

## Modificação superficial de nanocristais de celulose para aplicação em géis.

Victor Z. e Resende<sup>1\*</sup>, Liliane C. Battirola<sup>2</sup>, Maria do Carmo Gonçalves<sup>3</sup>.

1. Estudante de IC do Instituto de Química - UNICAMP; \*g118899@iqm.unicamp.br

2. Pesquisadora do Depto.de Físico-química, UNICAMP, Campinas/SP

3. Professora Dr.a do Depto.de Físico-química, UNICAMP, Campinas/SP

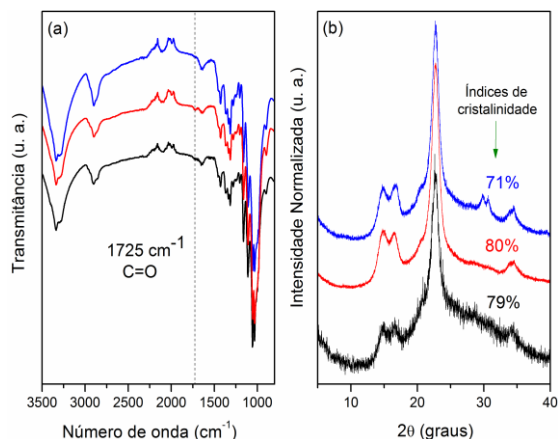
Palavras Chave: *Nanocristais de celulose, Oxidação, Base de Schiff.*

### Introdução

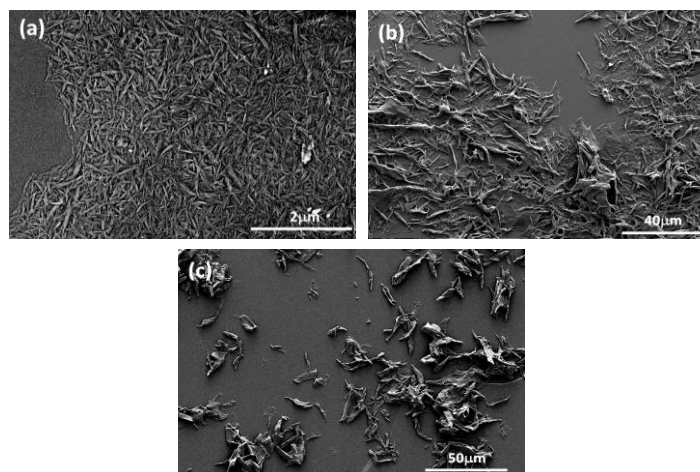
Nanocristais de celulose (NCC) têm se mostrado nanopartículas promissoras no desenvolvimento de novos materiais. A fácil obtenção por meio da hidrólise ácida de fibras vegetais e a possibilidade de modificação superficial dessas nanopartículas justificam seu interesse tecnológico. A presença de hidroxilas superficiais permite a formação de géis, filmes e redes de percolação estabilizadas por interações de hidrogênio, como também possibilita a modificação superficial por meio de reações químicas. Desta forma, o desafio principal deste trabalho é a preparação de NCC modificados superficialmente para a aplicação em géis.

### Resultados e Discussão

Para a preparação de NCC, fibras de algodão foram hidrolisadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (65%, 55 °C e 30 min). Após a hidrólise, ciclos de centrifugação (12.000 rpm, 15 min), diálise e liofilização foram realizados até a obtenção de NCC na forma de pó. A oxidação com NaIO<sub>4</sub> foi realizada em recipiente protegido da luz, no qual o agente oxidante (NaIO<sub>4</sub>) foi dissolvido na suspensão de NCC. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 24h a 38 °C. Ao final, etilenoglicol foi adicionado e deixado reagir por 1h com o agente oxidante remanescente e a mistura foi dialisada. Razões de 1,4:1,0; 1,0:1,0 e 0,6:1,0 de agente oxidante e NCC foram testadas. O material obtido nesta etapa foi denominado NCC-C=O. Para a modificação superficial com etilenodiamina (EDA), a suspensão de NCC-C=O com EDA teve pH ajustado entre 4-5. Após o ajuste, a reação prosseguiu por 4h sob agitação magnética a 45 °C, ao fim a suspensão foi dialisada. Este material, denominado NCC-NH<sub>2</sub>, tem como razões de NCC e EDA 1,0:1,0; 1,0:5,0 e 1,0:10,0. A Figura 1 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) e os difratogramas representativos dos NCC. A Figura 1(a) mostra bandas características da celulose em 3340 cm<sup>-1</sup> (νO-H), em 2893 cm<sup>-1</sup> (νC-H) e em 1107 e 1160 cm<sup>-1</sup> (νC-O-C). Após a etapa de oxidação é possível observar a presença da banda em 1725 cm<sup>-1</sup>, característica de carbonila (νC=O) presente em grupos aldeído. Após a modificação com EDA, o desaparecimento da banda relacionada à carbonila confirmou indiretamente a ocorrência da substituição deste grupo pelo grupo imina, para todas as razões NCC:EDA testadas. A Figura 1(b) apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) dos NCC confirmando que a estrutura cristalina da celulose (celulose I; 2θ = 16, 23 e 34°) foi mantida, pois não há alteração significativa nos índices de cristalinidade. A Figura 2(a) mostra que as condições de hidrólise foram suficientes para obtenção das estruturas tipo “agulha”, características dos NCC. As Figuras 2(b-c) mostram que as etapas de modificação superficial das nanopartículas leva à obtenção de aglomerados de NCC. Além disso, o padrão de agregação do NCC é diferente para cada tipo de modificação superficial: fibrilar para NCC-C=O e laminar para NCC-NH<sub>2</sub><sup>1</sup>.



**Figura 1.** FTIR (a) e DRX (b) dos NCC antes e após as reações de modificação superficial: NCC (—), NCC-C=O 1,0:1,0 (—), NCC-NH<sub>2</sub> 1,0:1,0 (—).



**Figura 2.** Micrografias eletrônicas de varredura dos NCC (a); NCC-C=O (b) e NCC-NH<sub>2</sub> (c).

### Conclusões

As reações de modificação superficial dos NCC foram realizadas e confirmadas por FTIR. Os dois tipos de modificação superficial não provocaram alteração significativa na cristalinidade dos NCC. Diferentes padrões de agregação, como consequência das características dos grupos funcionais presentes na superfície dos NCC, foram observados por microscopia eletrônica de varredura, para as duas reações de modificação testadas. As modificações superficiais realizadas mostraram-se úteis, pois permitem formar uma rede de ligações cruzadas entre os NCC, a qual pode levar a formação de géis baseados em NCC.

### Agradecimentos

PIBIC/CNPq, FAPESP e CAPES.

<sup>1</sup> Jin, L. et al. *Cellulose* **2015**, *22*, 2443-2456.