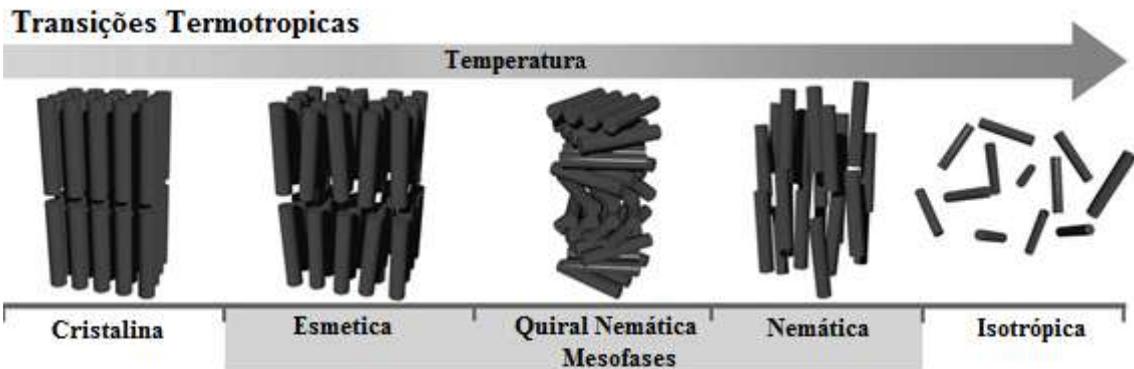


Figura 16. Transições de fase dependentes da temperatura na forma pura dos cristais líquidos termotrópicos¹.

Mesofase nemática

A mesofase nemática (N) é a menos ordenada entre as mesofases e possui características mais próximas às do estado líquido. Entretanto, diferente dos líquidos isotrópicos, a fase nemática exibe uma ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas estão orientadas, em média, paralelas a um eixo comum representado por um vetor diretor chamado de vetor n . A diferença essencial entre a fase líquida e a fase nemática é mostrada na Figura 17^{45-48,53}.

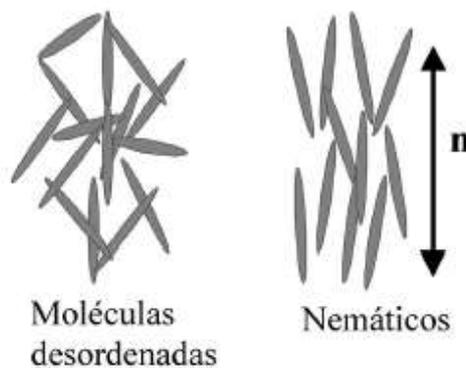


Figura 17. Representação esquemática: fase líquida (moléculas desordenadas) e fase nemática [adaptado da Ref. 48].

Mesofase nemática quiral (N*)

Na mesofase nemática quiral (N*), assim como nos cristais líquidos nemáticos, as moléculas apresentam apenas ordem orientacional de longo alcance. Porém, nessa

mesofase a estrutura líquido cristalina é formada por moléculas quirais que levam a uma conformação helicoidal^{1,44-48,53}.

A adição de um centro quiral faz com que ao longo do vetor da direção média dos eixos moleculares exista uma torção, devido à perda de simetria pela introdução de um centro assimétrico. Cada camada tem uma ordem orientacional local seguindo um vetor n . Essas camadas seguem ao longo de uma direção preferencial (chamado de vetor Z), conforme mostrado na Figura 18a. O efeito estrutural dessa quiralidade é a rotação do eixo diretor (vetor n) ao longo de um eixo perpendicular (representado pelo vetor Z). O vetor diretor n de uma camada individual é levemente inclinado em relação ao diretor da camada adjacente, formando uma configuração helicoidal entre os planos nemáticos (Figura 18b)^{1,44-48,53}.

O passo da hélice (P) de uma estrutura é definido pela distância necessária para que o vetor diretor (n) gire um ângulo de 180° em torno do vetor diretor Z . O passo da hélice varia de acordo com a distância entre as camadas, que depende da assimetria das moléculas dos CL termotrópicos quirais (Figura 18c)^{1,44-48,53}.

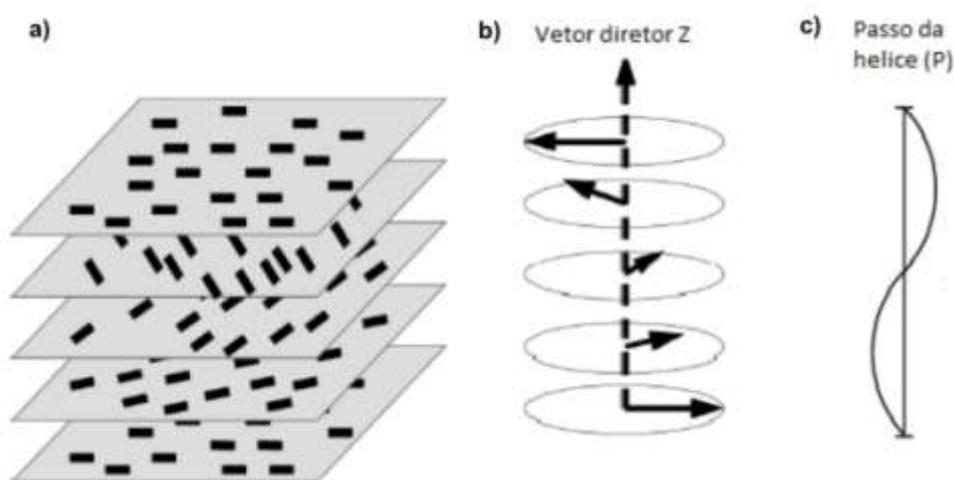


Figura 18. CL nemáticos quirais: (a) Representação das camadas da mesofase quiral nemática; (b) Direção do vetor diretor n nas camadas da mesofase rotacionadas ao longo do vetor diretor Z ; e (c) distância do passo da hélice [adaptado das Ref. 47 e 48].

Materiais que apresentam a mesofase quiral nemática podem ser utilizados como sensores de temperatura, por apresentarem mudança de cor com pequenas variações na temperatura. Isto acontece porque estes materiais apresentam uma reflexão seletiva da

luz devido à sua morfologia. Outra aplicação onde esses CL são muito utilizados é em telas de cristal líquido (LCD)^{45,48}.

Mesofases esmélicas

As mesofases esmélicas, diferentemente das mesofases nemáticas, apresentam tanto ordem orientacional quanto ordem posicional. Esta ordem posicional significa que as moléculas são distribuídas de forma periódica, formando camadas que possuem uma grande regularidade entre si. Embora uma camada seja muito parecida com a outra, a posição em que as moléculas se encontram pode mudar de camada para camada^{1,44,45,47,48,53}.

Em cada camada as moléculas estão orientadas seguindo um vetor diretor, assim como nos nemáticos. Porém, existe ainda um certo ordenamento na posição das moléculas em cada uma das camadas. A inclinação que as moléculas podem apresentar dentro das camadas (inclinação do vetor diretor ao qual as moléculas estão alinhadas), dá origem às diferentes morfologias dos cristais líquidos esmélicos, sendo os mais comuns os esmélicos A (SmA) e esmélicos C (SmC)⁴⁴⁻⁴⁸.

Na morfologia esmélica A (SmA) as moléculas estão orientadas de forma que a sua direção média segue um vetor diretor n perpendicular ao plano das camadas, sem apresentar inclinação, como mostrado na Figura 19a⁴⁸.

Na mesofase esmélica C (SmC) as moléculas estão orientadas em média com uma inclinação em um ângulo θ diferente de 90° em relação ao plano de cada camada, ou seja, como uma forma inclinada da SmA (Figura 19b)⁴⁸.

Tanto a fase esmélica A quanto a fase esmélica C podem apresentar moléculas quirais em sua estrutura, porém para a mesofase esmélica A a quiralidade não afeta sua estrutura, apenas suas propriedades físicas^{47,53}. Já a fase SmC, quando composta por moléculas quirais, exibe uma diferença na sua estrutura, onde as moléculas se apresentam inclinadas em média em cada camada e sofrem uma rotação helicoidal, dando origem a um arranjo helicoidal macroscópico entre as moléculas, produzindo uma estrutura esmélica C quiral (SmC*)^{47,48,53}.

Em outras palavras, as moléculas apresentam um ângulo de inclinação diferente em cada camada individual, fazendo com que o eixo diretor n forme uma distribuição

helicoidal periódica sobre o eixo perpendicular das camadas⁴⁷. A morfologia dessa mesofase apresenta um arranjo helicoidal entre as camadas similar à que existe na fase quiral nemática. Porém, a rotação ocorre no eixo de inclinação das moléculas, diferenciando a mesofase esméctica C quiral da nemática quiral (Figura 19c)^{44,48,53}.

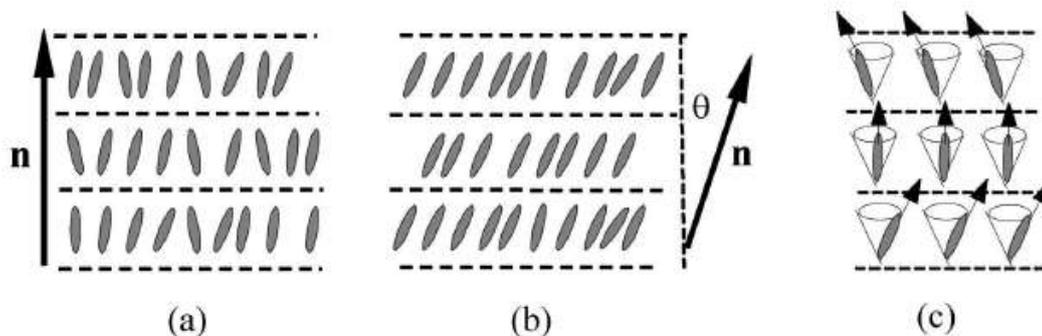


Figura 19. Representação das mesofases esmécticas: (a) esméctica A; (b) esméctica B; (c) esméctica C quiral (SmC^*)⁴⁸.

2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE

Como polímero natural mais abundante na terra, a celulose apresenta uma vantagem particular para aplicações em larga escala. Porém, a presença de grupos hidroxila livres nas suas cadeias atribui à mesma um alto caráter hidrofílico, com grande tendência à auto-aglomeração. Esses são fatores que limitam suas aplicações, especialmente se considerarmos a nanocelulose. O desenvolvimento de técnicas de hidrofobização e funcionalização da celulose se fazem necessárias, visando ampliar sua aplicabilidade em larga escala⁹. Felizmente, ao mesmo tempo em que os grupos hidroxila apresentam essas limitações, eles também são muito suscetíveis à modificação química, apresentando boa reatividade. A celulose é um dos materiais naturais mais valiosos para modificações químicas que visem à obtenção de produtos de engenharia específicos³¹. Inúmeros métodos de modificação da celulose têm sido descritos na literatura, visando aumentar sua afinidade com outros materiais, como polímeros, cargas, etc, ou então para inserir novas funcionalidades. Entre esses métodos, são de particular importância as reações de acetilação³⁴, acilação³⁶, sililação⁵⁶, enxertia de polímeros⁵⁷ e marcação com substâncias fluorescentes⁵⁸.

Recentemente, Luo e colaboradores³³ modificaram fibras de celulose de sisal com um cristal líquido muito ramificado visando aumentar a compatibilidade entre a

celulose e uma resina epóxi. Com a modificação, foram observadas melhorias significativas nas propriedades mecânicas e térmicas do material, com aumento na resistência à tração, impacto, flexão, estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea. A análise do compósito por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), sob aquecimento, mostrou o aparecimento de birrefringência devido à presença do cristal líquido.

Em 1976, Werbowyi e Gray⁸⁸ relataram que soluções concentradas de derivados de celulose se auto-organizavam em fases ordenadas, as quais apresentavam colorações que variavam com a concentração e o ângulo de visão. Esse comportamento foi atribuído a um ordenamento típico de cristal líquido. A partir dessa descoberta, a literatura relata inúmeros desenvolvimentos de materiais com propriedades eletro-ópticas diferenciadas baseados na utilização de derivados de celulose (hidroxipropilcelulose, acetoxipropilcelulose, nanocelulose, etc.), que são passíveis de solubilização^{89,90}.

Neste trabalho pretende-se utilizar a reatividade dos grupos hidroxila presentes nas cadeias de nanofibras celulósicas para promover a reação química com uma molécula que também se organiza espontaneamente como cristal-líquido. Serão estudados os efeitos dessa funcionalização sobre as propriedades térmicas, morfológicas e mesogênicas dos materiais obtidos, visando à utilização dos filmes em futuras aplicações eletro-ópticas. Assim, espera-se manter as características dos filmes de NFC e adicionar novo comportamento de cristal líquido em faixas de temperatura específicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

- Suspensão aquosa de nanofibras de celulose (NFC) a 2%, obtidas por um processo de desfibrilamento mecânico a partir da polpa de eucalipto branqueada. Doação da empresa Suzano Companhia de Papel e Celulose, Brasil.
- 5-[4-(10-bromodeciloxi)fenil]-3-[4-(deciloxi)fenil]isoxazol) (cristal líquido CL-Br) produzido no laboratório do prof. Aloir Merlo (IQ/UFRGS), de acordo com metodologia descrita na Dissertação de Mestrado “Síntese e estudo do comportamento térmico de compostos anfifílicos derivados do 3,5-difenilisoxazol” de Eric Souza Sales (PPGQ).
- Hidróxido de sódio fornecido pela Merck.
- TBAB: Brometo de tetrabutilamônio fornecido pela Sigma-Aldrich.
- Diclorometano p.a. fornecido pela Sigma-Aldrich.

3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE

Para a preparação dos filmes de nanocelulose: foram testadas diferentes metodologias, de acordo com a literatura^{5,12,13,18}. A metodologia que permitiu a obtenção de filmes transparentes consistiu em diluir 20 g da solução de NFC 2% com água destilada, de modo a atingir uma concentração de 0,2%, através da agitação com misturador Ultra Turrax (OKA, T 25D), a 12.000 rpm, durante 10 min. Esse material foi vertido sobre uma placa de Petri, deixado em capela com circulação de ar, à temperatura ambiente, durante 6 h, para evaporação da água e formação do filme translúcido que pode ser observado na Figura 20.



Figura 20. Filme de celulose produzido com a metodologia adotada.

3.3 MODIFICAÇÃO DA NANOCELULOSE COM CRISTAL LÍQUIDO

Em um balão de 50 mL foram adicionados 25 mL de solução aquosa de NaOH 33%, 10g da suspensão de celulose 2%, 0,04 g de TBAB (5% em relação à celulose) e 0,126g de 5-[4-(10-bromodeciloxi)fenil]-3-[4-(deciloxi)fenil]isoxazol) - CL-Br, visando uma proporção de 1 molécula de CL-Br para cada 6 grupos OH primários na cadeia da celulose. A reação foi mantida a 80 °C, durante 24h⁴⁵.

A seguir, o produto foi lavado com diclorometano destilado (PE = 40°C), utilizando um aparelho extrator de Soxhlet, durante 24 h, para retirar o CL-Br não reagido. Posteriormente, o material foi lavado duas vezes com água, de forma cuidadosa, para evitar o arraste do produto durante o processo. Cada etapa de lavagem durou em torno de 6 h. O material foi disperso em água, de modo a obter uma concentração de 2%. Essa suspensão foi utilizada na preparação de filmes utilizando o mesmo processo descrito para os filmes de celulose pura. O tempo necessário para a secagem desses filmes foi de 24 h.

O procedimento para a modificação da nanocelulose está ilustrado na Figura 21.



Figura 21. Etapas da reação de modificação da celulose com CL-Br.

A Figura 22 apresenta a reação esperada entre a nanocelulose e o cristal líquido CL-Br.

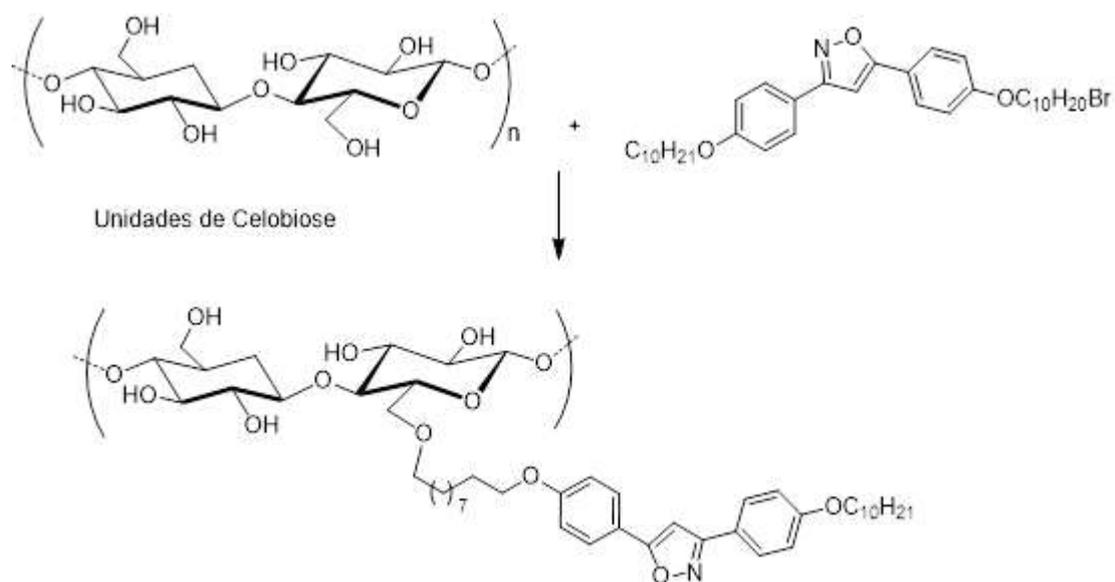


Figura 22. Reação esperada entre a celulose e o cristal líquido CL-Br.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os filmes de celulose pura foram submetidos a análises termogravimétricas (TGA) em um equipamento TA Instrument QA-50, utilizando porta-amostra de alumínio. As amostras foram aquecidas de 25 °C a 650 °C a diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20, 40 °C min⁻¹), em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar). A massa utilizada em cada experimento foi aproximadamente 11 mg. A análise cinética da termodegradação da celulose, bem como o estudo dos mecanismos de reação foram feitos utilizando os métodos FWO e de Criado, descritos a seguir.

3.4.1.1 Método de Flynn–Wall–Ozawa (FWO) ^{34,36}

A partir dos dados de TGA foram calculados os parâmetros cinéticos da degradação utilizando o Método de Flynn–Wall–Ozawa (FWO).

A equação fundamental utilizada em todos estudos cinéticos é geralmente descrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Onde da/dt expressa a taxa de conversão da reação que é uma função da constante de velocidade da reação (K) e de uma função que depende do mecanismo de reação $f(\alpha)$. O grau de conversão α é definido como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

sendo m_0 o peso inicial da amostra, m_t o peso da amostra em um instante (t) e m_f o peso final da amostra.

A constante de velocidade (K) pode ser obtida a partir da equação de Arrhenius:

$$K(T) = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (3)$$

onde E_a é a energia de ativação (J/mol.K), R é a constante dos gases (8,314 J/mol), A é uma constante pré-exponencial independente da temperatura, e T é a temperatura absoluta (K).

Utilizando uma análise termogravimétrica (TGA) não isotérmica em que se varia a temperatura em função do tempo a uma taxa constante, o grau de conversão da reação pode ser analisado como uma função da temperatura. Nesse caso, existe uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento em relação à razão de aquecimento (β).

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Substituindo as equações (2) e (4) na equação fundamental (equação 1), temos :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Essa equação é utilizada para calcular os parâmetros cinéticos que levam à energia de ativação a partir de dados obtidos por TGA.

O método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) pode ser utilizado para a determinação dos valores da energia de ativação (E_a) sem qualquer conhecimento dos mecanismos de reação através da equação:

$$\log \beta = \log \left[\frac{A \cdot E_a}{R} \right] - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

onde β é a taxa de aquecimento utilizada no equipamento de TGA, A é o fator pré-exponencial, $g(\alpha)$ é uma função de conversão, E_a é a energia de ativação e R é a constante dos gases, O método de teste é baseado em abordagens propostas por Doyle em uma faixa $20 < x < 60$ sendo $x = (E_a/RT)$. Para diferentes taxas de aquecimento β , em um determinado grau de conversão α , uma relação linear é observada plotando um gráfico $\log \beta$ vs. $1/T$. A energia de ativação é o coeficiente angular da reta²⁸⁻³⁰.

Neste trabalho, o método FWO foi utilizado em uma faixa de temperatura de 230 a 425 °C para a celulose, em atmosfera inerte, e nas faixas de 230-400 °C e 410-580 °C para a primeira e segunda etapas de degradação, respectivamente, em atmosfera oxidante.

3.4.1.2 Método de Criado

A determinação do mecanismo de degradação térmica pode ser realizada através do método proposto por Criado et al., que utiliza a função $Z(\alpha)$. Essa determinação se faz por meio de expressões algébricas que descrevem diferentes mecanismos de reações no estado sólido^{34,56-59}.

$$Z(\alpha) = \frac{(d\alpha/dt)}{\beta} \cdot \pi(x)T \quad (7)$$

Na Equação 7, $\pi(x)$ é uma função obtida por aproximação da integração da Equação 5 em relação à temperatura. Como a função $\pi(x)$ não pode ser resolvida de forma algébrica, Peterson propôs uma relação entre $\pi(x)$ e $P(x)$:

$$\pi(x) = xe^x \cdot P(x) \quad (8)$$

onde $x = E_a/RT$ e $P(x)$ pode ser aproximada através do uso de expressões rotacionais⁵⁹⁻⁶¹.

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (9)$$

Assim, para valores de $x > 20$ a expressão rotacional resulta em erros inferiores a $10^{-5} \%$ ⁶². Combinando as equações, $Z(\alpha)$ pode ser definido como:

$$Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (10)$$

Através desta Equação 10 é possível realizar a construção de curvas-mestras $Z(\alpha)$, utilizando os diferentes modelos teóricos mostrados na Tabela 1. Para representar os resultados experimentais é utilizada a Equação 11, para comparação com os mecanismos de degradação apresentados nos modelos teóricos.

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot P(x) \quad (11)$$

Tabela 1. Expressões algébricas para $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ frequentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido^{34,62,63}.

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A₂ Nucleação e crescimento [Eq. Avrami (1)]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A₃ Nucleação e crescimento [Eq. Avrami (2)]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A₄ Nucleação e crescimento [Eq. Avrami (3)]	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
R₁ Reação controlada na superfície Reação controlada de fronteira de fase (Movimento unidimensional)	A	1
R₂ Reação controlada na superfície Reação controlada de fronteira de fase (contração de área)	$[1-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R₃ Reação controlada na superfície Reação controlada de fronteira de fase (contração de volume)	$[1-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D₁ Difusão em uma dimensão	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D₂ Difusão em duas dimensões (Eq. Valens)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$-\ln(1-\alpha)^{-1}$
D₃ Difusão em três dimensões (Eq. Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
D₄ Difusão em três dimensões (Eq. GinstingBrounstein)	$[1-(2/3)\alpha]-1(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
F₁ Nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F₂ Nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F₃ Nucleação aleatória com três núcleos na partícula individual	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

3.4.2 Difração de Raio-X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas utilizando um Difrátômetro D-500 Siemens. As amostras foram varridas à temperatura ambiente, no modo reflexão, utilizando radiação incidente Cu K α com $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, incremento de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$, ângulo inicial $5,0^\circ$ e ângulo final 50° .

O difratograma foi deconvoluído usando perfis lorenzianos e gaussianos. Os coeficientes de correlação (R^2) foram mais próximos da unidade (0,993) para os perfis lorenzianos, por isso estes foram escolhidos^{37,64,65}.

Os espaçamentos d_1 , d_2 e d_3 foram calculados a partir de seus respectivos ângulos Θ de difração utilizando a lei de Bragg. A proporcionalidade entre as morfologias $I\alpha$ e $I\beta$ foi calculada utilizando a Equação 12, desenvolvida por Wada and Okano^{65,66}.

$$Z = 1693d_1 - 902d_2 - 549 \quad (12)$$

O gráfico onde é utilizado o valor de Z está representado na Figura 23.

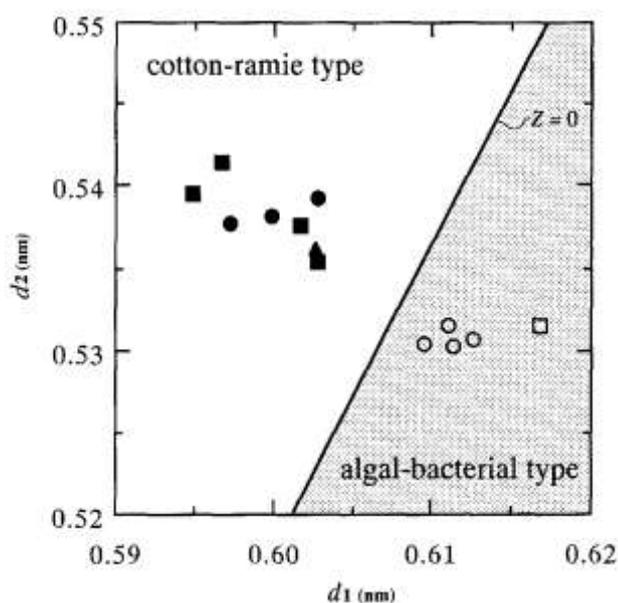


Figura 23. Representação dos valores de Z de algumas celuloses nativas. Círculos abertos = algas; quadrados abertos = celulose bacteriana; triângulos = Halocynthia; círculos cheios = algodão e rami; quadrados preenchidos = celulose da madeira⁶⁶.

3.4.5 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando o equipamento TA Instruments Q20, em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 50 mL.min⁻¹. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹, de 50 °C a 200 °C.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização morfológica da celulose foi feita usando um microscópio JEOL JEM 1200FxII operando a 80 kV. Gotas de uma suspensão aquosa diluída de celulose foram depositadas sobre uma grade revestida de carbono e o excesso de água foi evaporado. As amostras foram coradas com solução aquosa a 2% de acetato de uranila.

3.4.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento Bruker Alphacom, utilizando um acessório para análise por reflexão total atenuada (ATR), com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A resolução foi de 4 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Morfologia

Utilizando a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é possível caracterizar morfológicamente as nanofibras de celulose quanto ao seu tamanho, forma e grau de dispersão. Sabe-se da literatura^{67,68} que as nanofibras de celulose possuem diâmetro em escala nanométrica, porém comprimento em escala micrométrica. Para facilitar o contraste e a visualização dessas estruturas por MET normalmente se faz necessário o uso de substâncias para aumento do contraste. Neste caso foi utilizado o acetato de uranila como substância de tingimento.

Na Figura 24 podem ser observadas três imagens obtidas por MET da suspensão de celulose utilizada neste trabalho, após evaporação da água e tingimento. Nessa figura é possível observar: a) uma nanofibra isolada, com comprimento na escala micrométrica; b) um conjunto de nanofibras mostrando que, mesmo estando próximas entre si, as estruturas são independentes e não formam aglomerados; e c) algumas nanofibras que confirmam que seus diâmetros estão em escala muito inferior a 100 nm.

A análise dessas imagens permite concluir que as nanofibras de celulose utilizadas se apresentam adequadamente individualizadas, com o diâmetro e comprimento usuais, apresentando morfologia alongada, conforme esperado.

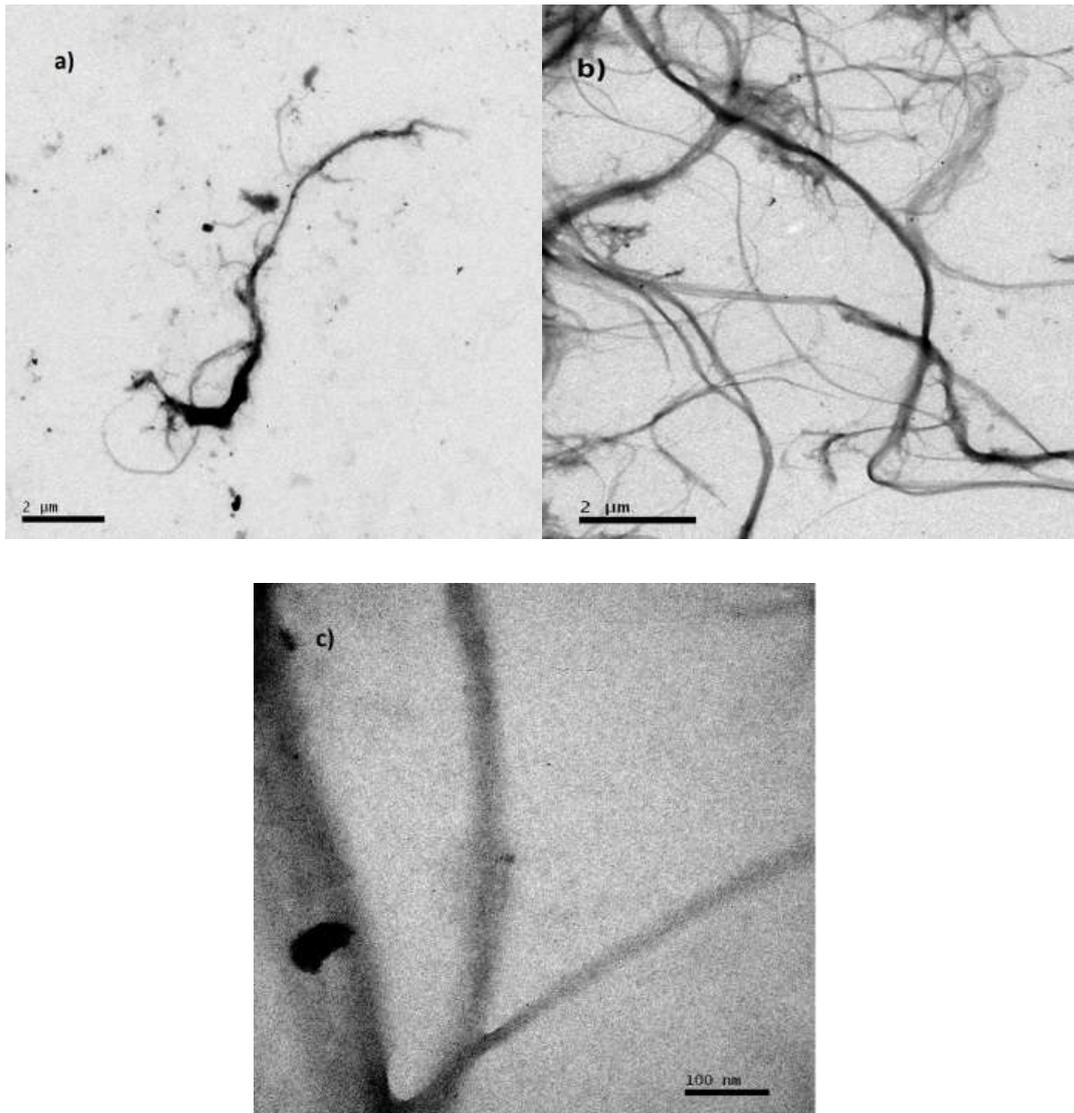


Figura 24. Imagens obtidas por MET das nanofibras de celulose presentes na suspensão aquosa, após secagem e tingimento, com diferentes ampliações.

4.1.2 Análise da cristalinidade por DRX

A Difração de Raios X é um método geralmente utilizado para determinação da estrutura cristalina dos materiais, permitindo avaliar seu grau de cristalinidade^{37,67}. Os grupos hidroxila presentes nas macromoléculas de celulose permitem o estabelecimento de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, que podem dar origem a vários arranjos cristalinos ordenados^{37,69}.

A Figura 25 mostra o difratograma de raios X do filme de celulose pura, juntamente com os picos obtidos após deconvolução dessa curva. Os planos cristalográficos foram atribuídos de acordo com os mais frequentemente encontrados na

celulose, sendo esperados dois ou mais picos de difração na faixa de ângulos de 10 a 20Θ ^{37,64-66,70}. A fim de examinar as intensidades das bandas de difração, estabelecer as áreas cristalinas e amorfas com maior exatidão, e calcular o parâmetro Z, os difratogramas foram deconvoluídos usando perfis lorentzianos. Os coeficientes de correlação (R^2) ficaram próximos da unidade ($R^2 = 0,993$).

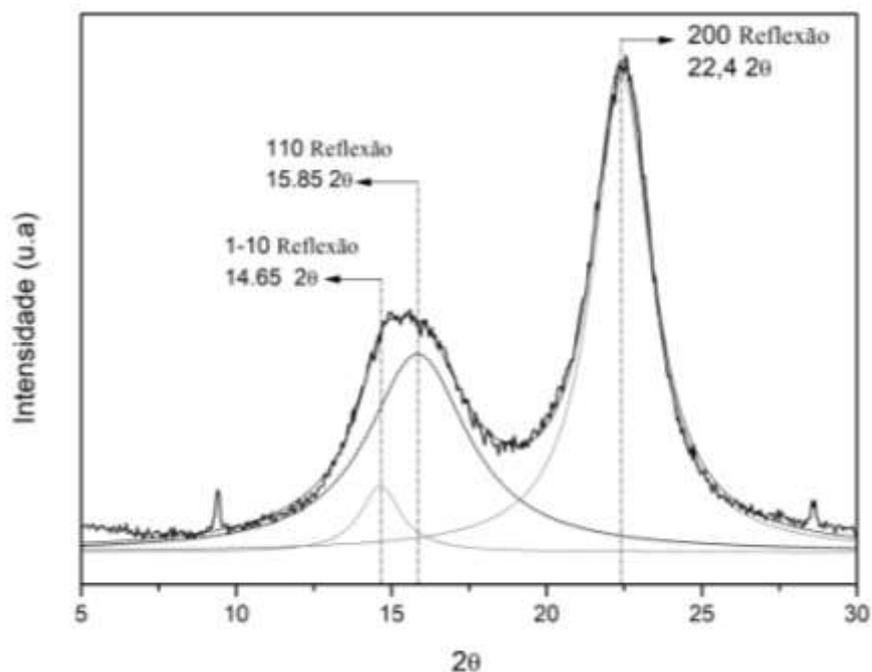


Figura 25. Difratogramas de raios-X da nanocelulose utilizada neste estudo, juntamente com as curvas de deconvolução e atribuição dos planos cristalográficos.

Como pode ser observado na Figura 25, após a deconvolução o difratograma mostra difrações nos ângulos $2\theta = 14,65^\circ$, $15,85^\circ$ e $22,40^\circ$ atribuídas aos planos cristalográficos $(1 \bar{1} 0)$, $(1 1 0)$ e $(2 0 0)$, respectivamente. Esse padrão cristalográfico é típico de celulose tipo I ^{66,67,69,71}, conforme esperado.

Na Figura 25 também podem ser observados picos de difração de baixa intensidade nos ângulos $2\theta = 9^\circ$ e 28° , atribuídos aos planos cristalográficos (002) e (004) da celulose I. Esses picos não são observados em todos os tipos de celulose, porém estão presentes em algumas estruturas da celulose tipo I ⁶⁷.

Sabe-se que a celulose tipo I pode conter cristais com duas estruturas distintas, denominados $I\alpha$ e $I\beta$. Essas estruturas são atribuídas a células unitárias triclinicas e monoclinicas, respectivamente ^{64,69}. A partir dos espaçamentos d (distâncias interplanares) da celulose, calculados usando o difratograma de raios-X, pode-se avaliar

a proporção entre celulose I α e I β presentes. Os valores das distâncias interplanares foram calculados utilizando a lei de Bragg e são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores das distâncias interplanares dos filmes de nanocelulose

	2 θ ($^{\circ}$)	Distância interplanar (nm)
d_1	14,65	0,605
d_2	15,85	0,559
d_3	22,40	0,397

Ao utilizar os espaçamentos d_1 e d_2 na Equação 12 (Materiais e Métodos) obtém-se um valor de Z negativo ($Z = -28,96$), indicando que a estrutura cristalina da nanocelulose usada neste estudo é predominantemente do tipo I β ^{65,66,72}. Os valores de ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos d para a celulose I α seriam significativamente diferentes, apresentando espaçamentos d_1 maiores e d_2 menores, com consequente valor de Z positivo^{37,64-66}. O espaçamento d_3 não entra na fórmula de Z para diferenciação da proporção de I α ou I β porque neste ângulo os índices de difração para a celulose I α ou I β têm o mesmo valor^{65,66}.

Esses dados suportam resultados da literatura que afirmam que a estrutura monoclinica I β é dominante em celulose de madeira. O valor negativo para Z mostra pouca ou nenhuma presença de celulose I α ^{37,64-66}.

4.1.3 Estudo da decomposição térmica da nanocelulose

4.1.3.1 Decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio

As curvas de perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) das nanofibrilas de celulose, em função da temperatura, obtidas em atmosfera de nitrogênio com 5, 10, 20 e 40 °C/min de taxas de aquecimento, estão mostradas na Figura 26.

A discussão a seguir será dada tomando como base a degradação da nanocelulose sob a taxa de aquecimento de 5 °C/min, que tem uma maior precisão nos eventos observados. O mesmo perfil de perda de massa que ocorre em três regiões distintas pode ser observado em todas as taxas de aquecimento (5, 10, 20, 40 °C/min).

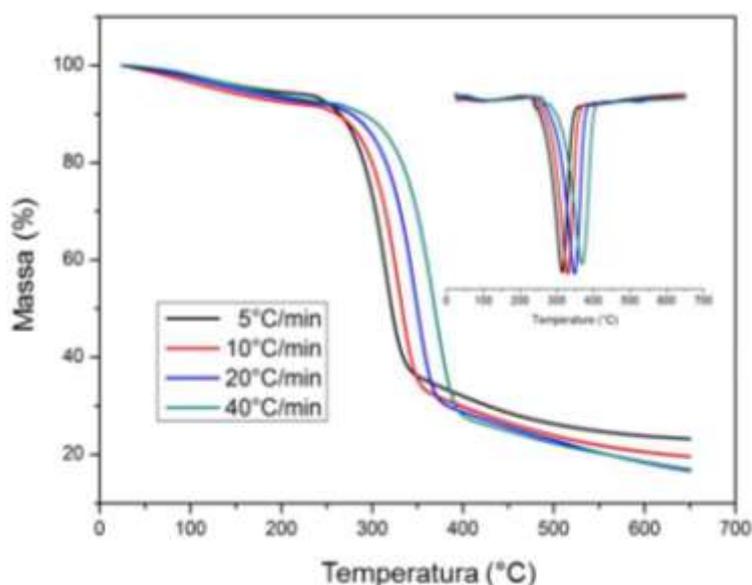


Figura 26. Curvas TG e DTG da nanocelulose, em atmosfera de nitrogênio.

A primeira região de perda de massa, determinada a 5 °C/min, ocorreu da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C e está relacionada à evaporação da água adsorvida, correspondendo a cerca de 6% da perda de massa^{35,70,73}.

Para a taxa de aquecimento de 5 °C/min, a principal etapa de degradação da celulose situa-se no intervalo de 220 °C até aproximadamente 340 °C com a taxa máxima de perda de massa observada na curva DTG a 315 °C. Nessa faixa de temperatura podem ocorrer dois mecanismos de degradação, de acordo com o que foi proposto por Kilzer e Broido^{40,41}: a) desidratação, entre 200 e 280 °C, com formação de desidrocelulose; e b) despolimerização em competição com desidratação, de 280 °C até 340 °C, formando principalmente levoglucosana e outros voláteis⁴¹. Em torno de

320 °C, a decomposição da desidrocelulose formada na etapa anterior torna-se dominante, produzindo voláteis (CO₂, H₂O e CO) e carvão.

Após a etapa principal de degradação, a partir de 340 °C, uma perda de massa lenta é encontrada, devido à pirólise da levoglucosana, produzindo água, carvão e voláteis de baixa massa molecular, como hidrocarbonetos, H₂, CO, CO₂⁴¹.

Em aproximadamente 250 °C é possível observar um pequeno ombro na curva, ao lado esquerdo do pico principal de degradação da celulose nas curvas de DTG (Figura 26). Esse ombro refere-se à degradação de uma pequena quantidade de hemicelulose presente, que geralmente degrada entre 200 e 260 °C, com taxa máxima de degradação em 245 °C^{35,70,73}. Essa degradação ocorre em menores temperaturas com relação à celulose devido à sua estrutura majoritariamente amorfa, contendo cadeias curtas e ramificadas que são facilmente hidrolisadas, enquanto que a celulose apresenta grandes regiões cristalinas que melhoram sua estabilidade térmica^{35,39,70,73}. Os resultados da TGA mostraram que a quantidade de hemicelulose era inferior a 3%.

Considerando as demais curvas de decomposição térmica, verificou-se que, com o aumento da taxa de aquecimento, as temperaturas de decomposição foram deslocadas para valores mais elevados. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor o tempo disponível para a difusão do calor, o que induz à quebra das ligações em temperaturas mais elevadas. Em outras palavras, para maiores taxas de aquecimento, as moléculas têm um menor tempo para vibrar como resposta ao aumento da temperatura e, portanto, sua degradação ocorre em temperaturas mais elevadas^{34,64}.

Por outro lado, a quantidade de massa residual diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento. Considerando o mecanismo proposto por Kilzer e Broido⁴⁰, espera-se que as taxas de aquecimento mais lentas favoreçam a desidratação, que é a primeira etapa, e que resulta em maior teor residual de carvão. Esta conclusão está de acordo com os resultados encontrados por Van De Velden e colaboradores³⁹, que afirmam que baixas temperaturas e altos tempos de residência promovem a formação de carvão. Ao contrário, altas taxas de aquecimento favorecem a despolimerização, produzindo mais voláteis e, conseqüentemente, menos carvão, resultando em uma massa residual menor^{40,74,75}.

Podem ocorrer reações secundárias na fase gasosa, relacionadas com a decomposição de levoglucosana, ou na fase sólida, através da condensação dos carvões intermediários em anéis policíclicos aromáticos mais condensados, ou mesmo por

interação entre ambas as fases, através da recombinação dos fragmentos produzidos e reações com H_2O e CO_2 ^{35,39,41}.

Estudo cinético da decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio

A Figura 27 mostra as curvas do grau de conversão (α) da reação de decomposição da celulose em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Essas curvas foram obtidas a partir das análises de TGA usando a Equação 2 (Materiais e Métodos).

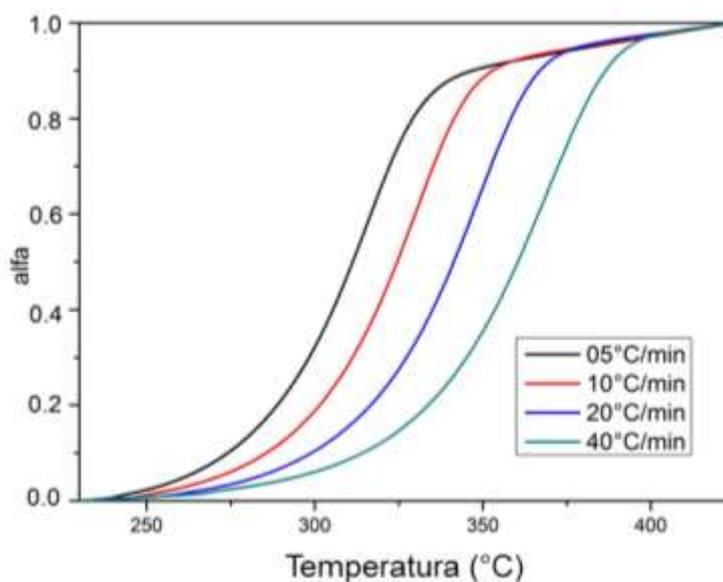


Figura 27. Curvas do grau de conversão para diferentes taxas de aquecimento, sob atmosfera de nitrogênio.

A partir da metodologia de FWO foram realizadas linearizações dos pontos obtidos ao se representar em um gráfico o logaritmo do grau de conversão em função do recíproco da temperatura para cada taxa de aquecimento, mostrado na Figura 28. Essas linearizações permitem determinar as energias de ativação das reações de degradação a partir do coeficiente angular da reta obtida. Foram determinadas as energias de ativação para o intervalo de graus de conversão 0,05-0,85. Os coeficientes de correlação encontrados ficaram próximos da unidade ($R \cong 1$) para todas as amostras.

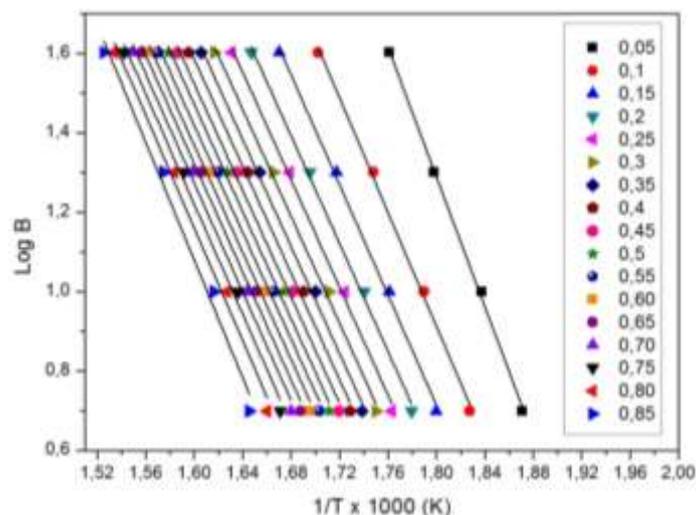


Figura 28. Degradação térmica da celulose, em nitrogênio. Logaritmo da taxa de aquecimento em função do recíproco da temperatura absoluta, de 0,05 a 0,85 de conversão.

A dependência da energia de ativação em função do grau de conversão, na degradação térmica da celulose em atmosfera de nitrogênio e, também, de oxigênio são mostradas na Figura 29. A degradação em atmosfera de oxigênio será discutida mais adiante. Considerando a degradação sob nitrogênio, a energia de ativação tem um valor da ordem de 150 kJ/mol para 5% de conversão, correspondente às quebras das ligações covalentes mais fracas no material, relacionadas com a desidratação^{39-41,75}. Essa energia de ativação cai ligeiramente para cerca de 120 kJ/mol em 20% de conversão. A partir de 20% de conversão, a energia de ativação aumenta de forma lenta e gradual, como resultado da quebra de ligações mais fortes presentes nas estruturas^{36,64,73,76}.

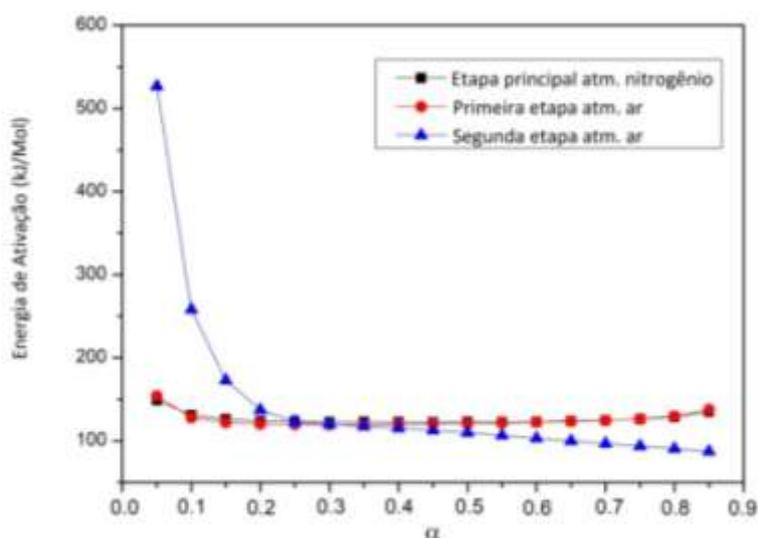


Figura 29. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão da reação de decomposição da celulose em atmosfera inerte e oxidante.

As energias de ativação determinadas pelo método FWO foram a base para a análise do mecanismo de degradação de acordo com o método Criado. Utilizando a Equação 11 (Materiais e Métodos) é plotada a curva $Z(\alpha)$ em função da conversão para a degradação térmica da celulose. Essa curva, obtida a partir dos dados experimentais, é comparada com curvas-mestre teóricas propostas na literatura, dando uma visão do mecanismo de reação provável da celulose sob atmosfera inerte. Essas curvas podem ser vistas na Figura 30^{34,36}.

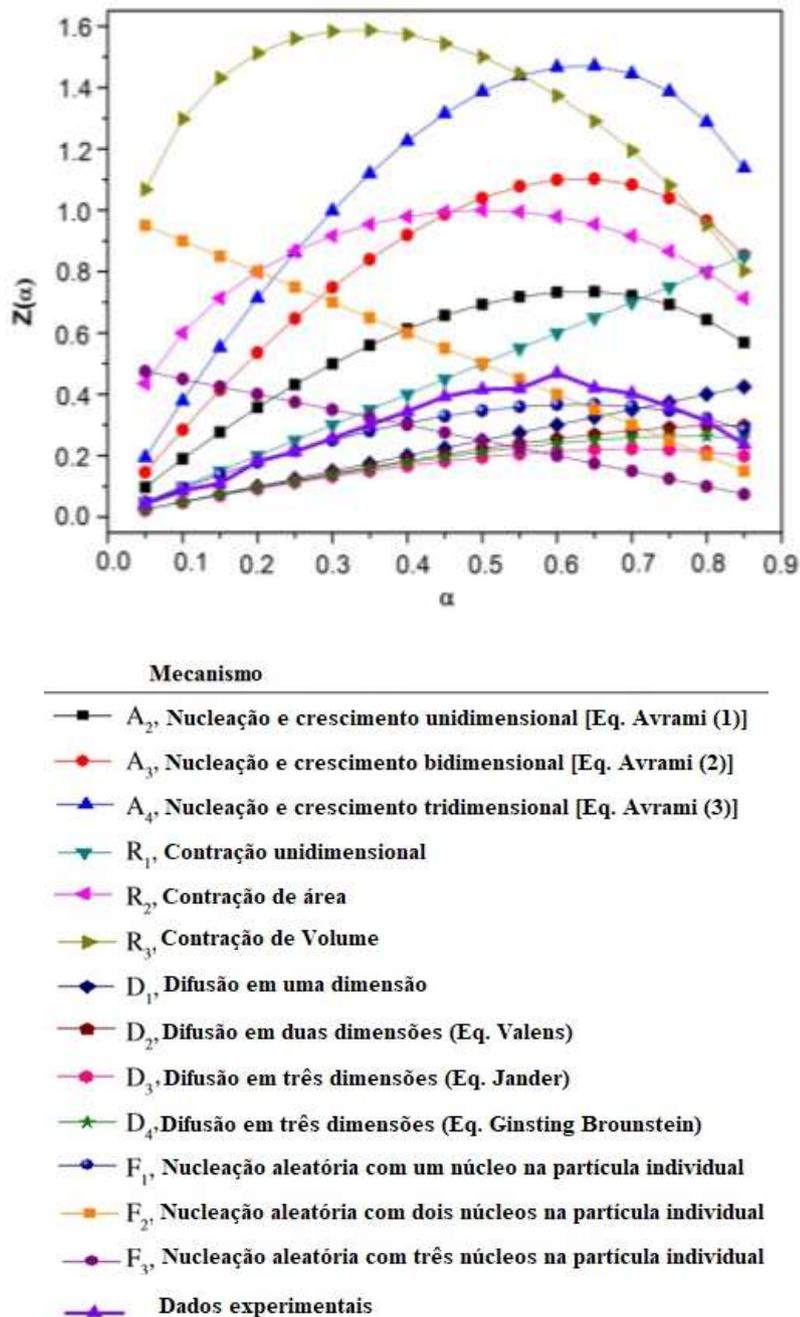


Figura 30. Degradação térmica dos filmes de celulose sob nitrogênio. Curvas-mestre e curva experimental obtida usando o método de Criado.

A curva experimental na faixa de conversão de 5% a 40% ficou sobreposta à curva Z(F1), que corresponde a um mecanismo de nucleação aleatória com um núcleo em cada partícula individual. Esse comportamento é consistente com um mecanismo que começa com a desidratação da celulose, em temperaturas abaixo de 280 °C, levando à formação de desidrocelulose^{34,36}. Nessa etapa, as moléculas de celulose eliminam água aleatoriamente, formando espécies mais estáveis.

De 40 a 75% de conversão, correspondente à faixa de temperatura de 280 a 340 °C, a curva experimental se desvia do modelo Z(F1), sugerindo uma tendência aos modelos de tipo Z(A_n), que representam mecanismos de nucleação e crescimento, ou até mesmo Z(F2) representando nucleação aleatória com dois núcleos em cada partícula individual. Esses mecanismos se devem a heterogeneidades no sistema, representadas por interfaces entre diferentes componentes já existentes ou recém-formados. Como visto, essa faixa de conversão reflete a competição entre desidratação da celulose e a despolimerização, formando desidrocelulose e levoglucosana^{34,36,40,64}.

Na última etapa de degradação térmica, acima de 75% de conversão (acima de 340 °C), o mecanismo volta a seguir o modelo Z (F1), relacionado a uma cinética de primeira ordem. Esta faixa de degradação está relacionada à decomposição da levoglucosana formada anteriormente.

4.1.3.2 Decomposição térmica em atmosfera oxidante (ar)

Em atmosfera oxidante, a faixa de perda de massa mais importante da celulose, até próximo a 400 °C, apresenta o mesmo perfil e ocorre na mesma faixa de temperatura que aquela analisada em atmosfera inerte, como pode ser observado nas curvas TG e DTG obtidas sob ar a diferentes taxas de aquecimento (Figura 31). No entanto, há um segundo processo de degradação que ocorre em temperaturas superiores a 400°C, que se deve à reação da massa residual composta principalmente por carbono com o oxigênio presente nesta atmosfera^{11,34,37,64}.

Novamente, as discussões a seguir serão feitas considerando as temperaturas apresentadas na taxa de aquecimento de 5°C/min. Assim como em atmosfera inerte, podemos propor que a primeira perda de massa em atmosfera oxidativa, até 200 °C, é devida à evaporação da água adsorvida. De 220 a 340°C, a degradação ocorre por reações de desidratação e despolimerização, formando desidrocelulose, levoglucosana, carvão e alguns voláteis. Os processos de degradação da nanocelulose em atmosfera

oxidante são semelhantes à degradação em atmosfera inerte até o final da etapa de degradação principal, tanto com relação às faixas de temperatura quanto de massa residual⁷⁷.

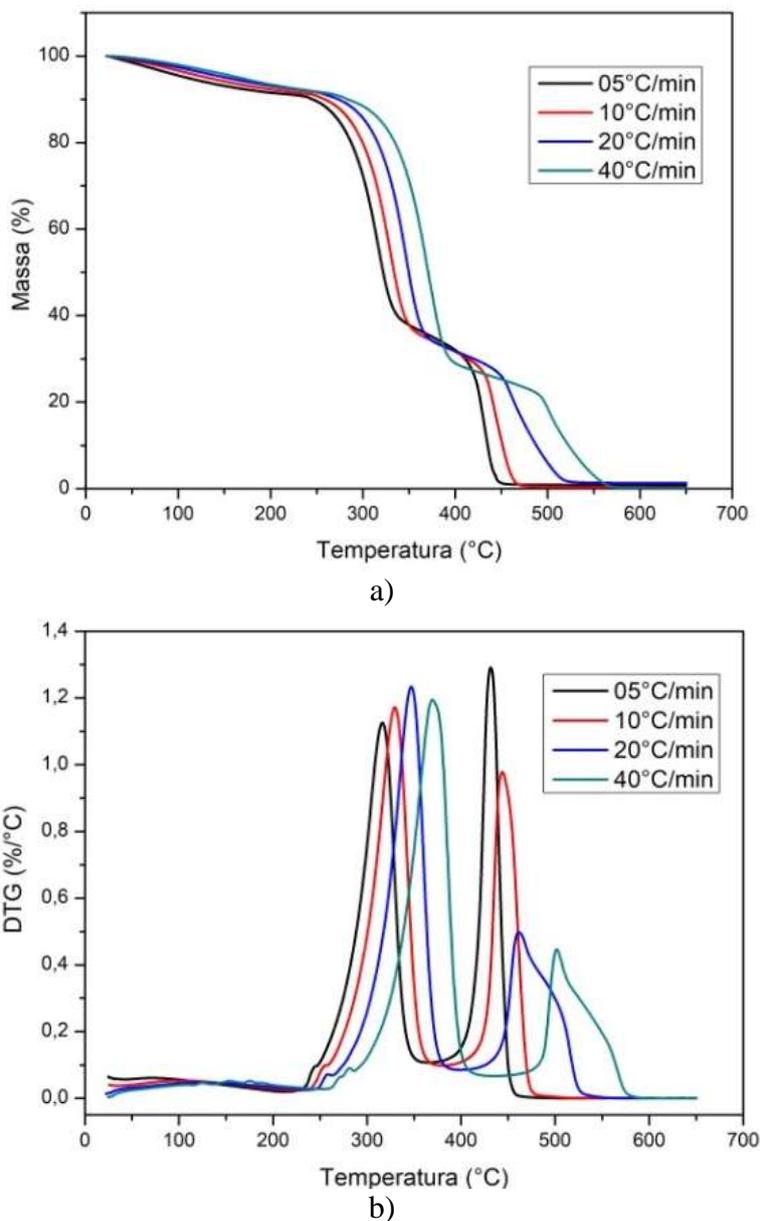


Figura 31. Curvas: a) TG e b) DTG da nanocelulose, em atmosfera oxidante.

A próxima etapa de perda de massa, acima de 340°C, para a taxa de aquecimento de 5°C/min, é considerada envolvendo o carvão residual e a atmosfera de oxigênio presente no meio. Observa-se que o comportamento muda com a taxa de aquecimento utilizada. Para as taxas de aquecimento mais baixas (5 e 10°C/min), a perda de massa ocorre em um pequeno intervalo de temperatura. Para 20 e 40°C/min de

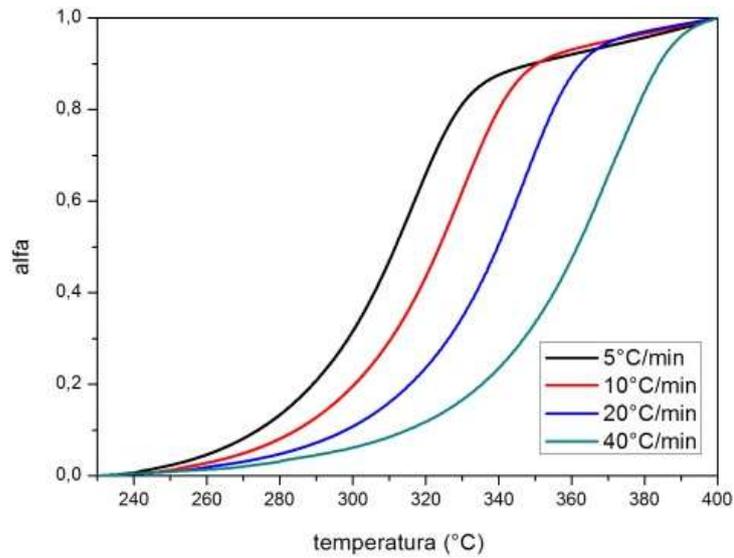
taxa de aquecimento, o intervalo de temperatura para esta etapa aumenta significativamente. Certamente, esse comportamento deriva do maior tempo disponível para a difusão de calor sob baixas taxas de aquecimento, o que permite que as moléculas se degradem a temperaturas mais baixas. No entanto, independentemente da taxa de aquecimento utilizada, todas as amostras apresentaram resíduo final praticamente igual a zero^{37,64}.

O estudo cinético da degradação oxidativa da NFC pode ajudar a compreender melhor esses mecanismos de reação.

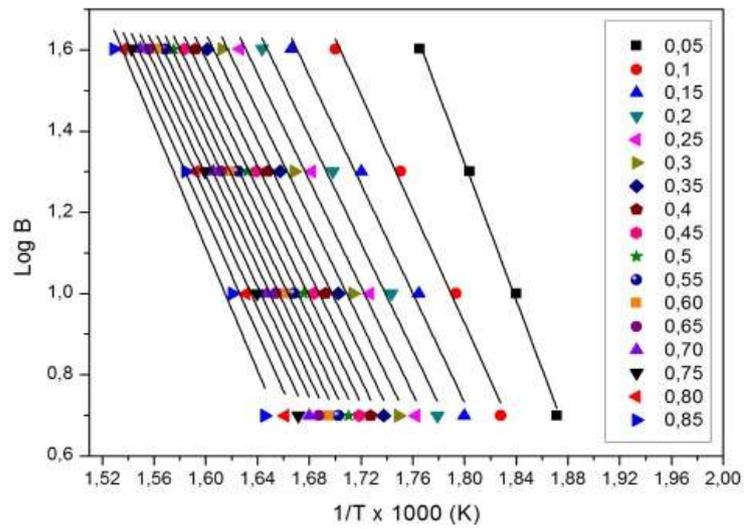
Estudo cinético da decomposição térmica em atmosfera oxidante (ar)

O estudo cinético da degradação térmica dos filmes de nanocelulose ao ar foi realizado considerando separadamente as duas etapas de degradação principais, denominadas Etapa 1 e Etapa 2.

As curvas do grau de conversão versus temperatura para a Etapa 1 (Figura 32a) são muito semelhantes às curvas plotadas para degradação sob nitrogênio. A aplicação do método FWO à determinação das energias de ativação para a Etapa 1 (Figura 32b) também mostrou resultados quase idênticos aos obtidos em condições inertes. Os resultados dos cálculos para a energia de ativação dessa etapa foram mostrados na Figura 29.



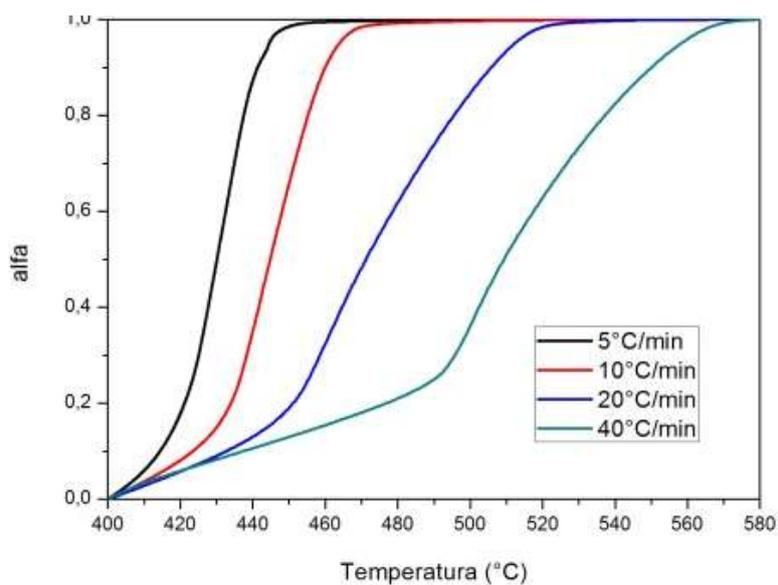
a)



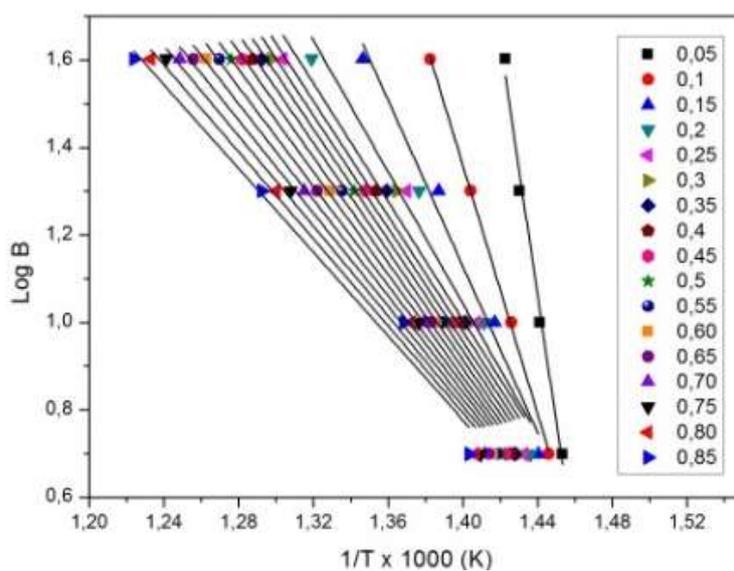
b)

Figura 32. Degradação térmica da nanocelulose em atmosfera oxidante, Etapa 1: a) Curvas de grau de conversão; b) Curvas de log da taxa de aquecimento em função de $1/T$.

Considerando a Etapa 2 de degradação da nanocelulose em atmosfera oxidante, foram plotadas as curvas de grau de conversão com a temperatura e de logaritmo da taxa de aquecimento em função de $1/T$, para determinação da energia de ativação. Essas curvas são mostradas nas Figuras 33a e 33b.



a)



b)

Figura 33. Degradação térmica da nanocelulose em atmosfera oxidante, Etapa 2: a) Curvas de grau de conversão em função de T; b) Curvas de log da taxa de aquecimento em função de 1/T.

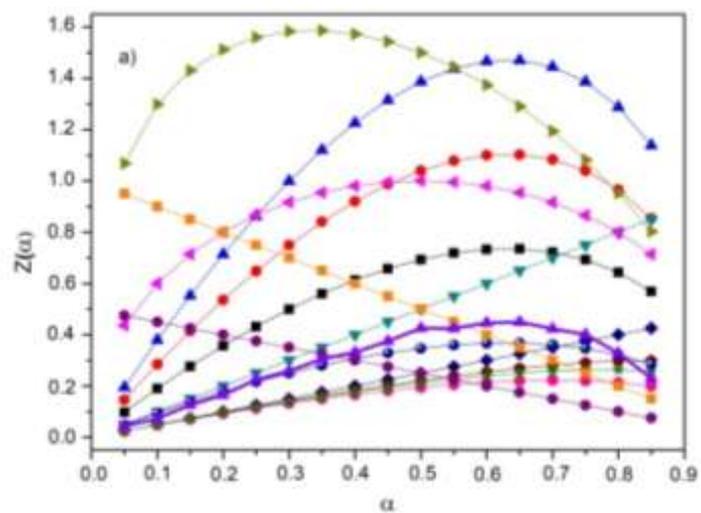
Observa-se uma diferença significativa no perfil das curvas de grau de conversão em função da temperatura comparando a Etapa 2 com a Etapa 1. O gráfico da energia de ativação *versus* conversão calculados para a Etapa 2, já mostrados na Figura 29, apresenta um valor bem elevado no início do processo - cerca de 530 kJ/mol a 5% de conversão. Essa grande quantidade de energia é necessária para quebrar as ligações carbono-carbono presentes na camada carbonosa do resíduo formado durante a Etapa 1, com maior teor de insaturações. De acordo com a literatura, a energia da ligação C = C é 598 kJ/mol, enquanto a energia da ligação C-C é de apenas 346 kJ/mol⁷⁸. Uma vez

iniciada a quebra das ligações que unem os átomos de carbono do resíduo da primeira etapa, facilita-se a degradação de moléculas pequenas presas sob essa camada. Até 20% de conversão na Etapa 2, a energia de ativação cai para cerca de 150 kJ/mol, mostrando que o processo de degradação se tornou mais fácil. Uma diminuição lenta e gradual da energia de ativação é então observada, até uma conversão de 85%.

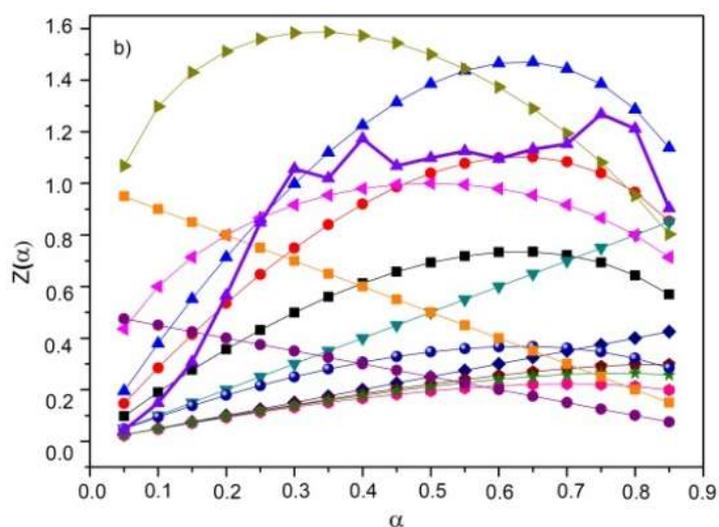
A aplicação do modelo Criado para as Etapas 1 e 2 de decomposição térmica em atmosfera oxidante produziu as curvas mostradas na Figura 34.

A curva de resposta obtida para a Etapa 1 (Figura 34a) é semelhante à obtida para a degradação em condições inertes (Figura 30). Assim, confirma a ocorrência da mesma rota de degradação.

Na Etapa 2 da decomposição térmica da nanocelulose sob atmosfera oxidante foi encontrado um comportamento distinto (Figura 34b), onde os dados de resposta da função $Z(\alpha)$ não seguiram nenhum dos modelos teóricos para reações de estado sólido. De fato, a curva experimental mostrou claramente não apenas uma reação específica, mas diversas reações concorrentes. A alta temperatura nesta etapa e a variedade de compostos presentes no resíduo carbonáceo permitem múltiplas vias de degradação. Uma tendência a um mecanismo do tipo An pode ser especulado após os 25% de conversão, com base em nucleação e crescimento aleatório, mas certamente o reconhecimento dessas vias precisa ser estudado com mais detalhes para ser completamente esclarecido.



a)



b)

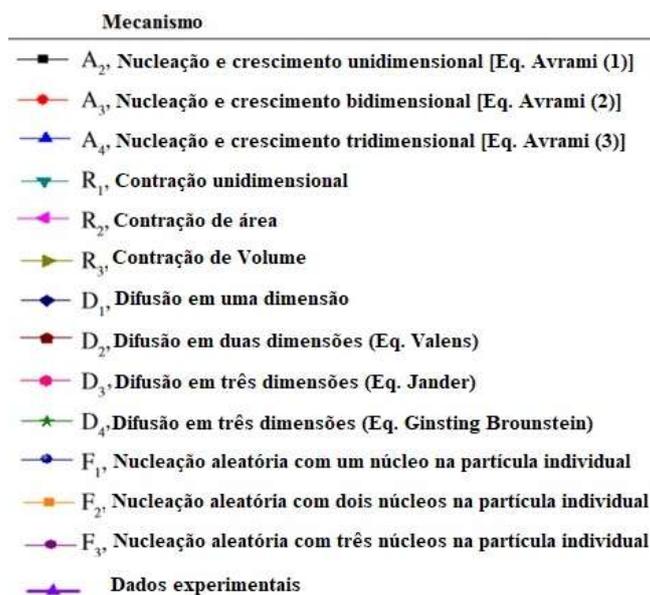


Figura 34. Degradação térmica dos filmes de celulose sob atmosfera oxidante. Curvas-mestre e experimentais obtidas usando o método de Criado: a) Etapa 1; b) Etapa 2.

4.2 MODIFICAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE COM O CRISTAL LÍQUIDO CL-BR

Como visto anteriormente, as moléculas de celulose possuem inúmeros grupos hidroxila reativos, capazes de serem modificados através de diferentes reações químicas, com vistas à obtenção de novas estruturas com propriedades diferenciadas.

Neste trabalho foi feita a modificação química com a molécula do cristal líquido CL-Br, conforme descrito na Parte Experimental (Esquema 1). Foram preparados filmes de nanofibras de celulose puras e nanofibras de celulose modificada com CL-Br e suas propriedades térmicas e ópticas foram avaliadas.

4.2.1 Caracterização estrutural por espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho tem sido usada como uma técnica simples para obter informações sobre a estrutura, constituintes e mudanças químicas em um material. Comparada com análises químicas convencionais, este método requer pequenas quantidades de amostra, demanda pouco tempo de análise, e não destrói a estrutura do material analisado. Neste trabalho, foi feita inicialmente a caracterização estrutural da celulose pura por FTIR e, posteriormente, da celulose modificada com cristal líquido, visando avaliar as mudanças ocorridas.

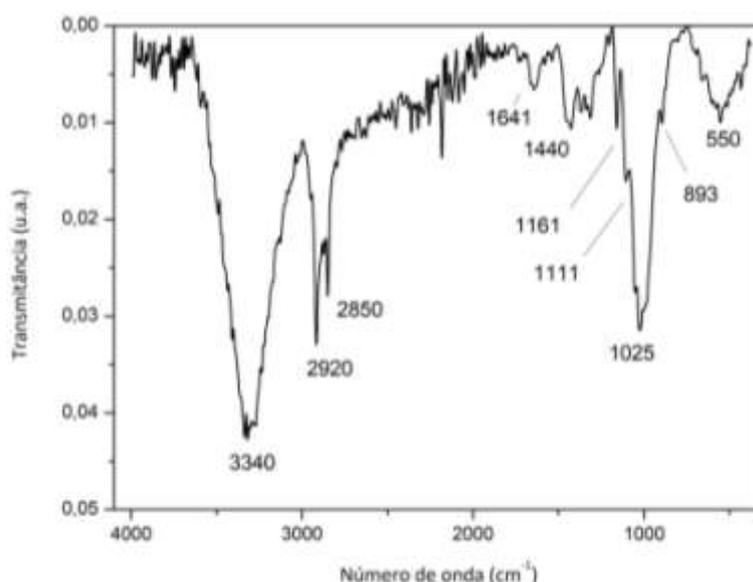


Figura 35. Espectro no infravermelho das nanofibras de celulose (FTIR/ATR).

O espectro de infravermelho da celulose pura, mostrado na Figura 35, apresenta as bandas típicas da celulose, conforme descrito a seguir: uma banda larga e intensa no intervalo entre 3650 e 3200 cm^{-1} , que se refere a diferentes vibrações de estiramento (*stretching*) de grupos OH e um conjunto de bandas com picos em 2920 e 2845 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos metila e metileno. A banda de baixa intensidade em 1645 cm^{-1} , tem sido referida à vibração de deformação angular de água adsorvida⁷⁹. As bandas de absorção em 1427 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} e 893 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações típicas da celulose I e a banda em 1025 cm^{-1} a estiramentos da ligação C-O⁸⁰.

A região entre 3600 a 3200 cm^{-1} oferece valiosas informações sobre as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares presentes na celulose, possuindo diferentes faixas de absorção de acordo com a forma cristalográfica presente. Os padrões de absorção dessas ligações podem ser melhor avaliados a partir da segunda derivada nesta faixa de absorção, aumentando a resolução aparente e ampliando pequenas diferenças no espectro⁸¹. O gráfico da segunda derivada da absorção das nanofibras de celulose no intervalo de 3600 a 2800 cm^{-1} está representado na Figura 36.

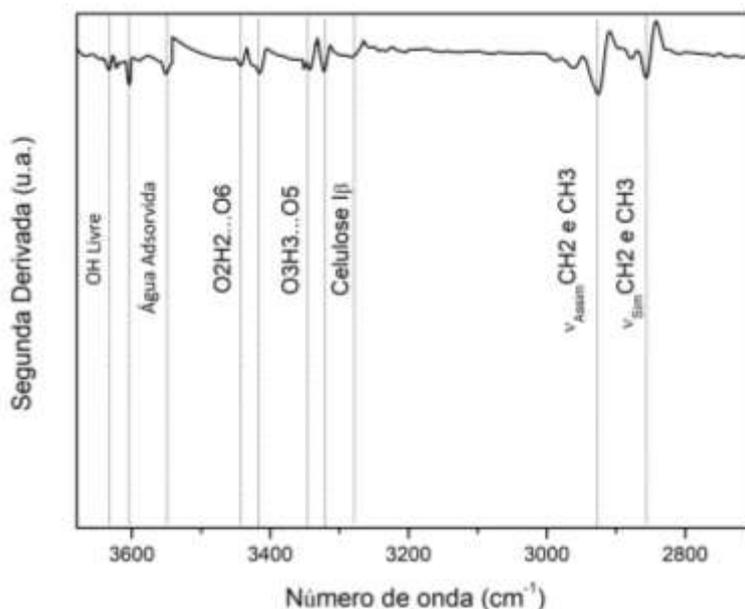


Figura 36. Segunda derivada das absorções das nanofibras de celulose.

De acordo com a literatura³⁶, a celulose I apresenta ligações de H intermoleculares e intramoleculares: o grupo OH no carbono secundário C3 forma uma ligação de H intramolecular com o átomo de oxigênio O5 do anel adjacente (ligação

O3H3O5) e o grupo OH ligado ao carbono secundário C2 forma outra ligação de H intramolecular com o átomo de oxigênio O6 do anel adjacente (ligação O2H2O6). Um grupo OH ligado ao carbono primário C6 forma uma ligação de H intermolecular com um átomo de oxigênio O3 de uma cadeia vizinha (ligação O6H6O3')⁵¹.

Na Tabela 3 são apresentadas as atribuições das principais bandas da celulose I, conforme descritas na literatura^{51,82}, no intervalo de 3600 a 2800 cm⁻¹, bem como as posições das mesmas encontradas na análise das nanofibras de celulose utilizadas no presente trabalho. A numeração dos átomos envolvidos em cada vibração pode ser verificada na Figura 3.

Tabela 3. Absorções de estiramento OH e CH na celulose tipo I.

Número de onda, cm⁻¹	Origem da absorção ^{51,82}	Absorções encontradas nas nanofibras de celulose
3645-3620	OH livres	3630 e 3605
3560	Água absorvida fracamente associada	3550
3455-3410	Ligações de H intramoleculares O2 - H2...O6	3442
3375-3340	Ligações de H intramoleculares O3 - H3...O5	3342
3310-3230	Ligações de H intermoleculares O6 - H6...O3 (Cel I β)	3320
~3220	Ligações de H intermoleculares O6 - H6...O3 (Cel I α)	-
2981-2850	Estiramentos simétricos e assimétricos CH	2920 e 2850

Verifica-se que nas nanofibras de celulose são encontradas duas bandas principais de OH livres, devidas aos diferentes grupos OH presentes na estrutura da celulose (OH ligados a C primários e secundários).

Após a modificação química da nanocelulose com o cristal líquido CL-Br e purificação do produto, foram observadas mudanças no espectro de infravermelho do

produto. A Figura 37 mostra os espectros do cristal líquido CL-Br, da nanocelulose pura e da nanocelulose modificada com o cristal líquido, para comparação.

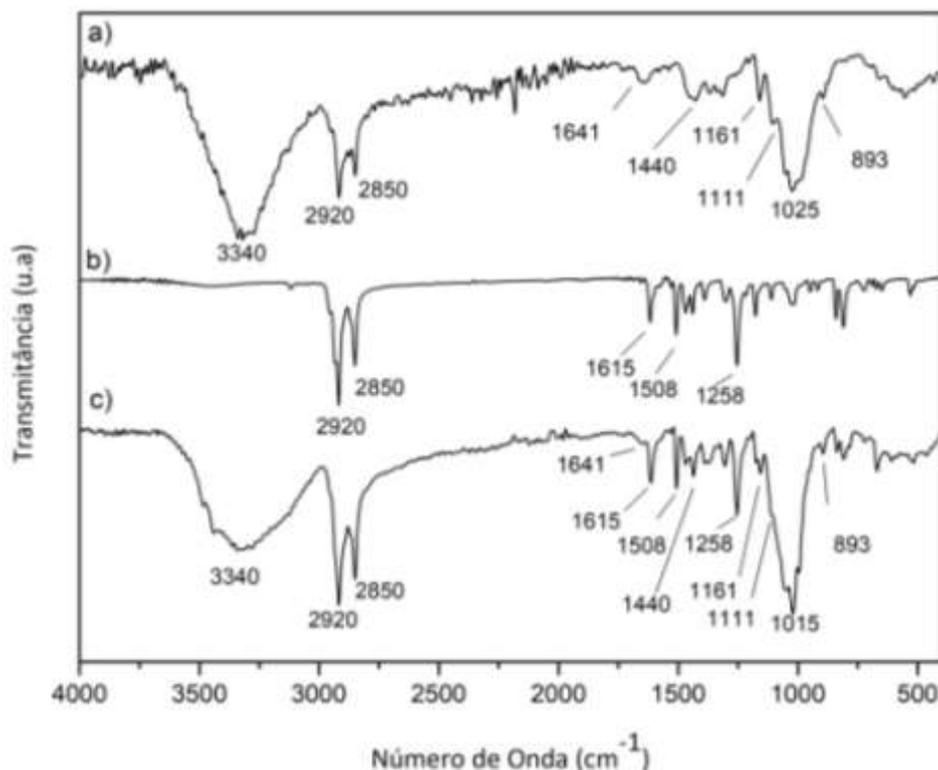


Figura 37. Espectros de infravermelho: a) celulose pura; b) cristal líquido CL-Br; c) celulose após modificação com CL-Br.

A análise dos espectros permitiu verificar que a celulose modificada apresenta todas as bandas típicas da celulose pura. Porém, na região de estiramento das ligações OH, no intervalo entre 3650 e 3200 cm^{-1} verificou-se uma diminuição na intensidade das bandas. Entre outros fatores como, por exemplo, o menor teor de água associada, a banda pode ter sido reduzida devido ao menor número de grupos OH presentes na celulose modificada, após o estabelecimento de ligações do tipo éter entre a celulose e o cristal líquido. Uma banda em 1615 cm^{-1} está presente nos espectros do CL-Br e, também, da celulose modificada. Essa banda pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=N do anel isoxazol do cristal líquido⁸³. Não houve alteração na região da impressão digital ($1300 - 900\text{ cm}^{-1}$), uma vez que as novas ligações éter formadas eram do mesmo tipo que as ligações existentes. A banda típica da ligação C – Br, esperada no cristal líquido entre 690 e 515 cm^{-1} , não foi claramente evidenciada⁸⁴. Uma banda pequena em 650 cm^{-1} no CL-Br poderia ser eventualmente atribuída a essa ligação.

Porém essa banda não está visível no espectro do CL-Br, apenas no espectro da celulose modificada.

A análise da região de absorção dos estiramentos dos grupos hidroxila foi feita a partir da segunda derivada do espectro de FTIR da nanocelulose modificada (Figura 38). A partir dessa figura é possível concluir que as absorções relacionadas com os estiramentos das hidroxilas típicas da celulose I β foram mantidas. Entretanto, a absorção relativa aos grupos OH livres tiveram uma grande redução, indicando que as moléculas do cristal líquido se ligaram preferencialmente a esses grupos livres, sem alterar a estrutura cristalina da nanocelulose.

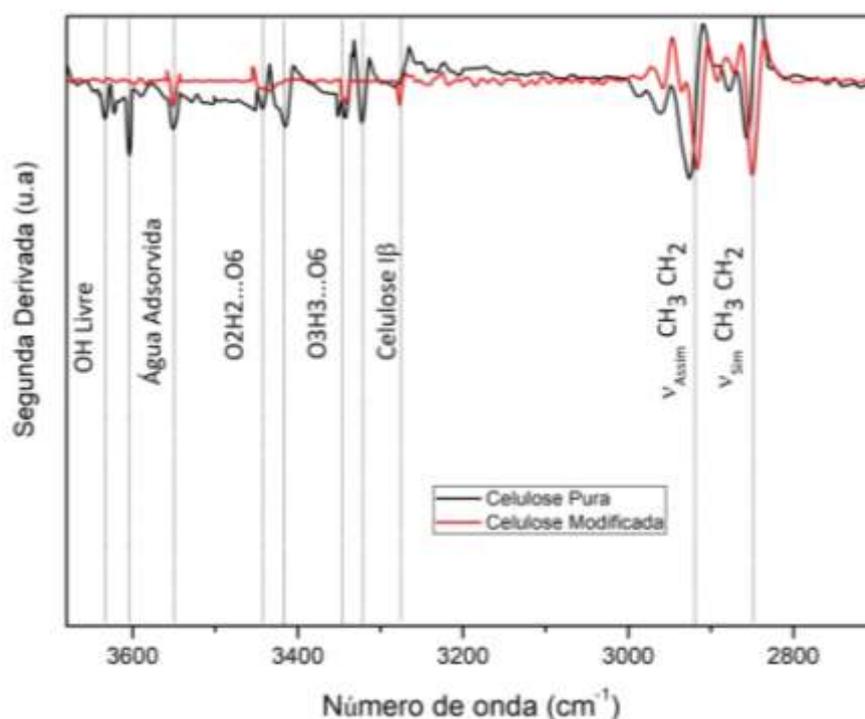


Figura 38. Segunda derivada das absorções das nanofibras de celulose modificadas com CL-Br.

4.2.2 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC mostram as absorções e/ou liberações de energia que ocorrem durante processos de aquecimento e resfriamento dos materiais. As análises foram feitas considerando a faixa de temperatura compreendida entre 50 e 200°C e refletem transições de fase, tais como transições de fases líquido-cristalinas, fusão e cristalização.

A curva de DSC do primeiro aquecimento de uma amostra de CL-Br descrita na literatura⁴⁵ apresenta dois eventos endotérmicos: a) uma transição de fase do estado

sólido para uma estrutura líquido-cristalina do tipo esmétrico A, em 85,8 °C; b) um pico endotérmico que caracteriza a transição da mesofase esmétrica A para um líquido isotrópico, em 141,4 °C. Quando o bromo da parte terminal do composto foi substituído por um átomo de hidrogênio, as respectivas transições de fase sólido para mesofase (sólido cristalino → SmA) e mesofase para isotrópico (SmA – isotrópico), ocorreram em temperaturas diferentes: 106,4°C e 155,6°C, respectivamente. Levando isso em consideração, é possível concluir que a modificação da celulose com o cristal líquido se deu de fato, uma vez que houve um perfil semelhante de deslocamento das temperaturas das transições na análise por DSC da celulose modificada, conforme discutido a seguir.

A Figura 39 mostra as curvas de primeiro aquecimento dos filmes de celulose pura e celulose modificada.

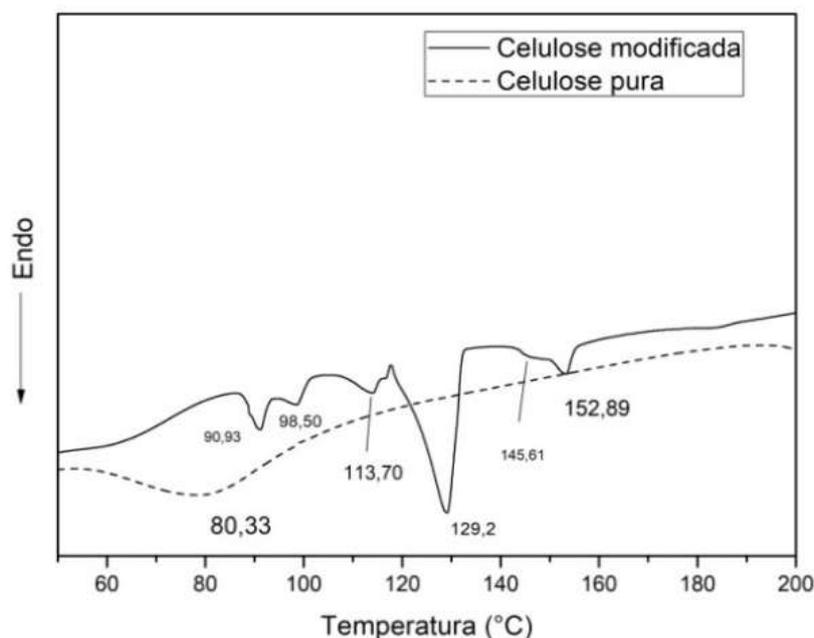


Figura 39. Termogramas de aquecimento (DSC, primeiro ciclo) dos filmes de celulose pura e de celulose modificada com cristal líquido.

O único evento térmico encontrado para a celulose pura encontra-se abaixo de 100°C. É um evento endotérmico atribuído à evaporação de água adsorvida. Com o aumento da temperatura ($T > 100^{\circ}\text{C}$) a celulose pura não apresentou outros eventos de liberação ou absorção de energia no intervalo considerado, o que é condizente com a literatura de que a celulose não funde até a temperatura de 200°C. Nessa temperatura se inicia sua degradação⁶⁷.

Na celulose modificada, o evento referente à evaporação de água é pouco perceptível e indica um aumento no caráter hidrofóbico da celulose após a reação com o CL-Br, considerando que os grupos OH livres foram consumidos na ligação com a molécula do mesógeno. Entretanto, a curva de fluxo de calor desse material apresenta novos picos endotérmicos em 90°C, 98°C e 113°C. Essas absorções são referentes a transições dentro do estado sólido (Cr1-Cr2-Cr3), pois estão em temperaturas menores do que o pico de maior energia, característico da transição do estado sólido cristalino para o estado de mesofase. As transições no estado sólido estão provavelmente relacionadas com mudanças conformacionais paramórficas na estrutura da celulose⁸⁵. Em 129 °C é encontrado o pico endotérmico de maior fluxo de calor, correspondente à formação da mesofase esmética C, que se mantém estável por cerca de 10 a 15 °C. Em 152 °C é encontrado o pico da transição de fase esmética C para o estado isotrópico. Como é possível observar na Figura 47, algumas regiões coloridas ainda persistem na celulose modificada, a 250 °C, as quais são derivadas de domínios de celulose que não incorporaram completamente o cristal líquido. Outras regiões apresentam-se pretas em decorrência da transição dos domínios de celulose modificada com cristal líquido para o estado isotrópico.

4.2.3 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

As imagens obtidas por microscopia óptica de luz polarizada do filme de celulose pura, do cristal líquido CL-Br e do filme de celulose após a modificação química são mostradas a seguir. A técnica foi utilizada para observar transições de fase nas amostras em função do aumento da temperatura.

As Figuras 40 a 42 mostram o filme de celulose pura, quando submetido ao aquecimento até 250 °C, resfriamento até 150 °C e novo aquecimento a 250 °C. É possível analisar a textura do material e seu comportamento sob aquecimento. Verifica-se que o filme apresenta uma textura homogênea indicando uma distribuição homogênea das fibras. Algumas regiões mais escuras visíveis na imagem refletem uma topografia irregular. Acredita-se que a presença dessas irregularidades implica na ausência parcial de transparência nos filmes obtidos.

O resfriamento do filme (Figura 41) e novo aquecimento (Figura 42) não alteraram sua textura no intervalo de tratamento térmico considerado. Porém, a coloração se tornou mais escurecida, indicando o início de um processo de degradação

térmica. Nenhum outro evento térmico pode ser observado em temperaturas inferiores a 250°C além desse início de degradação.



Figura 40. Imagens do filme de celulose pura, obtida por MOLP após primeiro aquecimento a 250 °C. Barra de escala: 200µm.

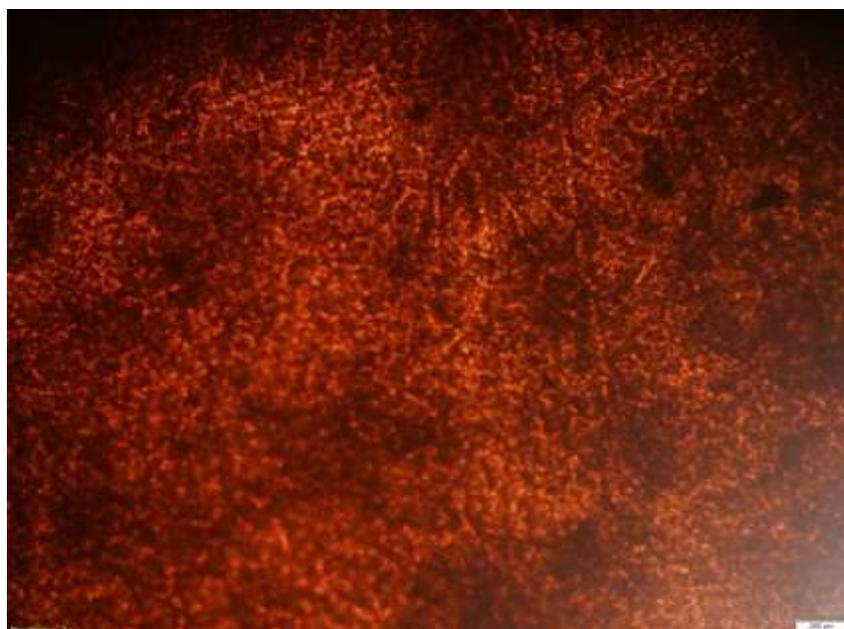


Figura 391. Imagem do filme de celulose pura, obtida por MOLP após aquecimento a 250°C e resfriamento a 150°C. Barra de escala: 200µm.



Figura 4240. Imagem do filme de celulose pura, obtida por MOLP após segundo aquecimento a 250 °C. Barra de escala: 200 μm .

A Figura 43 mostra a textura do cristal líquido CL-Br puro, em fase sólida, na temperatura de 25 °C. É possível observar que sua textura não é homogênea. Isso se deve à incompatibilidade entre os segmentos da molécula do CL, que apresenta longas cadeias alquila muito flexíveis e um núcleo aromático rígido⁸⁶. Pode-se observar uma grande diferença entre as texturas da celulose pura (Figura 40) e do Cl-Br puro (Figura 43) no estado sólido.



Figura 43. Imagem de uma amostra do cristal líquido CL-Br, obtida por MOLP a 25 °C⁴⁵.

O aquecimento da amostra de CL-Br provoca uma mudança de textura, como se pode observar na Figura 44.



Figura 44. Imagem de uma amostra do cristal líquido CL-Br, obtida por MOLP a 120°C⁴⁵.

Sob aquecimento, a amostra do cristal líquido apresentou uma transição da fase sólida para uma mesofase com textura focal cônica, característica de mesofase esmética A (SmA), em 85 °C, correspondente ao processo de fusão. A morfologia esmética A é formada em virtude da presença de um núcleo rígido e anisotrópico contendo nas extremidades duas cadeias alquila longas e flexíveis. Essa morfologia se manteve durante um intervalo de temperatura de 60 °C. Em 145 °C ocorreu a transição da mesofase SmA para um líquido isotrópico (I), num processo chamado de clareamento.

A celulose pura não apresentou nenhuma mudança de fase durante esses ciclos de aquecimento, como determinado pela análise de MOLP.

A imagem de MOLP do filme de celulose modificada, a 95 °C, é mostrada na Figura 45. Nessa temperatura observou-se uma textura de fase sólida diferente daquela encontrada no filme de celulose pura. O padrão de textura não homogêneo pode ser atribuído a uma modificação preferencial da celulose em regiões de mais fácil acesso (regiões amorfas).



Figura 45. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 95°C. Barra de escala: 10 μm .

O aquecimento do filme de celulose modificada mostrou um processo de amolecimento na faixa de 95-110°C e uma temperatura de fusão entre 120-140°C. Esse comportamento mostrou certa semelhança com o comportamento do cristal líquido CL-Br. Em 152-153 °C a amostra perdeu as cores características de mesofase e entrou na fase isotrópica. A Figura 46 mostra a textura do filme a 122 °C, onde uma fase líquido-cristalina esméctica é também encontrada. Entretanto, a análise dessa estrutura permitiu concluir que sua textura corresponde a uma fase esméctica do tipo C, caracterizada por uma coloração acinzentada⁸⁵ e por apresentar pontos e linhas de descontinuidade que caracterizam uma mesofase SmC. A textura original focal cônica não foi preservada, evidenciando assim a ligação química entre o cristal líquido e as nanofibras de celulose. Essas características indicam que a textura é devido a formação de novos domínios de cristal líquido entre o cristal líquido original e a celulose. Assim, a mesofase observada foi decorrência de uma nova fase constituída por celulose modificada com CL.



Figura 416. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 122°C. Barra de escala: 10 μm .

O prosseguimento do processo de aquecimento levou à formação de um filme mais fino e homogêneo, permitindo melhor visualização da textura esmética C em 136 °C (Figura 47) e, finalmente, à homogeneidade da textura, com um padrão isotrópico e escurecido, em 250 °C (Figura 48).



Figura 47. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 136°C. Barra de escala: 10 μm .



Figura 48. Imagem do filme de celulose modificada, obtida por MOLP a 250°C. Barra de escala: 10 μm .

De qualquer forma, as análises permitem concluir que a metodologia de modificação química utilizada foi eficiente para introduzir novas propriedades mesogênicas nas moléculas de celulose. Os filmes translúcidos obtidos apresentaram flexibilidade e uma nova mesofase líquido-cristalina em uma faixa de 15°C, que são características muito interessantes para utilização em painéis e *displays* em geral.

5. CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida neste trabalho para produção de filmes de nanocelulose transparentes e flexíveis mostrou-se simples e eficiente.

As análises da matéria-prima utilizada indicaram que as nanofibras de celulose apresentavam-se adequadamente individualizadas, com diâmetros e comprimentos usuais e composição e morfologia típicas de celulose tipo I β .

Através de análises termogravimétricas foi possível determinar os parâmetros cinéticos e interpretar com mais clareza os mecanismos de degradação térmica da nanocelulose, em atmosfera inerte e oxidante, utilizando as metodologias de FWO e Criado.

Verificou-se que, tanto em atmosfera inerte quanto oxidante, a cinética e o mecanismo de degradação são semelhantes para a nanocelulose, em temperaturas inferiores a 400 °C (dependendo da taxa de aquecimento). Determinou-se pequena variação da energia de ativação durante esse processo, com um mecanismo baseado inicialmente em nucleação aleatória (um núcleo em cada partícula), passando a competir com um mecanismo de degradação por nucleação e crescimento a partir de 40% de conversão. Acima dessa temperatura, a decomposição em atmosfera inerte segue um processo lento e gradual, que se refere à decomposição dos produtos formados, restando um resíduo sólido da ordem de 20%.

Em atmosfera oxidante, uma nova etapa de decomposição é iniciada a partir de 500 °C, envolvendo o oxigênio presente no meio, e consumindo todos os produtos formados na primeira etapa. A energia de ativação dessa etapa é alta até 20% de conversão, representando provavelmente reações de quebra de ligações C-C do resíduo carbonoso. O estudo do mecanismo de reação dessa etapa, utilizando o método de Criado, mostra a ocorrência de reações complexas concorrentes, onde os dados experimentais não coincidem com nenhum dos modelos de mecanismo usual de reações no estado sólido.

A reação da nanocelulose com um cristal líquido contendo um átomo de bromo reativo na terminação (CL-Br) foi confirmada através de análises dos espectros de

infravermelho. Verificou-se que a reação ocorreu principalmente nos grupos hidroxila livres da celulose.

As análises de DSC e MOLP confirmaram o aparecimento de uma nova mesofase no produto final. As imagens de microscopia óptica mostraram que a nanocelulose modificada apresentou uma morfologia de mesofase com textura esmética C enquanto que o cristal líquido puro apresentava textura esmética A.

Esses resultados confirmam a eficiência da reação de modificação química da nanocelulose com o cristal líquido CL-Br, produzindo nanopapéis translúcidos com comportamento mesogênico diferenciado para futuras aplicações.

6. REFERÊNCIAS

1. Giese, M., Blusch, L.K., Khan, M.K., MacLachlan, M.J.; Functional materials from cellulose-derived liquid-crystal templates. *Angew. Chem.* **2015**, *54(10)*, 2888.
2. Henrique, M.A.; Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, **2014**.
3. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. *Comprehensive cellulose chemistry: functionalisation of cellulose*. Wiley Online Library, **1998**.
4. Taipina, M.O., Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, **2012**.
5. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem.* **2005**, *44(22)*, 3358.
6. Mesquita, J.P.; Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, **2012**.
7. Souza, E.E.; Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, **2009**.
8. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J.; Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40(7)*, 3941.
9. Chin, K.M., Sung Ting, S., Ong, H.L., Omar, M.; Surface functionalized nanocellulose as a veritable inclusionary material in contemporary bioinspired applications: a review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018** *135(13)*, 46065.
10. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B.; *Química Orgânica*, LTC Ed., 7ª. Edição, **2012**.
11. Sjostrom, F.; *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Elsevier, **2013**.
12. Bornscheuer, U., Buchholz, K., Seibel, J.; Enzymatic degradation of (ligno) cellulose. *Angew. Chem.* **2014**, *53(41)*, 10876.

13. Missoum, K., Belgacem, M.N., Bras, J.; Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. *Materials* **2013**, *6*(5), 1745.
14. Lagerwall, J.P.F., Schütz, C., Salajkova, M., Noh, J.H., Park, J.H., Scalia, G., Bergström, L.; Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films, *Nature - NPG Asia Materials* **2014**. DOI: 10.1038/am.2013.69
15. Nikolov, S., Petrov, M., Lymperakis, L., Friák, M., Sachs, C., Fabritius, H., Raabe, D., Neugebauer, J.; Revealing the design principles of high-performance biological composites using ab initio and multiscale simulations: the example of lobster cuticle, *Adv. Mat.* **2010**, *22*, 519.
16. Peciulyte, A., Karlström, K., Larsson, P. T., Olsson, L.; Impact of the supramolecular structure of cellulose on the efficiency of enzymatic hydrolysis. *Biotechnology for biofuels* **2015**, *8*(1), 56.
17. Poletto, M.; Obtenção e caracterização de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2014**.
18. Sehaqui, H.; Nanofiber networks, aerogels and biocomposites based on nanofibrillated cellulose from wood. Tese de Doutorado. KTH Royal Institute of Technology, **2011**.
19. Stelte, W., Sanadi, A.R.; Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Ind. & Eng. Chem.Res.* **2009**, *48*(24), 11211.
20. Yano, H., Sasaki, S., Shams, M. I., Abe, K., & Date, T.; Wood Pulp-Based Optically Transparent Film: A Paradigm from Nanofibers to Nanostructured Fibers. *Adv. Opt. Mat.* **2014**, *2*(3), 231.
21. Bethke, K., Palantöken, S., Andrei, V., Roß, M., Raghuvanshi, V. S., Kettemann, F., Rademann, K.; Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors. *Adv. Funct. Mat.* **2018**, *28*(23), 1800409.
22. Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A.; Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromol.* **2008**, *10*(1), 162.

23. Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H.; Optically transparent nanofiber paper. *Adv.Mat.* **2009**, *21(6)*, 1595.
24. Purandare, S., Gomez, E.F., Steckl, A.J.; High brightness phosphorescent organic light emitting diodes on transparent and flexible cellulose films. *Nanotechnol.* **2014**, *25(9)*, 094012.
25. Fujisaki, Y., Koga, H., Nakajima, Y., Nakata, M., Tsuji, H., Yamamoto, T., Shimidzu, N.; Transparent nanopaper-based flexible organic thin-film transistor array. *Adv. Funct. Mat.* **2014**, *24(12)*, 1657.
26. Wang, L., Schütz, C., Salazar-Alvarez, G., Titirici, M. M.; Carbon aerogels from bacterial nanocellulose as anodes for lithium ion batteries. *RSC Advances* **2014**, *4(34)*, 17549..
27. Yan, C., Wang, J., Kang, W., Cui, M., Wang, X., Foo, C.Y., Lee, P.S.; Highly stretchable piezoresistive graphene–nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Adv. Mat.* **2014**. *26(13)*, 2022.
28. Kim, J.H., Mun, S., Ko, H.U., Yun, G.Y., Kim, J.; Disposable chemical sensors and biosensors made on cellulose paper. *Nanotechnol.* **2014**. *25(9)*, 092001.
29. Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., Tingaut, P.; Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chem. of Mat.* **2014**, *26(8)*, 2659.
30. Zhou, Y., Fuentes-Hernandez, C., Khan, T. M., Liu, J. C., Hsu, J., Shim, J. W., Kippelen, B.; Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. *Scient. Rep.* **2013**, *3*, 1536.
31. Almeida, P.L., Godinho, M.H., Cidade, M.T., Nunes, P., Marques, A., Martins, R., Fortunato, E., Figueirinhas, J.L.; Composite systems for flexible display applications from cellulose derivatives *Synth. Met.* **2002**, *127*, 111.
32. Zheng, G., Cui, Y., Karabulut, E., Wågberg, L., Zhu, H., Hu, L.; Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices. *MRS Bulletin* **2013** *38(4)*, 320.
33. Luo, Q., Li, Y., Ren, L., Xu, X., Lu, S.; Hyperbranched Liquid Crystals Modified with Sisal Cellulose Fibers for Reinforcement of Epoxy Composites. *Polymers* **2018**, *10(9)*, 1024.
34. Bianchi, O., Dal Castel, C., De Oliveira, R. V., Bertuoli, P., Hillig, E., Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria. *Polím. Cienc. Technol.* **2010**, *20*, 395.

35. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C.; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **2007**, *86(12-13)*, 1781.
36. Poletto, M., Zattera, A.J., Santana, R.M.C.; Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. *Biores. Technol.* **2012**, *126*, 7.
37. Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M., Santana, R.M. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Biores. Technol.* **2012**, *109*, 148.
38. Lichtenstein, K., Lavoine, N.; Toward a deeper understanding of the thermal degradation mechanism of nanocellulose. *Polym. Degrad. and Stab.* **2017**, *146*, 53.
39. Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R.; Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy* **2010**, *35(1)*, 232.
40. Kilzer, F. J., Broido, A. Speculations on the nature of cellulose pyrolysis. *Pyrodynamics* **1965**, *2*, 151.
41. Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., Tshabalala, M.A.; Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* **2013** *20(5)*, 2379.
42. Hsieh, M.C., Koga, H., Suganuma, K., Nogi, M.; Hazy Transparent cellulose nanopaper. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 41590.
43. Xue, J., Song, F., Yin, X. W., Wang, X.L., Wang, Y.Z.; Let it shine: a transparent and photoluminescent foldable nanocellulose/quantum dot paper. *ACS Appl. Mat. & Interf.* **2015**, *7(19)*, 10076.
44. Moreira, M.F.; Desenvolvimento e caracterização de um sistema laser de cristal líquido colestérico acoplado a fibra óptica. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, **2004**.
45. Sales, E.S.; Síntese e estudo do comportamento térmico de compostos anfílicos derivados do 3,5-difenilisoxazol. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2015**.
46. Tschierske, C.; Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly. *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 8828.
47. Conte, G.; Síntese regioseletiva de cristais líquidos quirais contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, **2005**.

48. Bechtold, I.H.; Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. *Rev. Bras. Ens. Fís.* **2005**, *27(3)*, 33.
49. Formariz, T.P., Urban, M.C.C., Silva Júnior, A.A., Gremião, M.P.D., Oliveira, A.G.; Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Rev. Bras. Cienc. Farmac.* **2005**, *41(3)*, 301.
50. Gabboun, N.H., Najib, N.M., Ibrahim, H.G., Assaf, S.; Release of salicylic acid, diclofenac acid and diclofenac acid salts from isotropic and anisotropic nonionic surfactant systems across rat skin. *Intern. J. of Pharm.* **2001**, *212(1)*, 73.
51. Tschierske, C. Theme issue: liquid crystals beyond display applications. Editorial. *J. Mat. Chem.* **2008**, *18*, 2869.
52. Yaroshchuk, O.V., Dolgov, L.O.; Electro-optics and structure of polymer dispersed liquid crystals doped with nanoparticles of inorganic materials. *Optical Mat.* **2007**, *29(8)*, 1097.
53. Giese, L. Síntese de novos cristais líquidos derivados de base de Schiff com núcleo isoxazolina/isoxazol. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2015**.
54. Lagerwall, J., Scalia, G., Haluska, M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Giesselmann, F.; Nanotube alignment using lyotropic liquid crystals. *Adv. Mat.*, **2007**, *19(3)*, 359.
55. Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H., MacKenzie, J.D.; Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science* **2001**, *293(5532)*, 1119.
56. Perez-Maqueda, L.A., Criado, J.M., Gotor, F.J., Malek, J.; Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106(12)*, 2862.
57. Criado, J., Pérez-Maqueda, L., Gotor, F., Málek, J., Koga, N. A unified theory for the kinetic analysis of solid state reactions under any thermal pathway. *J. Therm. Anal. and Calor.*, **2003**, *72(3)*, 901.
58. Perez-Maqueda, L.A., Criado, J.M., Sanchez-Jimenez, P.E.; Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110(45)*, 12456.

59. Paterson, W. L.; Computation of the exponential trap population integral of glow curve theory. *J. Comput. Phys.* **1971**, *7*(1), 187.
60. Pérez-Maqueda, L., Criado, J.; The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. *J. Therm. Anal. and Calor.* **2000**, *60*(3), 909.
61. Tiptipakorn, S., Damrongsakkul, S., Ando, S., Hemvichian, K., Rimdusit, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. *Polym. Degrad. and Stab.* **2007**, *92*(7), 1265.
62. Wang, H., Yang, J., Long, S., Wang, X., Yang, Z., Li, G.; Studies on the thermal degradation of poly (phenylene sulfide sulfone). *Polym. Degrad. and Stab.* **2004**, *83*(2), 229.
63. Chen, Y., Wang, Q.; Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder. *Polym. Degrad. and Stab.* **2007**, *92*(2), 280.
64. Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M., Zattera, A.J.; Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polym. Degrad. and Stab.* **2011**, *96*(4), 679.
65. Wada, M., Okano, T.; Localization of Ia and I β phases in algal cellulose revealed by acid treatments. *Cellulose* **2001**, *8*(3), 183.
66. Wada, M., Okano, T., Sugiyama, J. Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings. *J. Wood Sci.* **2001**, *47*(2), 124.
67. Miao, X., Lin, J., Tian, F., Li, X., Bian, F., Wang, J. Cellulose nanofibrils extracted from the byproduct of cotton plant. *Carbohydr. Polym.* **2016** *136*, 841.
68. Krishnamachari, P., Hashaikeh, R., Tiner, M.; Modified cellulose morphologies and its composites; *SEM and TEM Analysis*. *Micron*, **2011** *42*(8), 751-761.
69. Popescu, M.C., Popescu, C.M., Lisa, G., Sakata, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *J. Molec. Struct.* **2011** *988*(1-3), 65.
70. Poletto, M., Zattera, A.J., Santana, R.M.; Structural differences between wood species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*(S1), E337.
71. Newman, R. H. Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using ¹³C NMR signal strengths. *Solid state nuclear magnetic resonance*, **1999** *15*(1), 21.

72. Kim, S.S., Kim, J., Park, Y.H., Park, Y.K.; Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees. *Biores. Technol.*, **2010** 101(24), 9797.
73. Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., Zattera, A.J. Materials produced from plant biomass: Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Research* **2010** 13(3), 375.
74. Wongsiriamnuay, T., Tippayawong, N.; Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. *Biores. Technol.* **2010** 101(14), 5638.
75. Quiévy, N., Jacquet, N., Sclavons, M., Deroanne, C., Paquot, M., Devaux, J.; Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polym. Degrad. and Stab.* **2010**, 95(3), 306.
76. Capart, R., Khezami, L., Burnham, A.K.; Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta* **2004** 417(1), 79.
77. Kwon, E., Castaldi, M.J.; Investigation of Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) on waste tires and chemical analysis including light hydrocarbons, substituted aromatics, and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). NAWTEC15. *In Proceedings of the Annual North American Waste to Energy Conference, 15th, Miami, FL, United States.* **2007**, 183.
78. Chambers, C., Holliday, A.K. Modern inorganic chemistry. Butterworth & Co. Publishers, **1975**, p.160.
79. Rosa, S.M., Rehman, N., de Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B., Bica, C.I. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 87(2), 1131.
80. Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J.J., Saurina, J.; Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *Europ. Polym. J.* **2004**, 40(9), 2229.
81. Nelson, M.L., O'Connor, R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, 8(3), 1325.
82. Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, B.; Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrat. Spectrosc.* **2004**, 36(1), 23.

83. He, X.Z., Zhang, B.Y., Xiao, L.J., Wang, Y., Wu, H.Q. Synthesis and characterization of a series of smectic liquid crystalline elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97(2), 498.
84. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., Bryce, D.L. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, **2014**.
85. Tschierske, C.; Microsegregation: From Basic Concepts to Complexity in Liquid Crystal Self-Assembly, *Israel J. of Chem.* **2012**, 52(10), 935.
86. Sastry S.S., Sarada K. L., Mallika K., Kumar, L.T., Tiong, H.S.; Maximum Eigen Value Analysis Study to Detect Phase Transitions of Ferroelectric Liquid Crystals *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **2014** 3(6) 13556.
87. McKendry, P.; Energy production from biomass (Part 1): overview of biomass. *Biores. Technol.* **2018**, 10(9), 37.
88. Werbowyj, R.S.; Gray, D.G. Liquid crystalline structure in aqueous hydroxypropyl cellulose solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 34, 97.
89. Godinho, M.L., Almeida, P.L., Figueirinhas, J.L.; From cellulosic based liquid crystalline sheared solutions to 1D and 2D soft materials, *Materials* **2014** 7, 4601.
90. Geng, Y., Brogueira, P., Figueirinhas, J.L., Godinho, M.H., Almeida, P.L.; Light shutters from nanocrystalline cellulose rods in a nematic liquid crystal, *Liquid Crystals* **2013**, 40(6), 769.