DANIELA VIEIRA

Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia Speciosa St. Hil*

Guaratinguetá - SP
2015

DANIELA VIEIRA

Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia Speciosa St. Hil*

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profª. Drª. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

Guaratinguetá
2015

V658o

Vieira, Daniela

Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de Chorisia Speciosa St. Hil / Daniela Vieira– Guaratinguetá, 2015.

60 f. : il.

Bibliografia: f. 54-60

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientadora: Profª Drª Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

1. FibrasI 2. Lignocelulose 3. Branqueamento 4. Hidrólise I. Título

CDU 677.2

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

Daniela Vieira

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Drª. Kelly C. C. C. Benini
Orientadora/UNESP-FEG

Profª. Drª. Maria Odila Hilário Cioffi
UNESP-FEG

Drº. Paulo Henrique Fernandes Pereira
UNESP-FEG

Dezembro de 2015

DADOS CURRICULARES

Daniela Vieira

NASCIMENTO	14.09.1989 – São Paulo / SP
FILIAÇÃO	Saturnino Justino Vieira Filho Renata Canella Vieira
2013/2014	Curso de Graduação Engenharia Industrial – Ecole des Mines de Saint-Etienne.
2010/2015	Curso de Graduação Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que sem Ele eu nunca poderia conquistar todos os meus sonhos. Que Ele continue indo à frente de todos os meus planos.

aos meus pais e irmãos, que sempre estiveram do meu lado em todas as situações, me apoiando e me ajudando sempre a crescer.

à minha segunda família "Rep. Tcheca", queridas e muito amadas irmãs que ganhei na faculdade para a vida toda.

aos meus amigos da turma MAT010 e todos os outros que conheci na faculdade, os quais foram essenciais para continuar sempre nessa caminhada.

ao meu namorado Guilherme que esteve presente todos esses anos como um amigo e companheiro para todas as horas possíveis.

aos mais que amigos, irmãos, da "Republica SNM" que sempre estiveram comigo nesse anos.

à minha orientadora, *Profª. Drª. Kelly C. C. C. Benini* que sempre me apoiou e me incentivou para não desistir das minhas fibras. Sem ela esse trabalho com toda a certeza não seria o mesmo.

ao corpo docente dessa universidade, em especial ao Professor Edson Botelho e a Professora Maria Odila, que foram essenciais para a minha formação profissional e pessoal.

e a todos os outros que de uma forma ou outra me auxiliaram, me apoiaram, e me ajudaram a conquistar o tão sonhado diploma de Engenheira de Materiais.

“Todo caminho da gente é resvaloso. Mas também, cair não prejudica demais - a gente levanta, a gente sobe, a gente volta! O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.”

Grande Sertão: Veredas – João Guimarães Rosa

VIEIRA, D. **Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia Speciosa St. Hil*.** 2015. 59 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

As fibras naturais vêm se destacando como um material de fonte renovável que pode substituir materiais provindos do petróleo e seus derivados. Nesse contexto, o Brasil torna-se o cenário perfeito devido à diversidade de fibras encontradas em seu território, tais como cana-de-açúcar, sisal, casca de arroz, algodão, coco, abacaxi, entre outras. As paineiras *(Chorisia Speciosa St. Hil)* são árvores tipicamente brasileiras, que produzem como fruto a paina. Esses frutos ainda são poucos estudados como fonte de material lignocelulósico por grupos de pesquisa. Esse projeto visou à obtenção e caracterização de nanofibras de celulose a partir das fibras provenientes da paina. A obtenção de nanocelulose foi feita através de uma sequência de processos químicos. Inicialmente, realizou-se pré-tratamentos para a retirada de ceras, lignina e hemicelulose. A primeira etapa do pré- tratamento foi realizado com solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% (m/v), por 1h em agitação constante a temperatura de 70°C. Através do tratamento alcalino foi possível eliminar grande parte da lignina, da hemicelulose, além de ceras e extrativos. Após o tratamento alcalino foi realizado um branqueamento, com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 4% (m/m) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 24% (m/m) na proporção 1:1, durante 2h com agitação constante a 50°C. O branqueamento removeu a lignina residual, obtendo ao fim uma celulose com cristalinidade por volta de 74%. Nanocelulose de fibras de paina branqueadas foram extraídas empregando-se diferentes condições de hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 50% (m/m). Após a hidrólise ácida, as suspensões foram centrifugadas por 30 min, e dializadas em água para remoção do excesso de ácido até atingir pH neutro (6-7). Em seguida as suspensões foram ultrasonificadas em um ultrassom a 20 kHz durante 1h em banho de gelo. As fibras *in natura*, alcalinizadas e branqueadas assim como as nanopartículas de celulose foram caracterizadas pelas técnicas de, termogravimetria (TGA/DTG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de verificar o efeito dos pré-tratamentos químicos e das condições de hidrólise ácida nas propriedades das fibras de paina e nanofibras de celulose. As fibras hidrolisadas durante 30 minutos a uma temperatura de 35°C apresentaram a maior cristalinidade (~92%) e a maior razão de aspecto (~20), características essas fundamentais em nanofibras de celulose.

PALAVRAS-CHAVE: fibras painas. Nanocelulose. Branqueamento. Hidrólise ácida.

VIEIRA, D. **Obtaining and characterization of nanocelulose from *Chorisia speciosa St. Hil* fibers.** 2015. 59 f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Natural fibers have been highlighted as a renewable material that can replace materials from oil and its derivatives. In this context, Brazil becomes the perfect setting because of the diversity of fibers found in its territory, such as sugarcane, sisal, rice, cotton, coconut, pineapple, among others. The *paineiras* (*Chorisia speciosa St. Hil*) are typically Brazilian trees, which produce *paina* as fruit. These fruits are still little studied as a source of lignocellulose by research groups. This project aimed obtaining and characterization of cellulose nanofibers from the fibers from the paina fibers. Obtaining nanocellulose is practically made through simplified chemical processes. First, was performed out pre-treatments to removal of waxes, lignin and hemicellulose. The first stage of pre-treatment was carried out by alkaline aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) at 5wt%, where the fibers were under constant agitation for 1h at 70°C. Through alkali treatment it was possible to remove most of the lignin, hemicellulose, waxes and extractives. After the alkaline treatment was done bleaching with an aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) to 4wt% and hydrogen peroxide (H_2O_2) to 24wt% 1:1 during 2h with constant stirring to 50 °C. Through bleaching was possibe to remove residual lignin, and got cellulose with 72% of crystallinity. Nanocellulose of paina fibers was extracted using different conditions of acid hydrolysis with sulfuric acid (H_2SO_4) to 50wt%. After acid hydrolysis, the suspensions were centrifuged during 30 min and dialyzed in water to remove excess acid until neutral pH (6-7). Then the suspensions were passed by ultrasonification in an ultrasound 20 kHz during 1h in an ice bath. Untreated, alkalinized and bleached fibers as well as cellulose nanoparticles were characterized by the techniques of thermogravimetry (TGA/DTG), X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (SEM) in order to verify the effect of chemical pre-treatments and conditions of acid hydrolysis on the properties of paina fibers and cellulose nanofibers. The fibers hydrolysed during 30 minutes at 35°C showed the best results, 92% of crystallinity, and a high aspect ratio, about of 20. These are fundamentals characteristic to nanocellulose fibers.

KEY WORDS: Paina fibers. Nanocellulose. Bleaching. Acid hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das fibras vegetais 16
Figura 2 - Estrutura molecular da celobiose, unidade repetitiva da celulose 17
Figura 3 - Esquema da estrutura de uma fibra vegetal 18
Figura 4 - Nanocristais de celulose resultantes do processo de obtenção via hidrólise ácida a partir do línter de algodão 20
Figura 5 - Foto de paineira com paina. À direita, no alto, detalhe de sementes envoltas em flocos de paina. 21
Figura 6 - Fluxograma da metodologia proposta para a execução do projeto 27
Figura 7 - Fruto da paineira: (a) fruto imaturo e (b) fruto maduro após sete dias em estufa a 30°. 28
Figura 8 - Fibras de paina nas condições (a) *in natura*, (b) tratadas com solução alcalina, (c) apos 1° branqueamento (B1) e (d) apos 2° branqueamento (B2). 33
Figura 9 - Soluções hidrolisadas. (A) Suspensão 1, (B) Suspensão 2 e (C) Suspensão 3. 34
Figura 10 - Curvas TGA das fibras de paina *in natura*, tratadas e branqueadas 36
Figura 11 - Curvas DTG fibras *in natura*, tratadas e branqueadas 36
Figura 12 - Curvas TGA das suspensões de nanocelulose 39
Figura 13 - Curvas DTG das suspensões de nanocelulose 40
Figura 14 -Curva DRX fibras in natura, tratadas e branqueadas. 42
Figura 15 - Curva DRX para nanocelulose 44
Figura 16 - Fibras de paina *in natura* nas seguintes ampliações: (a) 50 x e (b) 500 x. 46
Figura 17 - Fibras de paina após tratamento alcalino nas seguintes ampliações: (a) 50 x e (b) 500 x. 47
Figura 18 - - Fibras de paina branqueadas (a) B1 (50x), (b) B1 (500 x), (c) B2 (500x) e (d) B2 (2000x). 48
Figura 19 - Nanofibras de celulose, Suspensão 1, ampliadas 40.000 x. 49
Figura 20 - Nano fibras de celulose, Suspensão 2, ampliadas 40.000 x 50
Figura 21 - Nano fibras de celulose, Suspensão 3, ampliadas 40.000 x 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (%) de diferentes fibras vegetais (ANNUNCIADO, 2005; KOMURAIAH et al., 2014) 22
Tabela 2 - Condições da Hidrólise ácida 29
Tabela 3 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as fibras de paina. 38
Tabela 4 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as suspensões de nanocelulose ... 41
Tabela 5 - Índice de cristalinidade das fibras de paina 43
Tabela 6 - Índice de cristalinidade das soluções de nanocelulose 45
Tabela 7 - Análise comparativa dos resultados obtidos 52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11
2. OBJETIVOS 13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
3.1 MATERIAIS RENOVÁVEIS 14
3.2 FIBRAS NATURAIS 15
3.3 NANOCELULOSE 18
3.4 FIBRAS DE PAINA 20
3.5 PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS 22
3.6 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE 24
4 MATERIAIS 26
4.1 FIBRAS 26
4.2 REAGENTES 26
4.3 MEMBRANAS DE DIÁLISE 26
5 MÉTODOS 27
5.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DA FIBRA DE PAINA 27
5.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DE PAINA 28
5.3 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE 29
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DA NANOCELULOSE 29
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES 32
6.1 OBTENÇÃO DA CELULOSE 32
6.2 OBTENÇÃO DA CELULOSE EM ESCALA NANOMÉTRICA 33
6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DA NANOCELULOSE 35
6.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA-DTG) 35
6.3.2 Difratometria de Raios X (DRX) das fibras e da nanocelulose 42
6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de paina e da nanocelulose 45
6.3.4 Análise geral dos resultados 51
7 CONCLUSÃO 53
REFERÊNCIAS 54

1. Introdução

A comunidade científica e industrial busca cada vez mais utilizar materiais sustentáveis como alternativa dos materiais tradicionais, devido a isso, existe um grande foco na possibilidade de aplicações de fibras naturais em diferentes setores industriais. Com o objetivo de reduzir o impacto ambiental e aproveitar o potencial agrícola brasileiro, o uso dessas fibras se amplia desde a indústria têxtil até como reforços de matrizes poliméricas, em escala micro e nanométrica.

No contexto brasileiro, podem ser citadas diversas fibras que estão em evidência como uma nova solução no cenário de sustentabilidade, tais como fibras de cana-de-açúcar, arroz, algodão, sisal, coco, abacaxi, entre outras. Muitos estudos já identificaram uma gama de vantagens das fibras naturais, podendo destacar como os principais benefícios, a baixa densidade, o baixo custo, a biodegradabilidade e a baixa abrasividade.

Essas fibras são basicamente lignocelulósicas, ou seja, são formadas por celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos em menores quantidades. São consideradas um compósito à medida que o reforço são as fibrilas de celulose e a matriz é formada pela lignina e hemicelulose. A hemicelulose e a lignina são consideradas as partes amorfas das fibras naturais, enquanto que a celulose é semicristalina.

Recentes pesquisas demonstram que a celulose obtida em frações nanométricas possui inúmeras vantagens, tais como, a facilidade no processo de obtenção de celulose em escala nanométrica, baixo custo da matéria prima, características diferentes em relação ao substrato natural de origem, propriedades mecânicas comparáveis com nanofibras inorgânicas e de carbono, propriedades térmicas elevadas e interação de forma mais efetiva quando utilizadas como reforços em compósitos, devido a sua maior área superficial.

Para a obtenção dessas partículas nanométricas se faz necessário diversos processos químicos, começando pelo pré-tratamento para obtenção da celulose (desengraxamento, tratamentos alcalinos e/ou branqueamento) e finalizando com o processo de hidrólise ácida para obtenção das nanopartículas. Através desses tratamentos é possível aumentar a resistência mecânica, reduzir a absorção de água, diminuir o grau de agregação, remover a lignina residual e obter nanopartículas altamente cristalinas.

Novas fontes de obtenção de nanofibras de celulose têm sido pesquisadas nos últimos anos, como forma de se realizar uma comparação com outras fontes já estudadas e, para uma melhor

exploração destes recursos naturais. O presente estudo visou, portanto, a obtenção e a caracterização de nanocelulose das fibras de paina (*Chorisia Speciosa St. Hil.*), uma vez que não há estudos disponíveis na literatura sobre o uso desta planta como fonte de celulose na produção de nanofibras.

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção e caracterização de nanofibras de celulose a partir das fibras provenientes da planta *Chorisia Speciosa St. Hil*, utilizando diferentes condições de hidrólise ácida. Para atingir este objetivo, as fibras passaram por pré-tratamentos químicos de alcalinização seguidos de processos de branqueamento, para a remoção dos componentes amorfos e obtenção da celulose. As fibras *in natura*, alcalinizadas, branqueadas, assim como a nanocelulose foram caracterizadas quanto as suas propriedades físicas, térmicas e morfológicas.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Materiais renováveis

A produção de materiais oriundos de fontes renováveis visa atualmente diminuir o uso do petróleo e seus derivados com o objetivo de eliminar a dependência de fontes não renováveis e também de proteger o meio ambiente (ALVES et al., 2013). Dentro deste contexto, as biomassas renováveis ganham destaques nas pesquisas cientificas e industriais. Esses materiais vêm substituindo outros materiais tradicionais de fontes não renováveis, pois são gerados por reações fotossintéticas, ou seja, são capazes de formar compostos químicos em biopolímeros de alta massa molecular (ex. amido, quitina e celulose) através da energia solar (FERREIRA et al., 2013)

Além disso, as fontes de petróleo são distribuídas de forma desigual pelo mundo, desse modo, não são todos os países que podem aproveitar seu potencial, contudo, podem-se encontrar biomassas de diversificadas formas por todo o mundo (FERREIRA et al., 2013). O Brasil tem um grande destaque no desenvolvimento de políticas de manutenção e desenvolvimento sustentável por possuir umas das mais completas biodiversidades do mundo (MARINELLI et al., 2008).

As pesquisas científicas e tecnológicas desenvolvidas atualmente sugerem uma gama de possibilidades de elaborar novos materiais avançados a partir de matérias primas provindas de fontes renováveis, principalmente, de fibras naturais (MARINELLI et al., 2008). Essa maneira de obter materiais de engenharia através de fontes renováveis é uma oportunidade de crescimento da área de desenvolvimentos de novos materiais, pois integra e viabiliza políticas públicas. Dessa forma, há um forte interesse de investimento empresarial e uma grande possibilidade de produzir impactos positivos tanto no âmbito social quanto no ambiental (GALEMBECK, 2013).

O avanço das pesquisas em novos materiais é imprescindível para que o país desenvolva novos produtos capazes de competir no mercado internacional. O desafio atual é tornar esses materiais renováveis próprios para que sejam empregados em diversas áreas da indústria. Para isso, uma das maneiras que vem ganhando destaque é o uso da nanotecnologia (GALEMBECK, 2013).

A nanotecnologia já está presente na linha de produção e nos produtos desenvolvidos em todos os setores produtivos. A variedade de aplicações é imensa e demanda conhecimentos em

física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação, e outras áreas, que têm como objetivo estudar a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER et al., 2005).

De acordo com o Inomat (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Materiais complexos funcionais) e com o laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, o investimento em materiais nanoestruturados obtidos de produtos de biomassa está entre os oito produtos e processos mais solicitados pelas empresas e pelo programa estratégico do governo brasileiro (GALEMBECK, 2013).

Segundo o estudo realizado por Oliveira et al. (2014), o interesse pela produção de compósitos de nanocelulose tem crescido de maneira significativa nos últimos anos. Esses novos materiais são vistos como possíveis substituintes da tecnologia atual e como uma garantia de proteção para as empresas com a possibilidade de novos produtos e processos. Empresas como DOW, BASF, PIONEER e SAMSUMG já possuem patentes relacionadas à nanocelulose.

3.2 Fibras Naturais

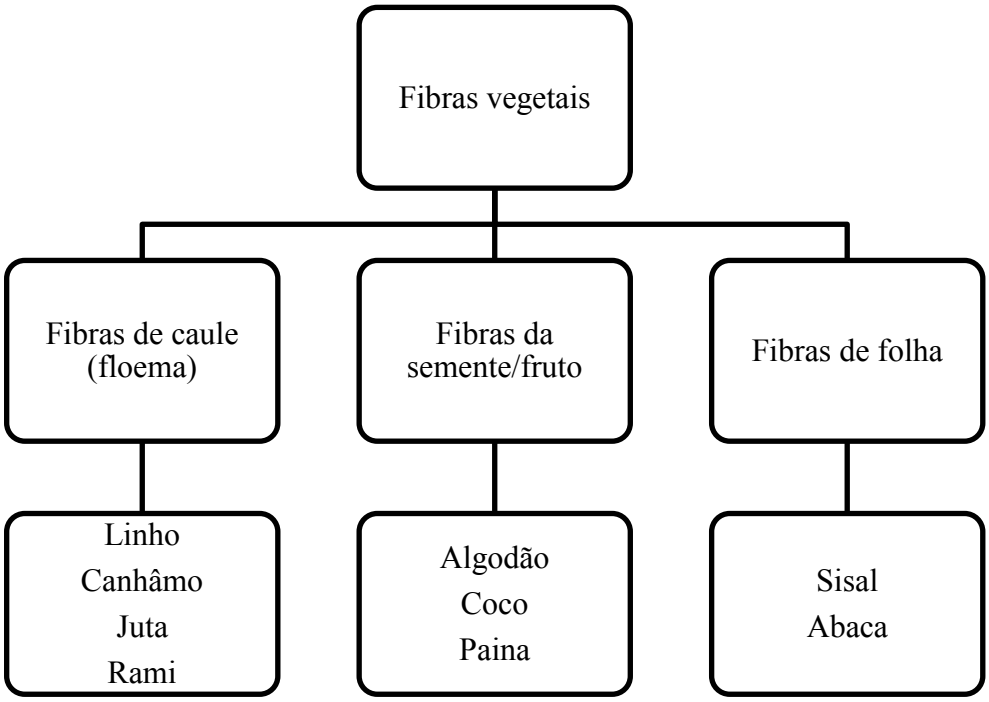
Há uma grande diversidade para a utilização de fibras naturais, podendo ser aplicado desde indústria têxtil como fibras para tecidos até como reforços de matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas (SILVA et al., 2009).

As fibras naturais apresentam muitas vantagens em relação às fibras sintéticas, podendo destacar a abundância na natureza, o baixo custo, a biodegradabilidade, a flexibilidade durante o processo de fabricação, a baixa densidade, a alta elasticidade, módulo de flexão e a atoxicidade (PEREIRA et al., 2015, KOMURAIAH et al.,2014).

As fibras naturais são classificadas de acordo com a fonte das quais são extraídas, podendo apresentar natureza animal, vegetal ou mineral (PEREIRA et al., 2015). Há um destaque em utilizar fibras naturais de origem vegetal, em razão da grande diversidade de plantas disponíveis na biodiversidade (MARINELLI et al., 2008). As fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e são classificadas devido à composição química como materiais lignocelulósicos, ou seja, são compostas basicamente de lignina, celulose e hemicelulose (SILVA et al, 2009, KOMURAIAH et al., 2014, MTIBE et al., 2015).

Existem inúmeros tipos de fibras naturais de origem vegetal que podem ser utilizadas como reforços de materiais poliméricos (ROMÃO, 2003). No esquema da Figura 1, é possível observar as principais fibras naturais utilizadas e suas classificações de acordo com a parte de onde são extraídas.

Figura 1 - Classificação das fibras vegetais



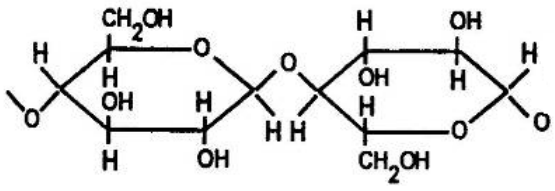
Fonte: (ROMÃO, 2003).

Através das reações de fotossínteses, utilizadas para gerar as biomassas, ocorre a formação dos principais componentes das fibras lignocelulósicas tais como: a celulose e a hemicelulose (ambos são constituídos de vários carboidratos polimerizados), a lignina e outros compostos orgânicos amorfos tais como pectinas, terpenos, resinas, gorduras, entre outros (SILVA et al., 2009).

A celulose possui uma unidade repetitiva composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β-1,4-glicosídicas, denominadas celobiose (Figura 2). Essas moléculas contêm seis grupos hidroxilas que estabelecem interações de hidrogênio intra e intermolecular, o que proporciona uma grande tendência da celulose em formar cristais que a tornam

completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (PEREIRA et al., 2015, SILVA et al., 2009, KOMURAIAH et al., 2014).

Figura 2 - Estrutura molecular da celobiose, unidade repetitiva da celulose



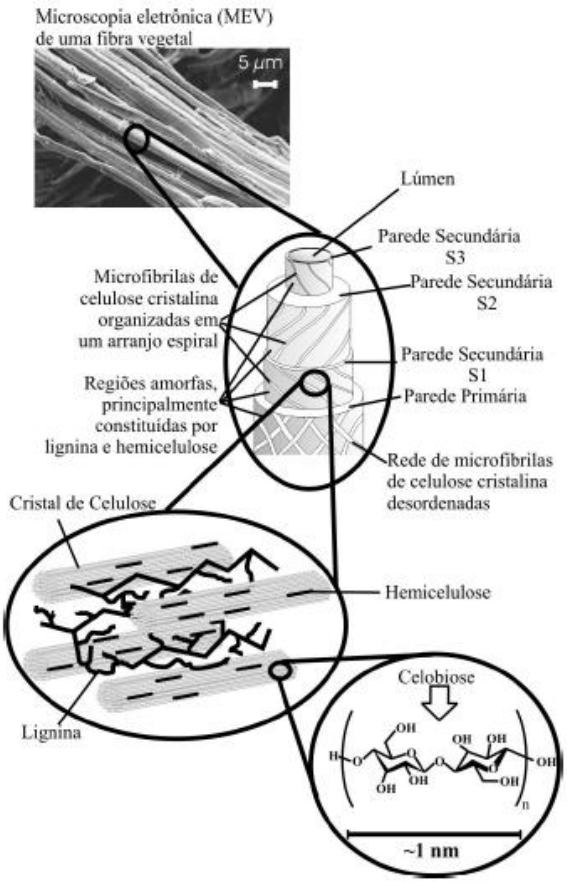
Fonte: (PEREIRA et al., 2015).

A hemicelulose é um polissacarídeo associado à celulose nas paredes celulares das plantas e apresenta característica hidrofílica e amorfa. É formada por vários monossacarídeos polimerizados, tais como, xilose, galactose, glucose, etc (PEREIRA et al., 2015, KOMURAIAH et al.,2014).

A lignina é um material hidrofóbico e altamente ramificado, podendo ser classificado como um polifenol. É uma resina amorfa que atua como cimento entre as fibrilas e como um agente endurecedor no interior das fibras (PEREIRA et al., 2015, SILVA et al., 2009, KOMURAIAH et al., 2014).

No esquema da Figura 3, está representado, de maneira simplificada, a estrutura de uma fibra vegetal e como os principais componentes estão arranjados nesta estrutura.

Figura 3 - Esquema da estrutura de uma fibra vegetal



Fonte: (SILVA et al., 2009).

A fibra é formada por três camadas principais, a lamela do meio é principalmente composta por lignina (aproximadamente 70%), associada com pequenas quantidades de hemicelulose, pectina e celulose. A primeira parede é muito fina (dificilmente é possível distinguir da lamela do meio) e é composta por lignina (~50%), pectina e hemicelulose. A segunda parede é a parte principal da fibra vegetal, é composta basicamente de celulose, e possui três camadas: externa (S1), central (S2) e interna (S3) situada perto do lúmen (PEREIRA et al., 2015, PIETAK et al., 2007).

3.3 Nanocelulose

Nanocristais de celulose são partículas de celulose que possuem dimensões iguais ou menores que 100 nm e alta cristalinidade (maioria sem defeitos cristalinos). Na literatura há diferentes termos para denominar essas nanopartículas, tais como, *nanowhiskers*, *whisker*, cristalitos, nanocristais, monocristal e microcristais de celulose (FLAUZINO et al., 2013).

Nanocristais de celulose podem ser empregados tanto como uma forma de valorizar um resíduo agroindustrial gerado em grande volume ou como uma fonte de matéria-prima revolucionária para uso no desenvolvimento de novos produtos (MORAIS et al., 2012).

O principal estímulo para usar *whisker* de celulose como agentes reforçadores são as elevadas propriedades mecânicas resultantes. Da literatura sabe-se que a nanocelulose apresenta alto módulo de elasticidade (próximo de 130-150 GPa) (FLAUZINO et al., 2013, MANDAL et al., 2011, KHALIL et al., 2014), boa resistência à tração (de 0,8 a 10 GPa) (MANDAL et al., 2011), grande área superficial específica (várias centenas de m^2g^{-1}) (PIETAK et al., 2007), alta razão de aspecto ((FLAUZINO et al., 2013, et al., 2014) e habilidade de atuar como um significante reforço em baixas concentrações (FLAUZINO et al., 2013).

Outra vantagem é que ele apresenta baixa densidade (próximo de 1,566 g/cm^3), natureza não abrasiva, caráter não tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade (FLAUZINO et al., 2013).

Suas propriedades de dimensões e de cristalinidade dependem da fonte de fibra e do método de preparação, como natureza, tempo, temperatura e concentração do ácido utilizado na técnica de extração. O processo de isolamento e obtenção da nanocelulose a partir de matérias primas celulósicas, utilizando processos químicos, consiste de várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria prima, passando pela hidrólise ácida e, por fim, passando por um processo de filtração da suspensão de nanocelulose obtida (MACHADO, 2011).

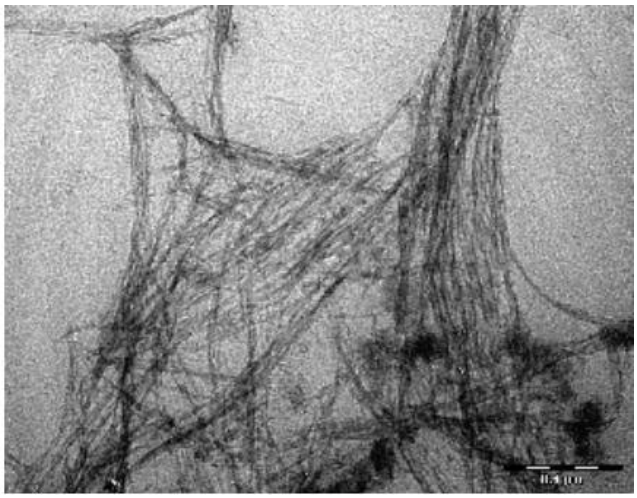
Vários estudos vêm obtendo sucesso na extração de nanopartículas de celulose a partir de fibras naturais. Morais et al. (2012) obtiveram nanocristais de celulose (Figura 4) a partir do línter de algodão através da hidrólise ácida com solução aquosa de ácido sulfúrico (60% m/m), passando por centrifugação e diálise.

A aplicação de nanocristais de celulose reforçando matrizes poliméricas tem recebido considerável atenção. Resultados promissores foram obtidos quando utilizados em materiais híbridos, filmes e espumas (KHALIL et al., 2014). A nanocelulose oferece uma combinação

perfeita de altas propriedades físicas com preservação ao meio ambiente (FLAUZINO et al., 2013).

Li et al. (2014) estudou as propriedades mecânicas e térmicas do compósito PVA (álcool polivinilico) com reforço de nanofibras de celulose extraídas da casca de pinheiros (6% m/m). Os autores relataram um aumento de 13,8°C na segunda temperatura de degradação, de 2,8 vezes no valor da resistência à tração, e de 2,4 vezes no valor do módulo de Young, quando comparado ao PVA puro.

Figura 4 - Nanocristais de celulose resultantes do processo de obtenção via hidrólise ácida a partir do línter de algodão



Fonte: (MORAIS et al., 2012).

Mandal et al. (2014) obteve resultados semelhantes com compósitos de PVA reforçados com 5% (m/m) de nanocelulose extraída do bagaço da cana de açúcar, notando um aumento significativo nas propriedades mecânicas em geral (resistência à tração, % de alongamento na ruptura e dureza) e, também, na temperatura de degradação.

3.4 Fibras de paina

As paineiras (*Chorisia speciosa St. Hil)* (Figura 5), são árvores que produzem como frutos as painas e pertencem à família *Bombacáceas*. As árvores são consideradas de grande porte, com tronco robusto que podem chegar a 30 m de altura e são encontradas nos estados de Rio de

Janeiro, Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná (ANNUNCIADO, 2005). Segundo Lorenzi (1998), a paineira é uma espécie arbórea de grande importância na recuperação de ecossistemas degradados, além disso, sua madeira é empregada na fabricação de canoas, de cochos, de forros de móveis e de pasta celulósica.

Antigamente, o fruto da paineira era utilizado como enchimento de travesseiros e colchões, mas atualmente sua importância econômica vem aumentando com as pesquisas na área farmacêutica (em kits alérgicos) e na área de pesca (fabricação de iscas artificiais) (ANNUNCIADO, 2005).

Figura 5 - Foto de paineira com paina. À direita, no alto, detalhe de sementes envoltas em flocos de paina.

Fonte: (https://pt.wikipedia.org/wiki/Paina)

As fibras de paina possuem alto teor de cera em sua superfície o que pode explicar sua alta hidrofobicidade. A quantidade de holocelulose (celulose + hemicelulose) da paina está na faixa superior se comparada com as outras fibras naturais, com exceção do algodão. Porém, devido à baixa taxa de lignina do algodão, este apresenta menor hidrofobicidade que a paina (ANNUNCIADO, 2005).

Na Tabela 1, é possível observar a composição química das fibras de paina em comparação com outras fibras lignocelulósicas, utilizadas para obtenção de nanocelulose.

Tabela 1 - Composição química (%) de diferentes fibras vegetais (ANNUNCIADO, 2005; KOMURAIAH et al., 2014)

Componente	Paina	Algodão	Sisal	Fibra de coco	Casca de Banana
Celulose	54,1	89	60	~45	62,5
Hemicelulose	27,5	4	11, 1	~22	12,5
Lignina	15,1	0,75	8	~20	7,5

Como estas fibras são pouco estudadas, na literatura não constam grandes informações sobre as mesmas. O conhecimento da estrutura interna das fibras lignocelulósicas e da sua composição química é importante para a compreensão de sua influência nas características da futura aplicação e também, na escolha dos tratamentos químicos a serem realizados. As propriedades químicas e físicas das fibras estão associadas às diferentes proporções de seus componentes, que variam conforme o tipo da fibra (ALBINANTE et al., 2013).

3.5 Pré-Tratamentos químicos das fibras lignocelulósicas

As fibras naturais passam por diversos processos para que elas possam ser utilizadas como materiais de engenharia (SANCHEZ et al., 2010). Muitas pesquisas desenvolvem processos de pré-tratamento para remover os componentes amorfos e obter a celulose a partir das fibras lignocelulósicas. Esses pré-tratamentos podem ser mecânicos (como refinamento e esmagamento), biológicos (como os enzimáticos) ou químicos (como o tratamento alcalino) (BRINCHI et al., 2013) .

O tratamento alcalino, também conhecido como mercerização quando provoca uma mudança na estrutura da celulose, é um processo químico cujas fibras naturais interagem com solução aquosa de base forte (por exemplo, NaOH) a fim de proporcionar mudanças na estrutura, nas dimensões, na morfologia e nas propriedades mecânicas da fibra (em destaque à resistência à tração) (BENINI, 2011).

Através do tratamento alcalino é possível solubilizar a hemicelulose e a lignina presente na fibra (BRINCHI et al., 2013) . Os resultados obtidos dependerão da concentração da solução alcalina utilizada, da temperatura do processo e de seu tempo de duração (ALBINANTE et al., 2013). Através do tratamento alcalino busca-se eliminar parcialmente os constituintes amorfos da fibra, como a hemicelulose, a lignina, e outras ceras, e consequentemente aumentar a

rugosidade da superfície da fibra, melhorando a aderência mecânica com a matriz polimérica na manufatura de compósitos (BENINI, 2011).

Albinante et al. (2013) estudou a influência do tempo e da concentração de NaOH em fibras de bananeira, e pôde concluir que existe uma combinação ótima de tempo e de concentração (6h e 1 molar) em que foi possível remover a lignina da fibra sem alterar sua estrutura.

Existem diversos tratamentos alcalinos utilizados para efeito de remoção de materiais amorfos, grande parte dos estudos, destacam a eficiência do NaOH, tanto pela remoção desses, quanto pelos ganhos nas propriedades mecânicas nos compósitos finais, além de ser um tratamento fácil e de baixo custo (ZIMMERMANN et al., 2014).

Segundo os estudos com fibras de coco seca de Oliveira et al. (2014), o tratamento alcalino em grandes concentrações causou a desestruturação parcial das fibras em que estudou em diferentes concentrações de NaOH (HUANG, 2009). Outro processo químico muito utilizado no processo de obtenção de nanocelulose é o branqueamento. Entende-se por branqueamento o processo de alvura das fibras naturais que tem como principal objetivo a remoção da lignina residual de tratamentos anteriores, como por exemplo, o tratamento alcalino (BENINI, 2011).

Os processos mais convencionais de branqueamento envolvem o cloro como agente branqueador (cloro, dióxido de cloro ou hipoclorito de sódio), porém, esses processos vêm perdendo o foco devido aos impactos ambientais causados pelos mesmos (BRASILEIRO et al, 2001). Atualmente, opta-se pelos processos TCF (*Totally Chorine-Free*) para realizar o branqueamento. Há processos que se utilizam peróxido de hidrogênio ou ozônio, e há processos em que os agentes branqueadores são fortes agentes oxidantes como os perácidos (peracético ou permonossulfúrico) (SILVA et al., 2009).

Segundo Brasileiro et al. (2001) as fibras branqueadas com perácidos têm demonstrados bons resultados em termos de resistência e baixo nível de degradação da celulose. E ainda confirma que os perácidos permitem maior remoção da lignina residual quando comparados com os outros agentes branqueadores.

Maia et al. (2003) utilizou ozônio para realizar o branqueamento em polpas *Kraft* e pôde concluir que esse agente branqueador apresenta como vantagem a redução do cloro ativo, e consequentemente a redução da poluição ambiental. Porém relatou que é um procedimento de alto custo e com baixa capacidade de deslignificação.

Souza et al. (2010) utilizou solução de peróxido de hidrogênio (20%) e hidróxido de sódio (4%) para realizar o branqueamento de fibras de dendê e observou clareamento das fibras, evidenciando remoção da lignina residual e de grupos cromóforos.

Benini (2015) também utilizou solução de NaOH com peróxido de hidrogênio, na proporção 1:1, H_20_2 24% (v/v)/ NaOH 4% (m/m) a 50°C durante 2h para obter o branqueamento de fibras de capim-sapê, porém, houve a necessidade de três branqueamentos consecutivos para obter a alvura desejada.

3.6 Métodos de obtenção da nanocelulose

Nos últimos anos diversas técnicas de obtenção de nanofibras de celulose estão sendo estudadas. Essas nanopartículas podem ser extraídas das paredes celulares a partir de métodos químico-mecânicos, químicos ou enzimáticos. O procedimento mais utilizado para produção de nanocelulose é a submissão do material celulósico às hidrólises com fortes soluções ácidas (LUNZ et al., 2012).

A hidrólise é uma reação química na qual a água realiza uma dupla troca com outro composto envolvido na reação. Existem diversos tipos de hidrólise, tais como a pura, a ácida, a básica, a enzimática, entre outras. A hidrólise mais utilizada para obtenção de nanocelulose é a hidrólise ácida, em que se utiliza um ácido em solução aquosa diluída ou concentrada. Os ácidos mais utilizados são os ácidos clorídrico e o sulfúrico (BARZCA, 2014).

Segundo Teixeira et al. (2010) o uso de ácido clorídrico (HCl), para realizar a hidrólise ácida, aumenta a estabilidade térmica das nanoceluloses, porém, íons cloretos são removidos facilmente com frequentes lavagens com água, além de que os íons cloreto não formam forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e então há uma alta formação de aglomerados.

As nanofibras de celulose, obtidas através de hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), possuem maior carga superficial, fazendo com que exista uma repulsão eletrostática maior entre as partículas, e dessa maneira, a suspensão é mais estável sem tendência a formar aglomerados (TEIXEIRA et al., 2010).

Rosa et al. (2012) obteve nanocelulose de fibras de coco por meio de solução aquosa de ácido sulfúrico (64% m/m) em diferentes tempos (120, 150 e 180 min.) e comprovou a obtenção de nanocelulose com maior teor de cristalinidade com o menor tempo de hidrólise. Outro fator

importante em seu estudo foi o grau de branqueamento aplicado, quanto mais agressivo o branqueamento, menor foi a quantidade de lignina residual observada, ou seja, mais pura foi a celulose obtida.

Teixeira et al. (2010) estudou o efeito da hidrólise ácida em fibras de algodão com soluções de ácido clorídrico (60% m/m), ácido sulfúrico (60% m/m) e uma solução (1:1) de ácido clorídrico (60% m/m) com ácido sulfúrico (60% m/m). Foi possível obter nanocelulose com índice de cristalinidade desejável nas três soluções estudadas. As nanoceluloses provindas de solução de HCl e da mistura mostrou uma maior tendência de formar aglomerados. Por outro lado a nanocelulose obtida com acido sulfúrico apresentou propriedades térmicas inferiores.

Benini (2015) estudou a obtenção de nanocelulose de fibras de capim-sapê sob nove diferentes condições de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, obtendo melhores resultados em relação à cristalinidade, às propriedades térmicas e às dimensões das partículas em duas dessas, H_2SO_4 60% (m/m), a 60°C por 30 minutos e H_2SO_4 64% (m/m), a 35°C por 75 minutos, onde a suspensão a H_2SO_4 64% (m/m) apresentou maior estabilidade.

4 Materiais

4.1 Fibras

As fibras de paina utilizadas para a realização desse trabalho foram colhidas no campus da UNESP de Guaratinguetá - SP, e na zona Rural de Guaratinguetá – SP, durante os meses de julho e agosto de 2014.

4.2 Reagentes

Para os pré-tratamentos químicos das fibras e obtenção da nanocelulose foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A, da Sigma-Aldrich.
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30%, do laboratório VETEC.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), da Sigma-Aldrich.

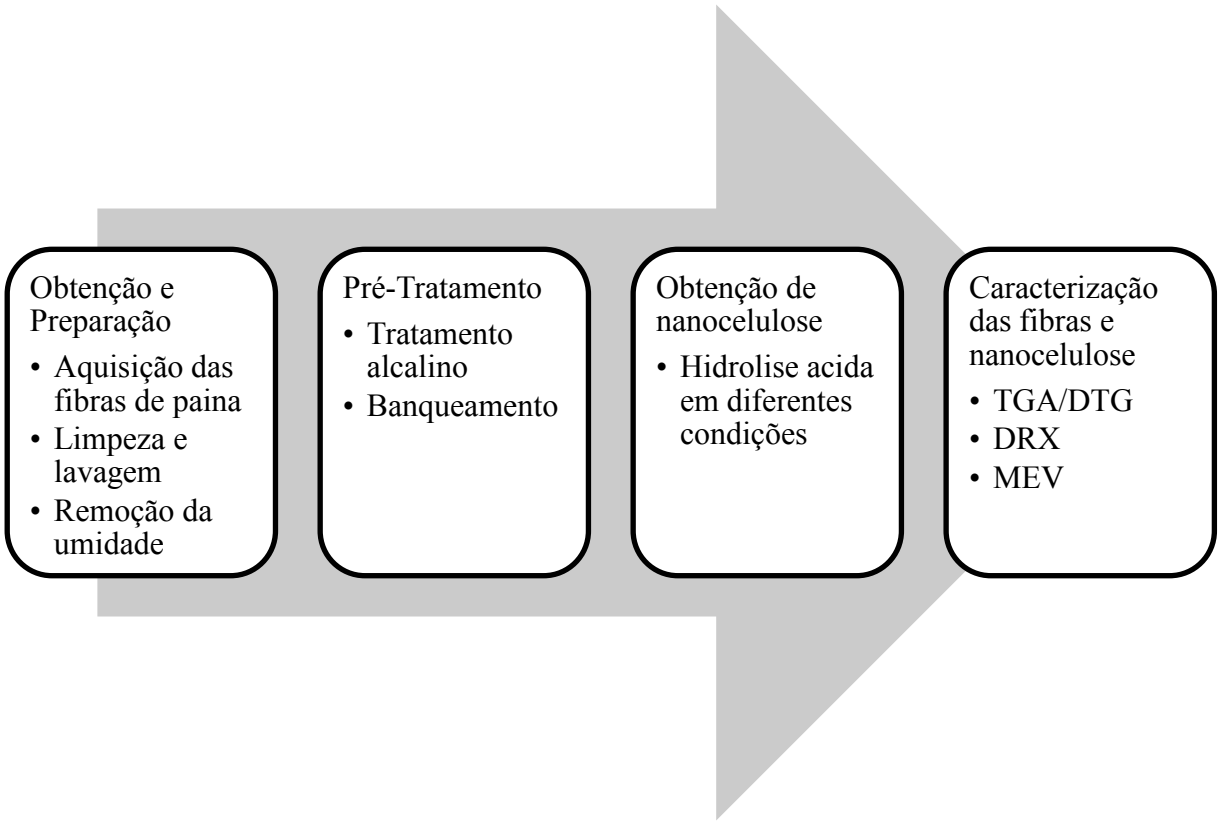
4.3 Membranas de diálise

Para a realização da diálise após a hidrólise ácida, foram utilizadas membranas de celulose da SERVAPOR® *dialysis tubing* MWCO 12.000 – 14.000, com diâmetro de 20 mm, da marca SERVA. O fechamento das mesmas foi feito com presilhas de 75 mm de comprimento, da marca *Spectrum Laboratories, Inc.*

5 Métodos

A metodologia aplicada para obtenção e caracterização dos materiais está representada no fluxograma da Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia proposta para a execução do projeto



Fonte: (Autoria própria)

5.1 Obtenção e preparação da fibra de paina

As fibras de paina foram obtidas de duas maneiras diferentes, uma parte foi colhida após amadurecimento do fruto, e uma segunda parte, foi colhida em forma de frutos verdes colocados em estufas, a 30°C, durante uma semana para amadurecimento, no laboratório de preparo de amostras do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos da UNESP, campus de Guaratinguetá, Figura 7.

Figura 7 - Fruto da paineira: (a) fruto imaturo e (b) fruto maduro após sete dias em estufa a 30°.

(a) (b)

Fonte: (Autoria própria)

Todas as fibras obtidas passaram por um processo manual de seleção e limpeza, com auxilio de uma pinça, para separação das sementes e cascas.

Após o processo de seleção e limpeza, as fibras foram lavadas com água destilada, e secas em estufa a 30°C, por 48h, para remoção de umidade.

5.2 Pré-tratamento químico das fibras de paina

Após serem lavadas e secas em estufas, as fibras foram submetidas ao tratamento alcalino com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% (m/m), por 1h sob agitação mecânica, a 70°C.

Após o tratamento alcalino, as fibras foram branqueadas com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 4% (m/m) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 24% (m/m), na proporção de 1:1, durante 2h sob agitação mecânica constante, a 50°C.

O procedimento de branqueamento foi realizado uma vez com uma parte das fibras (50g), e duas vezes com outra parte da fibra (50g). O segundo branqueamento foi necessário para completa remoção dos materiais amorfos restantes do primeiro branqueamento.

Após o tratamento alcalino e branqueamento as fibras foram lavadas com água destilada e filtradas para remoção dos reagentes químicos. Em seguida, as mesmas foram secas em estufa a 60°C até a completa remoção da umidade.

5.3 Obtenção de nanocelulose

Após o branqueamento, as fibras secas passaram por processo de hidrólise ácida com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 50% (m/m), sob agitação constante. Os parâmetros de hidrólise como tempo e temperatura de reação foram variados de acordo com a Tabela 2. A razão de polpa/solução em todos os experimentos foi 1/20 (mg/mL).

Tabela 2 - Condições da Hidrólise ácida

Experimento	% H_2SO_4 (m/m)	Temperatura (ºC)	Tempo (min.)
1	50	60	30
2	50	60	15
3	50	35	30

Após a hidrólise ácida, as suspensões foram centrifugadas em equipamento Nova Técnica NT820 a 5000 RPM, disponível no laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá, por 30 minutos cada, a fim de diminuir a concentração do acido sulfúrico. Foram realizadas dez centrifugações para cada experimento.

Após a centrifugação as suspensões foram dialisadas em água destilada até a neutralidade (pH próximo a 7).

Em seguida as suspensões foram ultrasonificadas em equipamento (*Sonics & Materials* – modelo VCX 750), a 20 kHz de freqüência e potência de 750 W. As soluções foram ultrassonificadas durante 1 hora em banho de gelo, com pulsos 10 segundos *on* e 5 segundos *off,* e amplitude de 20%.

Após a ultrassonificação, as soluções foram armazenadas em recipientes e mantidas em geladeira com algumas gotas de clorofórmio para impedir o crescimento de bactérias.

5.4 Caracterização das fibras e da nanocelulose

Analise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria das fibras *in natura*, tratadas e da nanocelulose foi realizada no Laboratório de Reologia e Termoanálise da UNESP, campus de Guaratinguetá, em uma termobalança SII Nanotechnology INC modelo TG/DTG 6200, com razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, sob o fluxo de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 25ºC a 700ºC. Através desta analise foi possível determinar a temperatura de degradação e perda de massa em cada evento térmico.

Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance ECO no Laboratório de Difratometria da UNESP, campus de Guaratinguetá, com fonte de radiação CuKα, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5s) para valores de 2θ entre 10 e 50°. Com os difratogramas obtidos foi possível determinar o índice de cristalinidade das fibras e da nanocelulose de acordo com a equação (1), segundo a metodologia proposta por Segal et al. (1959) (SEGAL, 1959):

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

onde:

I_c = índice de cristalinidade em porcentagem;

I_{002} = máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de 2θ = 22°;

I_{am} = vale mínimo do pico de difração que representa o material amorfo na região de 2θ ~ 18°.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia têm como objetivo a caracterização das fibras *in natura*, tratadas e branqueadas quanto à morfologia. A microscopia foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss – modelo EVO LS-15, com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250), funcionando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários, disponível no LAIMat - Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da UNESP, campus de Guaratinguetá. As amostras foram fixadas em suportes com auxilio de uma fita de carbono autocolante dupla-face, e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

6 Resultados e Discussões

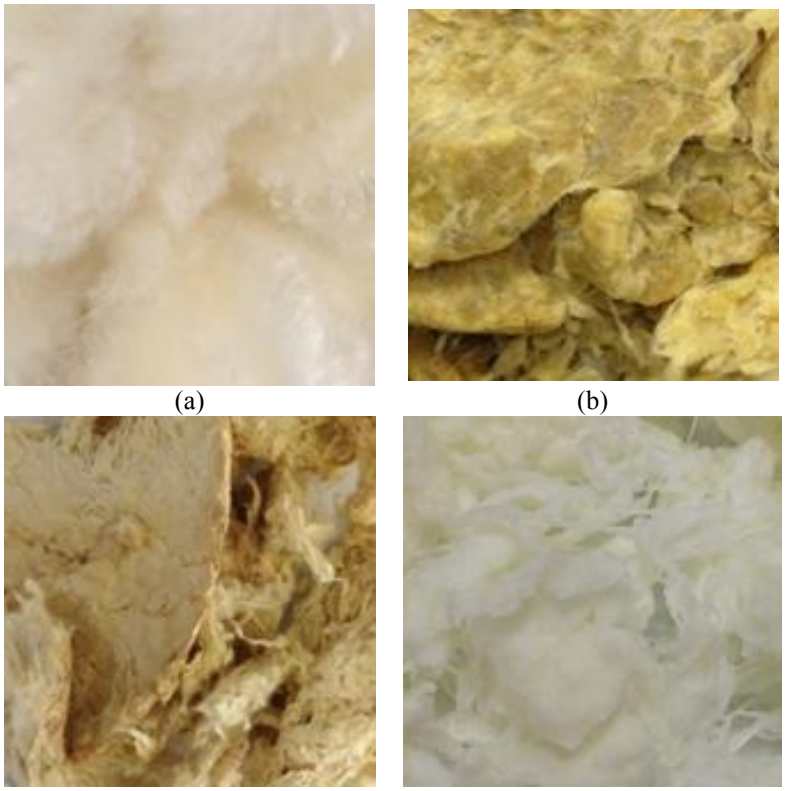
6.1 Obtenção da celulose

O processo de obtenção da nanocelulose inicia-se com o tratamento alcalino das fibras de painas utilizando solução de hidróxido de sódio seguido pelo processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio, para remoção de componentes amorfos e obtenção da celulose.

A hemicelulose amorfa é facilmente hidrolisada em condições alcalinas, sendo eliminada no tratamento alcalino. Já a lignina apresenta uma rede tridimensional que se quebra em fragmentos solúveis e de baixo massa molar, dessa maneira, há necessidade do branqueamento com H_2O_2 para a completa remoção da lignina residual (BARNETO et al., 2011).

É possível observar na imagem da Figura 8, as diferentes colorações das fibras após cada etapa de tratamento químico. A fibra *in natura* apresenta uma coloração branca e após o tratamento alcalino é possível notar que essas fibras apresentaram uma coloração amarelada.

Figura 8 - Fibras de paina nas condições (a) *in natura*, (b) tratadas com solução alcalina, (c) apos 1° branqueamento (B1) e (d) apos 2° branqueamento (B2).



(a) (b)

(c) (d)

Fonte: (Autoria própria)

Nascimento et al. (2013), observou em seu estudo do branqueamento da casca de arroz com solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 16% (v/v) e hidróxido de sódio (NaOH) 5% (m/v), que as fibras tratadas com hidróxido de sódio, durante 60 minutos a 90°C, apresentaram coloração escura devido a uma complexação com o sódio em alguns anéis aromáticos da lignina o que resultou na alteração da ressonância dos anéis aromáticos, alterando assim sua coloração aparente.

A fibra de paina tratada foi posteriormente branqueada, e apresentou uma diferença de coloração, porém, ainda não com a coloração branca como desejada. Dessa forma, foi realizado o segundo branqueamento que aumentou a alvura das fibras devido à remoção de componentes químicos como lignina e hemicelulose.

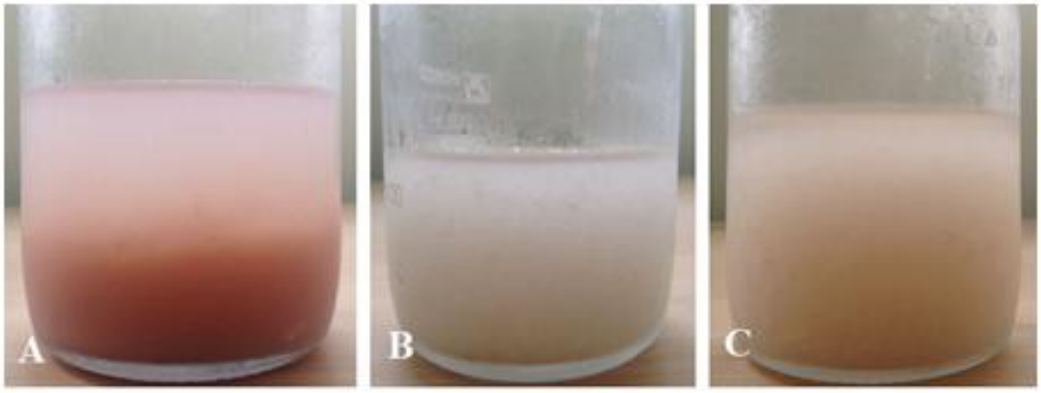
6.2 Obtenção da celulose em escala nanométrica

Após os tratamentos químicos as fibras branqueadas duas vezes (B2) foram hidrolisadas em três condições, conforme apresentado na Tabela 2. A hidrólise acida tem como objetivo a remoção da fase amorfa restante na celulose após o branqueamento (TEIXEIRA et al., 2010).

Na Figura 9 estão apresentadas as imagens das suspensões obtidas após cada processo de hidrólise ácida e após a ultrassonificação.

O processo de ultrassonificação auxilia na homogeneização da amostra através da dispersão das nanopartículas utilizando energia de vibração (ROSA et al., 2012).

Figura 9 - Soluções hidrolisadas. (A) Suspensão 1, (B) Suspensão 2 e (C) Suspensão 3.



Fonte: (Autoria própria)

O ácido sulfúrico, utilizado na hidrólise, promove a inserção de grupos sulfatos na superfície da celulose permitindo a formação de partículas coloidais, dessa maneira forma-se uma estabilidade na suspensão devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas, sendo um indicativo da presença de partículas nanométricas (TEODORO et al., 2011).

Na imagem (Figura 9) da suspensão 1 (A), que foi obtida nas condições de hidrólise mais severa (60°C por 30 min) é possível observar uma coloração mais escura quando comparadas com a suspensões 2 e 3, que pode ser relacionada a possíveis processos de degradação da celulose ou à presença de lignina residual (BENINI, 2015; PINHEIRO et al., 2013).

Rosa et al. (2010) estudaram a obtenção de nanocelulose e concluíram que a nanocelulose extraída das fibras de coco verde apresentou-se como uma suspensão estável, de coloração marrom, o que evidenciou a existência de lignina remanescente do tratamento de branqueamento.

As suspensões 2 (B) e 3 (C) (Figura 9) apresentaram coloração mais clara, porém com grande presença de partículas macrométricas, vistas à olho nu, o que indica uma menor eficiência das condições das hidrólises ácidas aplicadas.

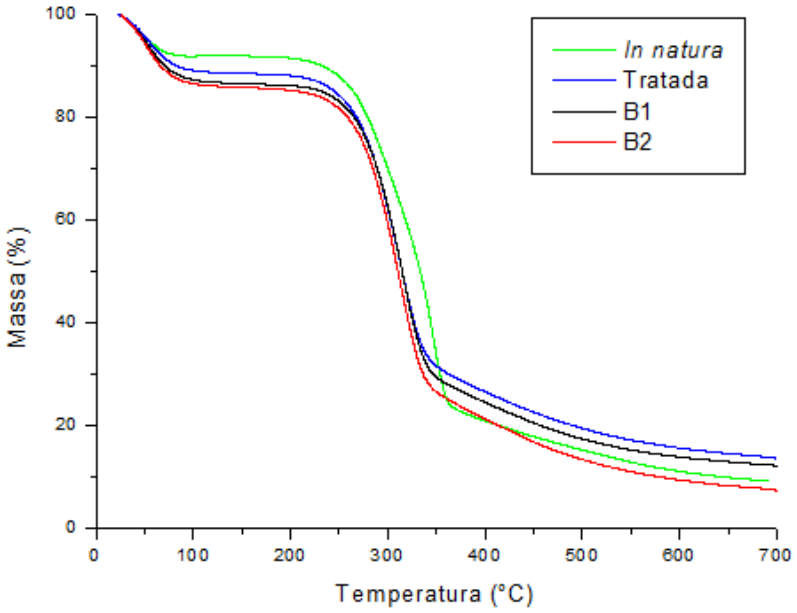
6.3 Caracterização das fibras e da nanocelulose

6.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA-DTG)

Uma maneira de avaliar a remoção dos componentes da fibra vegetal após tratamento químico é através da análise termogravimétrica, pois a lignina e a hemicelulose iniciam seu processo de degradação em temperaturas inferiores à da celulose (ROSA et al., 2012). Além disso, espera-se que as mudanças químicas causadas pelos tratamentos aplicados nas fibras gerem alterações nas propriedades térmicas das mesmas, pois a remoção dos constituintes amorfos resulta no aumento da temperatura inicial de degradação (ASHORI et al., 2006).

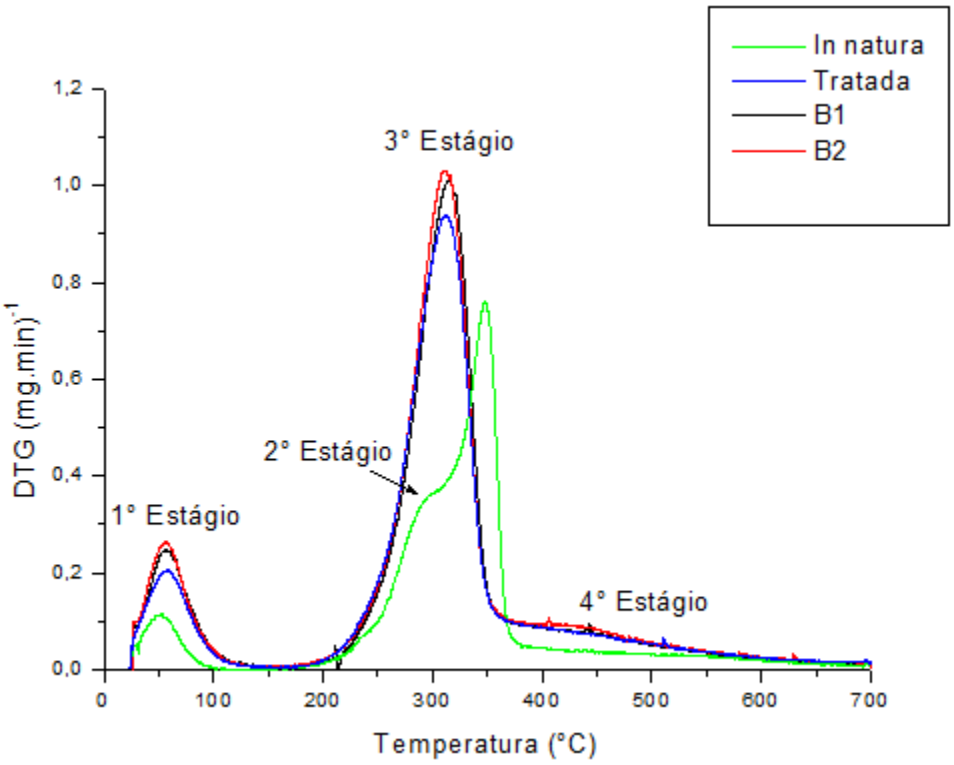
As curvas termogravimétricas das fibras de paina *in natura* e tratadas quimicamente estão apresentadas nos gráficos das Figuras 10 e 11 e os dados obtidos a partir destas curvas estão apresentados na Tabela 3.

Figura 10 - Curvas TGA das fibras de paina *in natura*, tratadas e branqueadas



Fonte: (Gráfico TGA/DTG gerado na UNESP Guaratinguetá)

Figura 11 - Curvas DTG fibras *in natura*, tratadas e branqueadas



Fonte: (Gráfico TGA/DTG gerado na UNESP Guaratinguetá)

Analisando as curvas termogravimétricas pode-se observar que a fibra da paina *in natura* apresenta três estágios de degradação e uma perda de água enquanto que as fibras tratadas quimicamente apresentam dois estágios de degradação e uma perda de água, fato evidenciado nas curvas de DTG.

O primeiro estágio, entre 25°C e 125°C, representa uma perda inicial de massa referente à evaporação de água e extrativos de baixa massa molar (ZIMMERMANN et al., 2014, , KALITA et al, 2015). O segundo estágio, evidenciado somente na fibra *in natura*, ocorre entre 178°C e 311 °C, devido à degradação da hemicelulose e quebra das ligações glicosídicas da celulose (TEIXEIRA et al., 2010, MTIBE et al., 2015). A ausência desse estágio nas fibras tratadas quimicamente é uma evidência da remoção de grande parte do material amorfo, demonstrando eficácia nos tratamentos aplicados.

O terceiro estágio, entre 311°C e 376°C, é refletido como um pico bastante definido e estreito representando a degradação da celulose através de reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas da celulose (TEIXEIRA et al., 2010, , KALITA et al).

A degradação térmica da lignina envolve um largo intervalo de temperatura, iniciando a temperatura ambiente e resistindo até aproximadamente 900 °C (CHEN et al., 2011).

Por volta dos 430°C é possível observar o quarto estágio, o mesmo está relacionado com a degradação de resíduos de carbono (TEIXEIRA et al., 2010, , KALITA et al, 2015).

Tabela 3 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as fibras de paina.

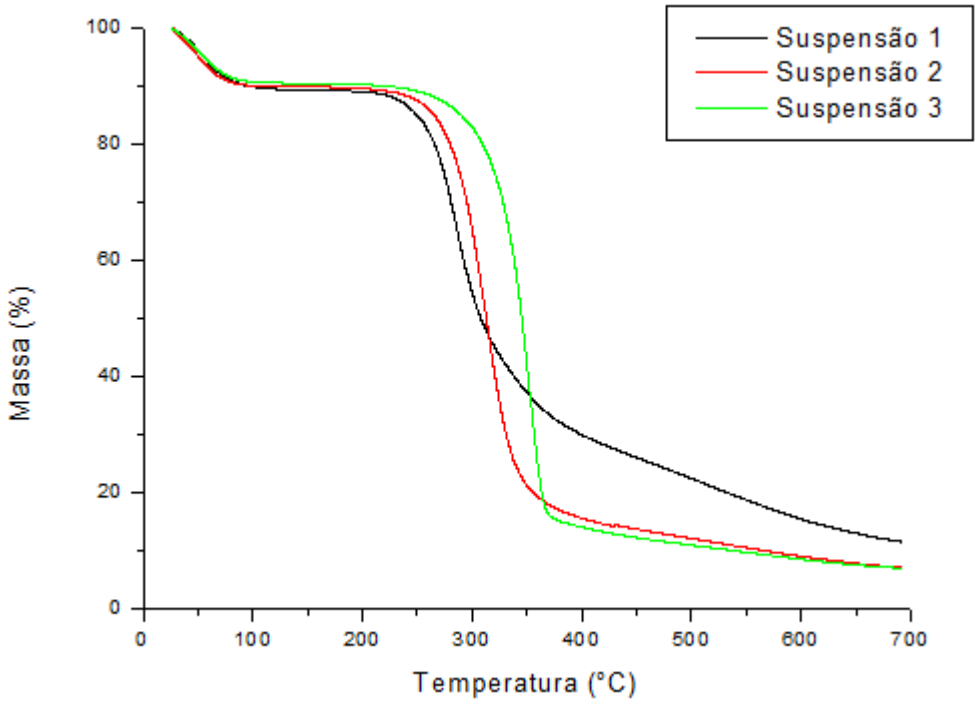
Amostra	Estágios de degradação	ΔT (°C)	T_{pico} (°C)	Ti (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 700°C (%)
In natura	1°	25 - 125	50	215	8,3	9,2
	2°	178 - 311	296		34,5	
	3°	311 - 376	347		34,0	
	4°	376 - 700	430		14,0	
Tratada	1°	25 - 125	56	200	10,1	13,3
	3°	200 - 366	311		57,7	
	4°	366- 700	450		18,3	
B1	1°	25 - 125	56	210	12,2	11,9
	3°	200 - 366	314		57,8	
	4°	366- 700	450		18,0	
B2	1°	25 - 125	56	200	12,6	7,2
	3°	200 - 366	312		60,3	
	4°	366- 700	450		19,4	

A porcentagem de resíduo encontrada ao fim do processo de degradação, por volta dos 700°C, demonstra um decremento conforme a fibra vai passando por processos para retirada dos materiais amorfos, evidenciando a eficácia dos tratamentos aplicados. Na Tabela 3, observa-se que a 700°C o teor de massa encontrada nas fibras B2 foi de 7,2%, confirmando que as mesmas apresentam a menor quantidade de material amorfo e maior quantidade de celulose.

É possível observar que a maior perda de massa ocorre no terceiro estágio para todas as fibras devido à degradação da celulose, principal componente das fibras lignocelulósicas.

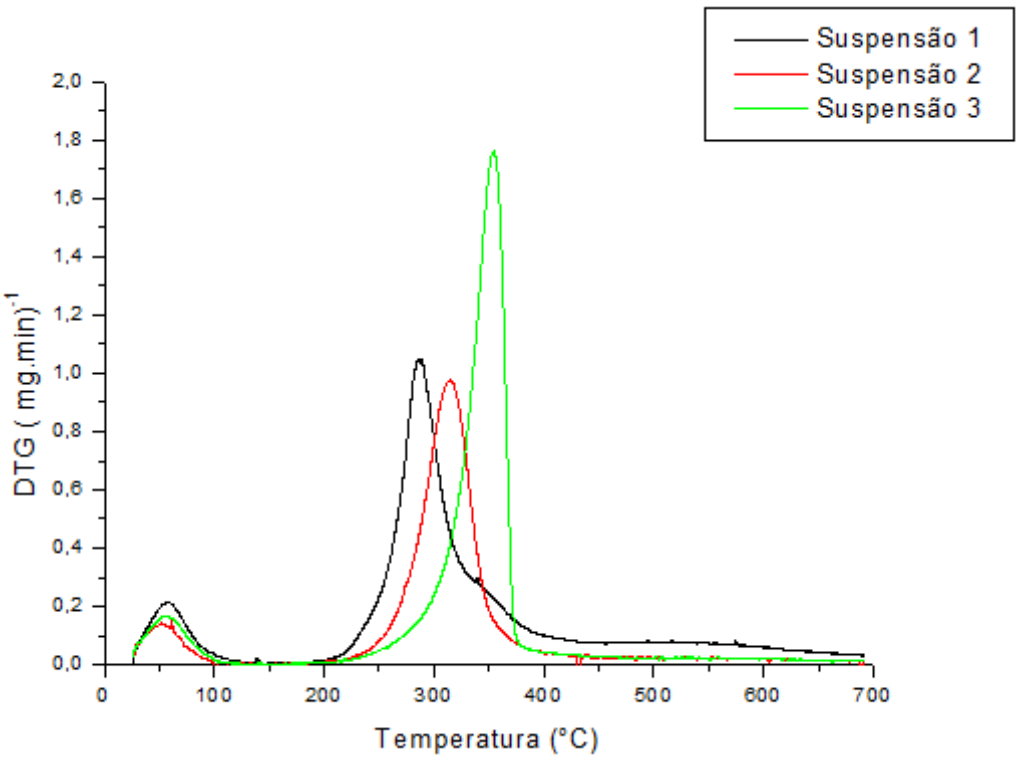
As curvas referentes às soluções de nanocelulose estão apresentadas nos gráficos das Figuras 12 e 13, assim como os dados retirados dessas curvas na Tabela 4.

Figura 12 - Curvas TGA das suspensões de nanocelulose



Fonte: (Gráfico TGA/DTG gerado na UNESP Guaratinguetá)

Figura 13 - Curvas DTG das suspensões de nanocelulose



Fonte: (Gráfico TGA/DTG gerado na UNESP Guaratinguetá)

É possível observar na imagem da Figura 13 a presença de três estágios de degradação, os mesmos observados nas fibras branqueadas, em que o primeiro estágio é referente à evaporação de água e extrativos de baixa massa molar, o segundo estágio está indicando a degradação da celulose, e o terceiro estágio é referente a compostos carbônicos presentes.

De acordo com a literatura, era esperado que as fibras que sofreram hidrólise ácida com H_2SO_4 apresentassem uma temperatura inferior de degradação em relação às fibras branqueadas e tratadas, pois, os grupos sulfatos agem como catalisadores das reações de degradação térmica da celulose. Além disso, era esperada uma curva indicando diferentes níveis de sulfonação de nanocristais de nanocelulose (TEODORO et al., 2011).

Contudo como as supensões apresentaram coloração mais amareladas, indicando possível presença de lignina residual, é possível concluir que a pequena diferença entre as temperaturas iniciais de degradação das fibras branquedas e das nanofibras está relacionada ao fato de que nas fibras branqueadas a presença de lignina residual, que se degrada em uma ampla faixa de temperatura, altera a temperatura inicial de degradação da celulose.

Analisando as curvas termogravimétricas obtidas para as soluções de nanocelulose da paina, apresentadas nas Figuras 12 e 13, é possível observar que para condição mais severa de hidrólise (Suspensão 1) tem-se a menor temperatura inicial de degradação da celulose, além da presença de um ombro próximo a 350 °C, indicando uma sulfonação mais efetiva e uma diferença na sulfonação, respectivamente.

Comparando as suspensões 1 e 2, obtidas com a mesma concentração de ácido, na mesma temperatura mas com tempos de hidrólises diferentes (suspensão 1 com 30 minutos e suspensão 2 com 15 minutos) é possível observar que com o aumento de apenas 15 minutos no tempo de hidrólise, o processo de sulfonação foi mais efetivo, podendo gerar até uma possível degradação da celulose, o que justifica a coloração mais escura da suspensão 1.

Mantendo o tempo de hidrólise e variando a temperatura, suspensões 1 e 3, temos uma mudança ainda mais significativa no processo de hidrólise, sendo que a diferença da temperatura inicial de degradação da suspensão 1 que foi obtida a 60 °C e a 3 obtida a 35 °C foi de 50°C. Contudo a redução da temperatura de hidrólise inibiu o processo de sulfonação na suspensão 3.

Estes resultados salientam a importância do estudo de diferentes parâmetros de hidrólise, visto que pequenas alterações de tempo e temperatura alteram significativamente a eficiência da hidrólise.

Tabela 4 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as suspensões de nanocelulose

Amostra	Estágios de degradação	ΔT (°C)	T_{pico} (°C)	Ti (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 700°C (%)
Suspensão 1	1°	25 - 125	56	200	11,9	11,5
	3°	200 - 335	286		55,6	
	4°	450 - 550	518		20,8	
Suspensão 2	1°	25 - 125	56	230	11,9	7,1
	3°	250 - 380	315		69,2	
	4°	-	-		11,5	
Suspensão 3	1°	25 - 125	54	240	10,4	7,0
	3°	220 - 400	355		73,6	
	4°	-	-		8,6	

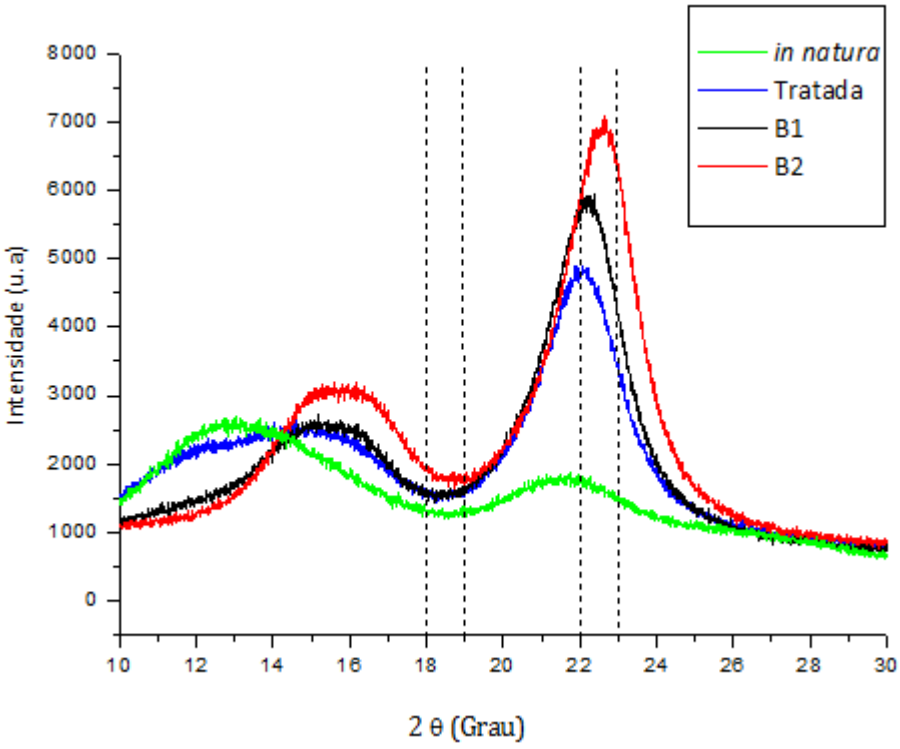
É possível notar também, analisando os dados da Tabela 4, que a porcentagem de resíduo foi maior para a suspensão 1 o que evidencia a maior formação de grupos sulfatos para esta

condição de hidrólise, uma vez que esses grupos geram grande quantidade de cinzas (TEIXEIRA et al., 2010).

6.3.2 Difratometria de Raios X (DRX) das fibras e da nanocelulose

Outra maneira experimental para comprovar a eficiência dos tratamentos químicos na remoção dos constituintes amorfos, tais como, lignina, hemicelulose e extrativos é a análise de DRX. O difratograma representado na imagem da Figura 14 é típico de fibras lignocelulósicas, pois, apresenta vale amorfo por volta da região$18° \leq 2\theta \leq 19°$ e o pico cristalino por volta de $22° \leq 2\theta \leq 23°$ (ROSA et al., 2012).

Figura 14 -Curva DRX fibras in natura, tratadas e branqueadas.



Fonte: (DRX UNESP Guaratinguetá)

Através dos difratogramas obtidos também é possível observar que não houve transformação de celulose I para II, pois não há duplicidade do pico na região de 2θ=22°, mantendo dessa maneira o polimorfismo da celulose (CORREA et al., 2010, KALITA et al., 2015, KARGARZADEH et al., 2015). Os teores baixos de NaOH são essenciais para evitar tal efeito (ERONEN et al., 2009).

Através da metodologia desenvolvida por SEGAL et al. (1959) foi possível determinar os índices de cristalinidade demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Índice de cristalinidade das fibras de paina

Amostra	Intensidade pico cristalino (u.a)	Intensidade halo amorfo (u.a)	Cristalinidade %
In natura	1801	1280	28,9
Tratada	4793	1542	67,8
Branqueada 1x	5861	1542	73,7
Branqueada 2x	6875	1801	73,8

Avaliando os índices obtidos, nota-se que os diferentes tratamentos aplicados na fibra de paina proporcionaram uma variação na cristalinidade (MTIBE et al., 2015). É possível observar um aumento de 39% da cristalinidade entre as fibras *in natura* e tratadas, e um aumento de 5,9% entre as tratadas e branqueadas B1 e B2. O aumento do índice de cristalinidade da fibra tratada evidência a redução da porção amorfa presente na fibra (CARDOSO et al., 2009).

O índice de cristalinidade entre as fibras branqueadas B1 e B2 não apresentou um aumento significativo. Segundo Teodoro et al. (2011) esse discreto aumento do índice de cristalinidade entre dois tratamentos seguidos é devido a pouca lignina removida entre os branqueamentos B1 e B2.

O valor do índice de cristalinidade para a celulose micro cristalina comercializada é de aproximadamente 79% (ROSA et al., 2012), contudo, o valor obtido de cristalinidade por volta de 74% da fibra após os tratamentos químicos permite concluir que os processos utilizados para extração dos elementos amorfos e obtenção de celulose da fibra de paina promoveram a remoção da hemicelulose e lignina, ocasionando um aumento expressivo do índice de cristalinidade das fibras (CORREA et al., 2010)

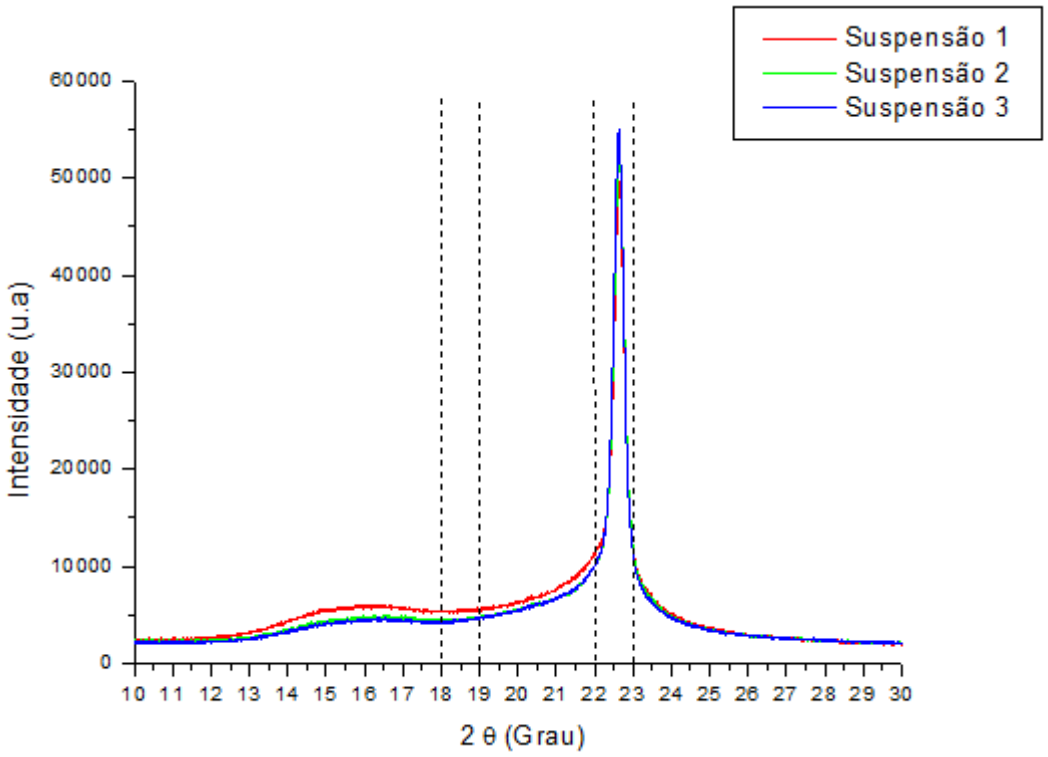
Quanto maior for a cristalinidade da fibra, maior é a resistência mecânica, sendo, então, uma grande vantagem para a produção de nanocelulose (CHEN et al., 2011). A resistência à

tração e o módulo de elasticidade estão diretamente relacionados com a quantidade de celulose presente na fibra, único componente cristalino das fibras, ou seja, as propriedades mecânicas estão diretamente ligadas com o índice de cristalinidade (MARTIN et al., 2009).

Em relação às soluções de nanocelulose, os difratogramas representados pela imagem da Figura 15 demonstraram semelhança dos picos cristalinos e dos vales amorfos em relação às fibras *in natura*, tratadas e branqueadas, garantindo que não houve transformação da celulose I para II durante o processo de hidrólise ácida.

Contudo nos difratogramas da nanocelulose o pico referente à parte cristalina é bem mais estreito e definido, indicando que os processos de hidrólise ácida promoveram remoção de possíveis constituintes amorfos (como lignina residual) além da remoção de parte da porção amorfa da celulose.

Figura 15 - Curva DRX para nanocelulose



Fonte: (DRX UNESP Guaratinguetá)

Analisando os difratogramas da imagem da Figura 15 juntamente com os dados de índice de cristalinidade da Tabela 6 é possível confirmar este aumento bem significativo dos índices de

cristalinidade das nanofibras quando comparadas com as fibras micrométricas, comprovando a eficácia dos processos de hidrólise, ainda que a sulfonação não tenha sido efetiva nas suspensões 2 e 3.

Tabela 6 - Índice de cristalinidade das soluções de nanocelulose

Amostra	Intensidade pico cristalino (u.a)	Intensidade halo amorfo (u.a)	Cristalinidade %
Suspensão 1	49587,6	5658,7	88,6
Suspensão 2	52562,6	4606,7	91,2
Suspensão 3	54900,6	4606,7	91,6

A suspensão 1 apresentou o menor índice de cristalinidade dentre as três suspensões, desta forma, considerando que esta suspensão também apresentou uma coloração mais escura e que o processo de sulfonação foi mais efetivo, o que reduziu a estabilidade térmica da celulose, é possível concluir que as condições de hidrólise utilizadas na obtenção desta suspensão proporcionou não apenas a remoção de celulose amorfa mais também de parte da celulose cristalina, proporcionando uma redução no índice de cristalinidade.

As soluções 2 e 3 apresentaram índices de cristalinidade bem próximos e colorações semelhantes (mais claras que a suspensão 1), indicando que embora a sulfonação não tenha sido efetiva, a remoção de material amorfo tanto celulósico como não celulósico foi efetiva.

A suspensão 2 foi obtida em uma temperatura maior que a suspensão 3, porém com a metade no tempo de reação, desta forma o aumento da temperatura de reação foi compensado pelo menor tempo e os resultados da hidrólise foram semelhantes para as duas suspensões.

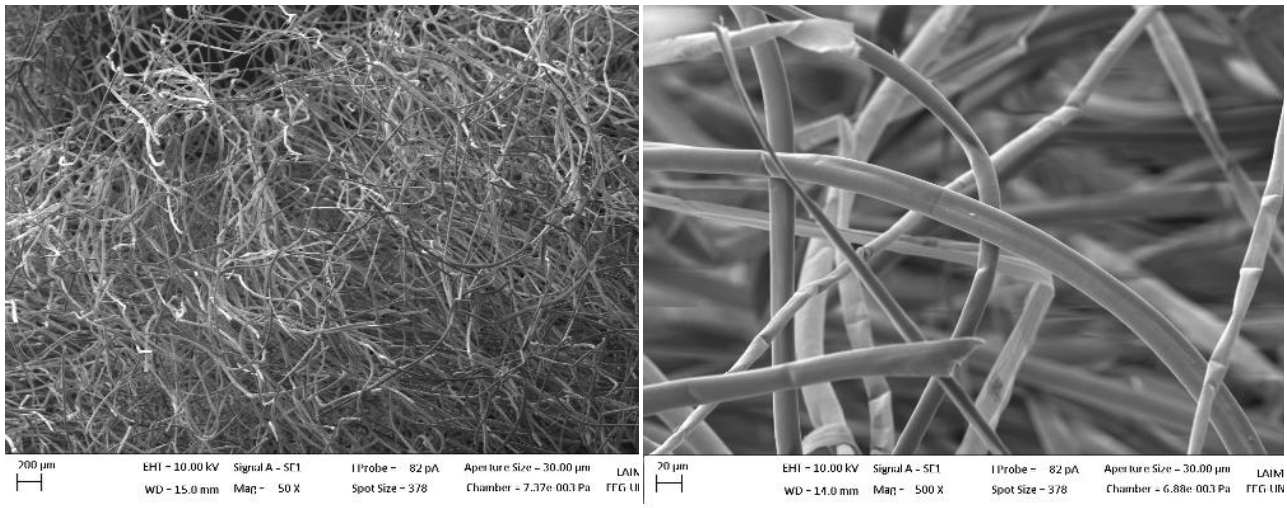
6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de paina e da nanocelulose

Através do microscópio eletrônico de varredura foi possível avaliar a morfologia das fibras *in natura*, tratadas quimicamente, branqueadas e da nanocelulose, apresentadas nas Figuras 16 a 21.

Nas imagens das fibras *in natura* Figura 16, é possível observar uma morfologia cilíndrica. Nota-se uma camada superficial lisa e sem porosidade, que evidencia a presença de

componentes amorfos da fibra, como extrativos, ceras e outros resíduos graxos (MTIBE et al., 2015).

Figura 16 - Fibras de paina *in natura* nas seguintes ampliações: (a) 50 x e (b) 500 x.



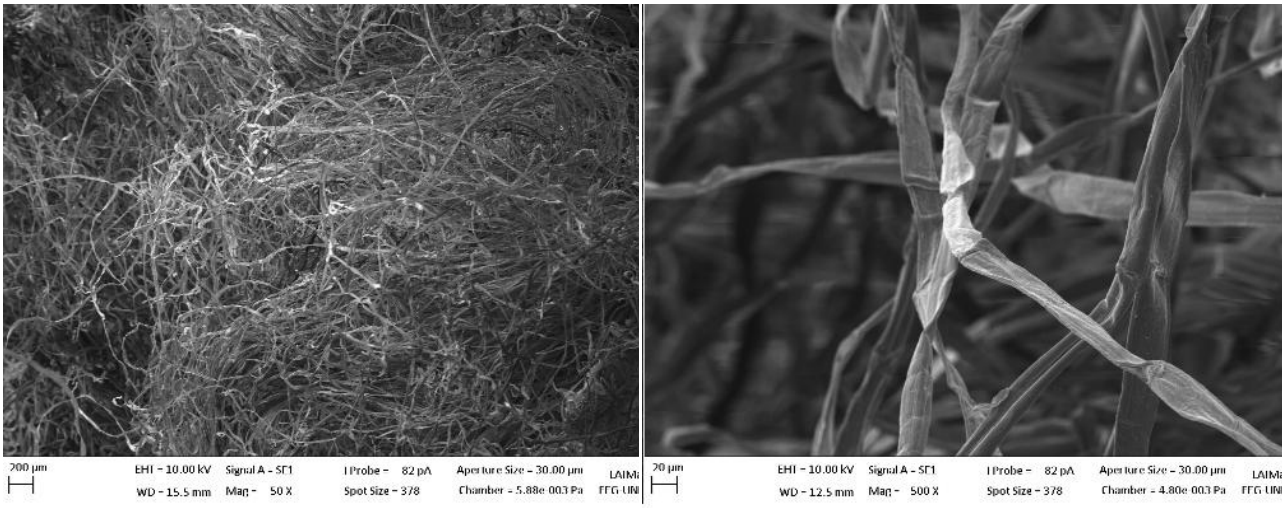
(a) (b)

Fonte: (MEV – UNESP Guaratinguetá)

No tratamento alcalino ocorre a quebra de ligações de hidrogênio que são responsáveis pela união das cadeias de celulose, originando então uma superfície mais rugosa, com uma maior área de contato em comparação as fibras *in natura*. O ataque químico pelo hidróxido de sódio provoca o aparecimento de fissuras pela dissolução da hemicelulose (PEREIRA et al., 2010). Nesse processo ocorre, também, a remoção de lignina e de outros componentes amorfos presentes na camada superficial das fibras (JESUS et al., 2015).

Na imagem da Figura 17 é possível observar a superfície das fibras de paina após o tratamento alcalino. Nota-se que com a remoção dos constituintes amorfos a superfície apresenta um aspecto mais poroso e com maior número de reentrâncias. Analisando as imagens juntamente com os resultados obtidos no difratograma observa-se que os constituintes amorfos foram removidos devido a um aumento significativo da cristalinidade relatividade das fibras tratadas quando comparadas com as fibras *in natura.*

Figura 17 - Fibras de paina após tratamento alcalino nas seguintes ampliações: (a) 50 x e (b) 500 x.



(a) (b)

Fonte: (MEV – UNESP Guaratinguetá)

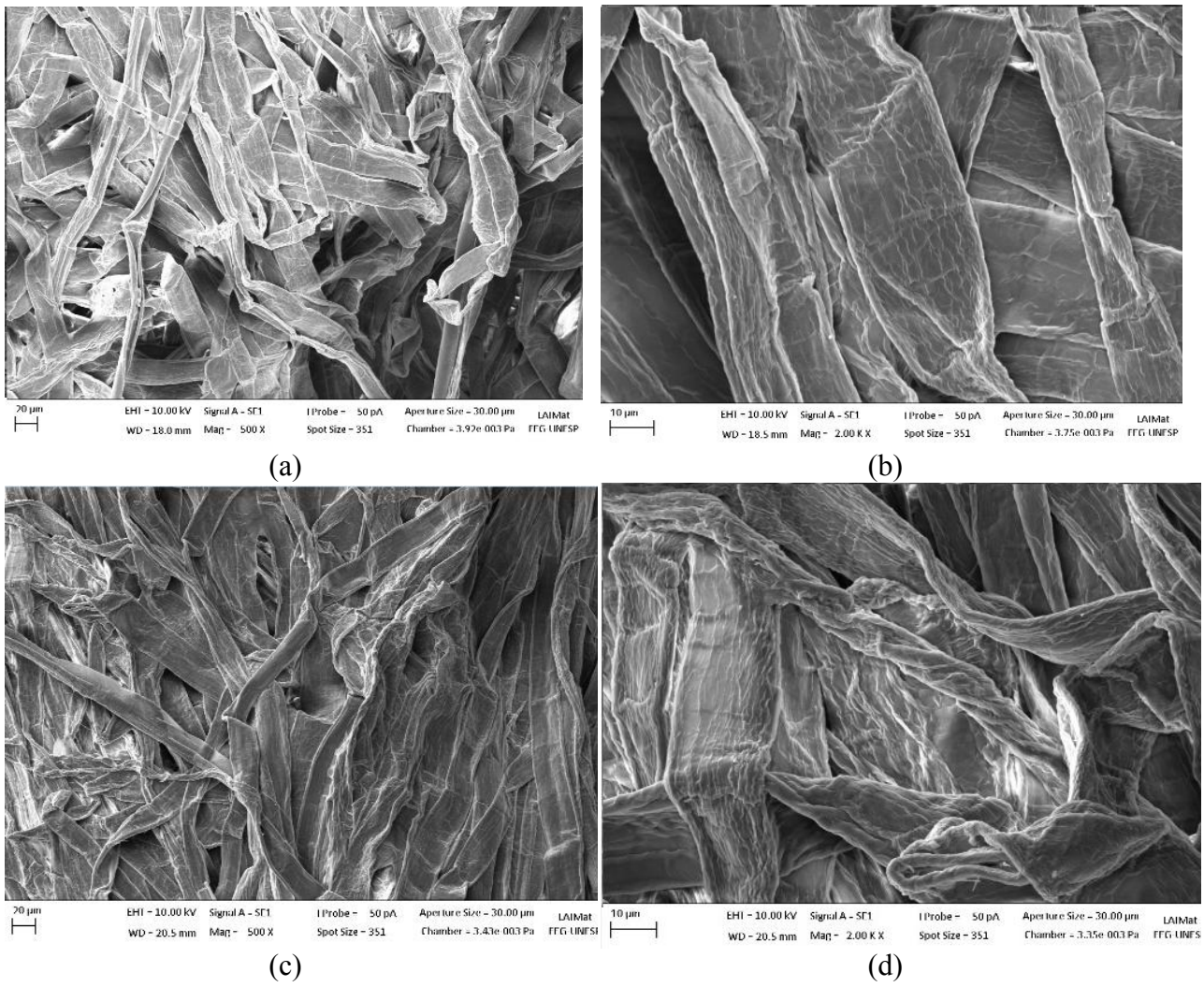
Analisando a imagem das fibras de paina após o branqueamento, Figura 18, é possível observar na parede celular das fibras branqueadas B1 e B2 uma superfície mais exposta e rugosa, sem indícios da ocorrência do processo de fibrilação, ou seja, o desmembramento dos feixes de fibras devido à remoção dos componentes amorfos, que normalmente ocorre para outras fibras lignocelulósicas após o branqueamento (BENINI, 2015). O processo de fibrilação é responsável por expor a celulose na forma de microfibrilas e com a parede celular livre de componentes não celulósicos, os polissacarídeos da celulose estão mais vulneráveis a receber tratamentos posteriores para produção de nanocelulose (SOUZA et al., 2013;ALENDAR et al., 2008).

A não ocorrência de fibrilação nas fibras de paina após os branqueamentos é mais um indicativo da presença de lignina residual nas fibras, que foi responsável pela coloração mais amarelada das suspensões, em especial da suspensão 1.

Não é possível notar grande diferença na morfologia das fibras B1 e B2, representadas na imagem da Figura 18, assim como nos difratogramas das mesmas, indicando que a remoção da lignina entre os dois branqueamentos não foi significativa, embora a mudança da coloração tenha sido efetiva. Analisando juntamente os resultados de TGA, as fibras B1 e B2 apresentam picos semelhantes de degradação, comprovando mais uma vez que a remoção de lignina entre esses dois tratamentos foi mínima, porém esta pequena remoção foi o suficiente para elevar a alvura das fibras.

Após os branqueamentos a superfície das fibras se encontra mais limpa e dessa maneira suscetível ao ataque ácido para produção de nanocelulose (PEREIRA et al., 2010).

Figura 18 - - Fibras de paina branqueadas (a) B1 (50x), (b) B1 (500 x), (c) B2 (500x) e (d) B2 (2000x).



Fonte: (MEV – UNESP Guaratinguetá)

Para avaliar a morfologia das nanoceluloses em suspensões foi necessário depositar um pouco da suspensão em uma placa de Petri e colocar para secar em estufa a 30°C durante 48h. Após a secagem foi realizado a deposição de uma camada de ouro para avaliar se as imagens no MEV poderiam evidenciar a presença de nanofibras.

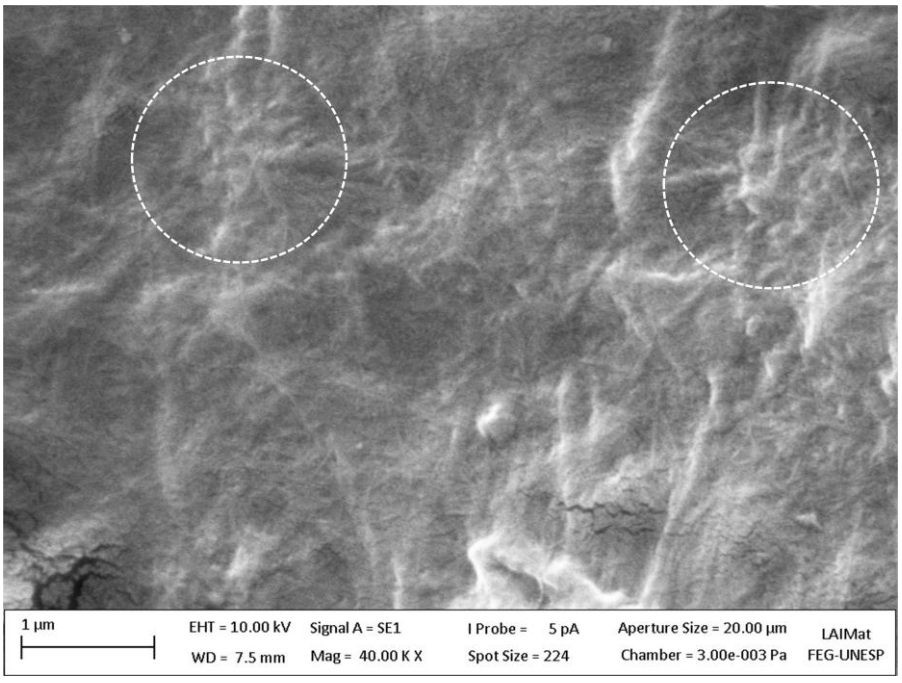
De acordo com a literatura, a morfologia esperada para as nanoceluloses são fibras acirculares, onde o comprimento apresenta dimensões superiores ao da largura (TEODORO et

al., 2011). Uma das características importantes para aplicações dos nanocristais como reforço de matrizes poliméricas é a razão de aspecto, definida como a relação entre a maior e a menor dimensão, em geral comprimento/largura. Quanto maior seu valor, maior a capacidade de reforço do material (MORAIS et al., 2010).

A microscopia permite visualizar as dimensões, a forma e a disposição dos nanocristais de celulose (TEODORO et al., 2011). Desse modo é possível determinar a razão comprimento/diâmetro, ou L/D, e discutir os efeitos dos tratamentos e das condições de hidrólise.

A morfologia da nanopartículas de celulose presentes na suspensão 1 está representada na imagem da Figura 19. É possível observar regiões que apresentam a morfologia típica de nanocelulose, porém as fibras estão aglomeradas. A razão de aspecto média encontradas nessas fibras foi de 9,5, com as fibras apresentando uma largura média de 60 nm e comprimento médio de 570 nm. A suspensão 1 foi a que apresentou o menor índice de cristalinidade dentre as outras soluções adquiridas, e a que apresentou tamanhos maiores de largura da nanofibra.

Figura 19 - Nanofibras de celulose, Suspensão 1, ampliadas 40.000 x.

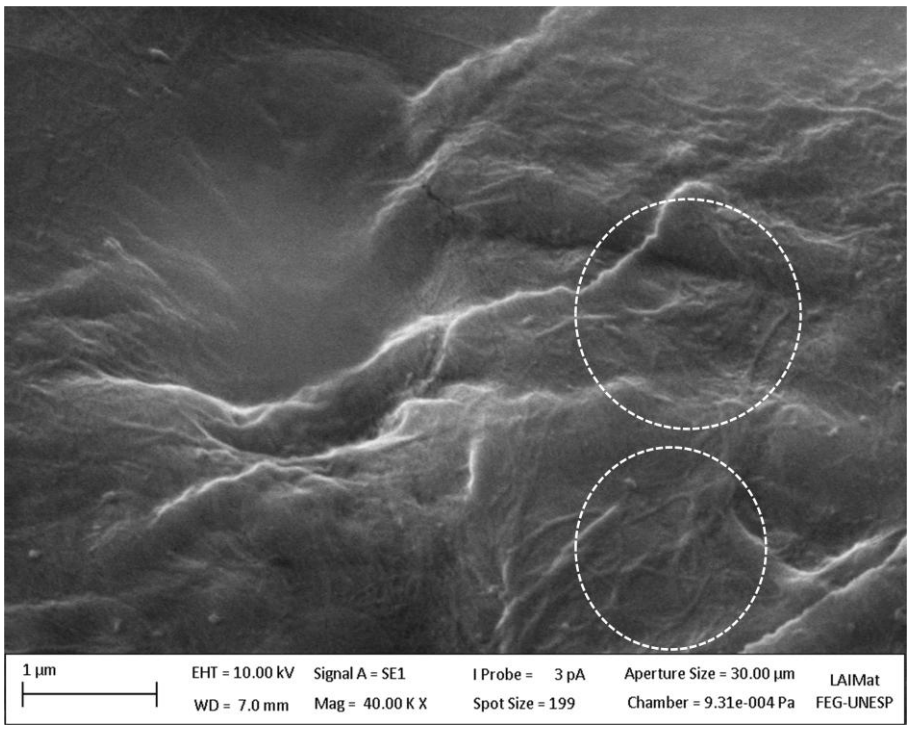


Fonte: (MEV – UNESP Guaratinguetá).

A morfologia das nanopartículas da suspensão 2 está representada na imagem da Figura 20. Também se observa regiões com morfologia típicas de nanocelulose, e fibras bem

aglomeradas. A razão de aspecto média encontradas nessas fibras foi de 13,75, com as fibras apresentando uma largura média de 40 nm e comprimento médio de 550 nm.

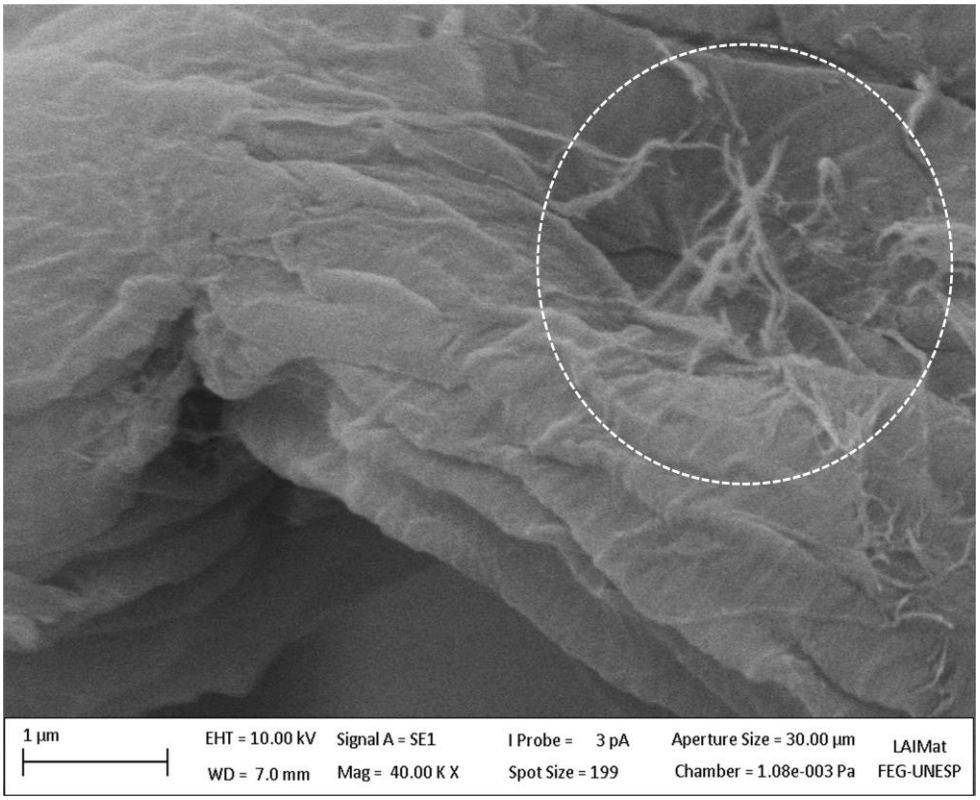
Figura 20 - Nano fibras de celulose, Suspensão 2, ampliadas 40.000 x



Fonte: (MEV – UNESP Guaratinguetá).

Nas imagens das nanofibras obtidas na suspensão 3, Figura 21, também se observa regiões com morfologia típicas de nanocelulose, e fibras menos aglomeradas. A razão de aspecto média encontradas nessas fibras foi de 19,05, com as fibras apresentando uma largura média de 60 nm e comprimento médio de 1170 nm.

Figura 21 - Nano fibras de celulose, Suspensão 3, ampliadas 40.000 x



Fonte: (MEV – UNESP Guaratinguetá)

Teodoro et al (2011) estudaram diversas condições de hidrólise ácida para obter nanocelulose de fibras de sisal. Em seu trabalho ele demonstra que longos tempos de hidrólise tendem a comprometer a estrutura cristalina da celulose. Temperaturas altas e tempos menores favorecem mais a extração da nano celulose do que tempos muito longos com temperaturas altas.

Os índices de cristalinidade encontrados estão acompanhando a dimensão da razão de aspecto, quanto maior o índice, maior a razão de aspecto encontrado e maior é a capacidade para ser utilizada como reforço mecânico em outros materiais.

Segundo Rosa et al (2010), os valores esperados médios de razão de aspecto é 40 ± 15, considerando a largura por volta de 10 nm e os comprimentos por volta de 500 nm. Os altos valores das dimensões encontrados nesse estudo podem ser decorrentes da aglomeração das nanocelulose e não das condições de hidrolise aplicadas (TEODORO et al., 2011).

6.3.4 Análise geral dos resultados

A fim de comparar todos os resultados obtidos foi feito a Tabela 7 para melhor observação.

Tabela 7 - Análise comparativa dos resultados obtidos

Suspensão	Coloração	Cristalinidade	Razão de Aspecto	Tamanho médio das nanofibras	Sulfonação
1	Marrom	88,60%	9,5	60 nm	Presença de ombro por volta de 350°C
2	Clara	91,20%	13,75	40 nm	Não houve
3	Clara	91,60%	19,05	60 nm	Não houve

A condição mais severa de hidrólise (suspensão 1) proporcionou um escurecimento da suspensão, com possíveis reações de degradação da celulose (amorfa e cristalina) e consequentemente redução do índice de cristalinidade, contudo o processo de sulfonação foi mais efetivo quando comparado com as demais suspensões.

Nas condições mais brandas (suspensão 2 e 3) a sulfonação não foi efetiva, porém, foi possível obter nanofibras com maior razão de aspecto e com maior índice de cristalinidade.

A olho nu, as suspensões 2 e 3 apresentaram aspecto turvo e homogêneo sem ocorrência de sulfonação , porém, isso pode ser devido às partículas de fibras macrométricas em suspensão que possuem densidade inferiores que a da suspensão.

Outro ponto a se destacar em todas as suspensões é a alta aglomeração das partículas, o que dificulta a visualização de nano partículas.

Em todas as suspensões foi observado um grande número de partículas micrométricas, o que dificulta a ação do ataque ácido para transformação das fibras em nanofibras, reduzindo o rendimento do processo de hidrólise. O grande volume de partículas macrométricas é devido à dificuldade em transformar as fibras *in natura*, tratadas e branqueadas em partículas menores para realizar a hidrólise ácida.

7 Conclusão

Através do trabalho realizado foi possível obter partículas nanométricas de celulose provenientes das fibras de paina, uma fibra sem valor agregado e até então sem muitos estudos que viabilizam sua utilização comercial.

Com os tratamentos químicos utilizados, foi possível uma remoção efetiva de material amorfo, obtendo no final uma fibra de celulose com índice de cristalinidade de aproximadamente 74%. Resultado esse comprovado através dos difratogramas DRX e das análises termogravimétricas realizadas.

Com as condições de hidrólise utilizadas foi possível obter suspensões estáveis de nanofibras de celulose, que apresentaram razão de aspecto entre 9,5 e 19.

Os parâmetros de hidrólise utilizados influenciaram tanto na estabilidade das nanofibras, observadas pela efetividade da sulfonação, como na morfologia, na cristalinidade e no rendimento das reações.

Com uma análise geral dos resultados, é possível dizer que a melhor condição para se obter partículas altamente cristalinas e com alta razão de aspecto é a suspensão 3, obtida em suspensão com hidrólise ácida de 50% H_2SO_4(m/m) durante 30 minutos, em uma temperatura de 35°C. Nessa condição foi possível obter uma razão de aspecto por volta de 19, e um índice de cristalinidade por volta de 92%.

Conclui-se que o objetivo do projeto foi alcançado, obtendo-se nanofibras de celulose a partir das fibras provenientes da planta *Chorisia Speciosa St. Hil*, popularmente conhecida como paina.

REFERÊNCIAS

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para misturar com poliolefinas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p.114-122, 2013.

ALENDAR, A., SAIM, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultures residues – Wheat straw and soy hulls. BioresourceTechnology, **Essex**, v.99, n.6, p.1664 – 1671, 2008.

ALVES, J. M. B. e MACRI R. C. V. Etanol de segunda geração: estudo de materiais lignocelulósicos e aplicações da lignina. **Ciência & Tecnologia**, v. 5, n. 1, 2013.

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da Chorisia Speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. 106 f. Dissertação de mestrado em materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C.; SYNDENSTRICKER, T. H. D. Utilização da fibra de paina (Choirisia Speciosa) como sorvente de óleo cru. Parte II: caracterização da fibra X capacidade de sorção. 3° CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. Salvador. Outubro, 2005.

ASHORI, A., HARUN, J., RAVERTY, W. D., YUSOFF, M. N. M., Chemical and Morphological Characteristics of Malaysian Cultivated Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) Fiber. **Polymer-Plastics Thecnology and engineering**, v. 45, n. 1, p.131-134, 2006.

BARNETO, A.G., VILA, C., ARIZA, J. Eucalyptus Kraft pulping production: thermogravimetry monitoring. **Thermochimica Acta**. v. 520, n. 1, p.110 – 120, 2011.

BARZCA, M. V. Hidrolise. Disponível em: <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Hidrolise.pdf>, acesso em: 19 jul. 2014.

BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrílica por eletrofiação**. 2015. 163f. Tese (Doutorado em engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BENINI, K. C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar.** 2011. 125f. Dissertação de mestre em materiais. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SANTOS, T. N. S.; SILVA, F. C. S.; BRUM, P. R. C. Patenteamento em nanotecnologia: Estudo do setor de materiais poliméricos nano estruturados. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p.245-248, 2005.

BRASILEIRO; L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, D. P. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p.819-829, 2001.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, n. 94, p.154-169, 2013.

CAMARGO, L. A., PEREIRA, S. C., FARINAS, C. S., MARCONCICI, J. M., MATTOSO, L. H. C. Obtenção de nanowhiskers de celulose a partir dos resíduos da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Florianópolis, 19 a 22 de outubro de 2014.

CARDOSO, R. F. O., TEIXEIRA, E. M., PAES, M. C. D., TEIXEIRA, F. F., MATTOSO, L. H. C., MARCONCINI, J. M. Extração e caracterização de nanofibras de celulose a partir de palhas de milho. EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, São Carlos, 17 e 18 de setembro de 2009.

CHEN, W., YU, H., LIU, Y., HAI, Y., ZHANG, M. CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p.433 – 442, 2011.

CORREA, A.C., TEIXEIRA, E. M., PESSAN, L. A., MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v.17, n. 6, p.1183 – 1192, 2010.

ERONEN, P., ÖSTERBERG, M., JÄÄSKELÄINEN, A. S. Effect of alkaline treatment on cellulose supramolecular structure studied with combined confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Cellulose**, v. 16, n. 2, p.167 – 178, 2009.

FERREIRA, V. F. e da SILVA F. C. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Quim. Nova**, v.36, n.10, p.1514-1519, 2013.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVERIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrie residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**. n. 42, p.480-488, 2013.

GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p.1600-1604, 2013.

GALVANI, M. S. F, CARMONA, V.B., MARCONCINI, J. M. Branqueamento de raquis e cascas de macafiba visando a obtenção de celulose. VII WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO – EMBRAPA. Juiz de Fora/MG, 1 a 5 de setembro, 2014.

HUANG G. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **J.Material & Design** , v. 30, p. 3931-3934, 2009.

IOZZI, M. A. Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, n.1, p. 25-32, 2010.

JESUS, M.S.; SOUZA, T.B.; MORI, F.A. Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da microscopia eletrônica de varredura – MEV. **O Papel**, v. 76, n.8, p.61-63, agosto 2015.

KALITA, E.; NATH, B. K.; DEB, P.; AGAN, F., ISLAM, M. R; SAIKIA, K. High quality fluorescent cellulose nanofibers from endermic rice husk: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, n. 122, p. 308-313, 2015.

KARGARZADEH, H., SHELTAMI, R. M.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. Polymer, n. 56, p. 346-357, 2015.

KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y. ; ISLAM, M. N. ; MUSTAPHA, A. ; SUDESH, K. ; DUNGANI, R. ; JAWAID, M. . Production and modification of nanofribrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymers**, n. 99, p.649-665, 2014.

KOMURAIAH, A.; KUMAR, N. S.; PRASAD, B. D. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical propertiers. **Mechanics of composite materials**, v.50, n.3, p.509-528, 2014.

LI, W.; WU, Q.; ZHAO, X.; HUANG, Z.; CAO, J.; LI, J.; LIU, S. Enhanced thermal and mechanical properties of PVA composite formed with filamentous nanocellulose fibrils. **Carbohydrate Polymers**, n.113, p.403-410, 2014.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 2.ed. Nova Odessa. São Paulo: Ed. Plantarum, 1998.

LUNZ, J. N.; COUTINHO, P. R. ; SIMAO, R. A. Revisão dos métodos de obtenção de nanofibra de celulose e compatibilização por plasma. PAINEL PEMM, Rio de Janeiro, Outubro, 2012.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 2011. 161 f. Dissertação de mestrado em farmácia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MAIA, E. P.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **SIF**, v. 27; n. 2, p.217-232, 2003.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste surgarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, n. 86, p.1291-1299, 2011.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 20, p.462-473, 2014.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBROSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHY, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, vol. 18, n. 2, p.92-99, 2008.

MARTIN, A. R., MATTOSO, L. H. C., SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 19, n. 1, p.40-46, 2009.

MORAIS, J. P. S., NORÕES, A. K. M., SOUZA, N. F., ROSA, M. F. R., ALEXANDRE, L. C., RAPOSO, C., NUNES, A. K. S., PEIXOTO, C. A. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose provenientes de resíduos fibrosos de oleaginosas. Congresso Brasileiro de Mamona, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 224-228.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; ALEXANDRINO, L. C.; RIBEIRO A. C. Processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do línter de algodão. BOLETIM DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO / EMBRAPA ALGODÃO. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2012.

MTIBE, A.; LINGANISO, L. Z.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, n. 118, p. 1-8, 2015.

NASCIMENTO, P. H. A., MARIM, R. G., MARIM, B. M., OLIVEIRA, S. M. Branqueamento de casca de arroz utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino. **Biochemistry and Biotechnology Reports,** v.2, n.3, p.166-169, 2013.

OLIVEIRA, J.C.; MIRANDA, C. S.; DRUZIAN, J. I.; JOSÉ, N. M. Tendências tecnológicas dos compósitos contendo nanocelulose. **Cadernos de Prospecção**, v.7, n.3, p.439-446, 2014.

PEREIRA A.L.S.; CORDEIRO, E. M. S., NASCIMENTO, D. M., MORAIS, J. P. S., SOUZA, M. S. M., ROSA, M.F. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. V CONNEPI – CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 2010

PEREIRA, P.H.F.; ROSA, M. de F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K.C.C de. C.; MILANESE, A.C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D.R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n.1, p. 9-22, 2015.

PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wet ability of natural fibers. **Applied Surface Science**, v.253, p.3627-3635, 2007.

PINHEIRO, J. A., SOUZA, F. N., ROSA, M. F , BRIGIDA, A.I., MORAIS, J. P. S., CASSALES, A.R., SOUZA, M. S. M.F., PINHEIRO, F. G. C. Análise comparativa entre dois processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de dendê. 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL). 2013.

ROMÃO, C. M. N. **Estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais**. 2003. 147 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2003.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; IMAM, S. H.; NASCIMENTO, D. M.; MONTEIRO, A. K.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. Nanocelulose de fibras de coco imaturo para aplicação em nanocompósitos. EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, São Carlos, setembro, 2009.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E.S., SOUZA, M. S. M., FIGUEIREDO, M. C. B., NASCIMENTO, D. M., MATTOS, L. H. C. Nanocelulose de Fibra de coco imaturo. **Comunicado técnico on line**, v. 158, Setembro, 2010, Fortaleza-CE.

ROSA, S. M. L., REHMAN, N., MIRANDA, M. I. G., NACHTIGALL, S. M. B., BICA, C. I. D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v.87, n.2, p.1131 – 1138, 2012.

ROSA, S. M. L. **Isolamento de nano cristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nano compósito de polipropileno**. 2012. 97f. Dissertação de doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influencia do tratamento das fibras nas propriedades**. Polímeros,** v.20 n.3, p.194-200, 2010.

SEGAL,L.; CREELY, J.;MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786–794, 1959.

SILVA, R.; HARAGUICHI, S. K.; MUNIZ, E. C. e RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**, v.32, n.3, p.661-671, 2009.

SOUZA, N. F.; SOUZA, M. S. M.; ROSA, M. F.; MORAIS, J. P. S.; NASCIMENTO, D. M.; NOROES, A. K. M. Caracterização das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê para posterior utilização em nanomateriais. V CONNEPI – CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO. Maceió, Novembro, 2010.

SOUZA, F. N., PINHEIRO, J. A., BRIGIDA, A.I., MORAIS, J. P. S., ALEXANDRE, L. C., SOUZA, M. S. M.F., ROSA, M. F. Obtenção de nanocelulose extraída de resíduos lignocelulósicos da prensagem do mesocarpo do dendê. EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, São Carlos, 10 a 13 de junho de 2013.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v.20, n.4, p.264-268, 2010.

TEODORO, K.B.R.; TEIXEIRA E.M, CORREA, A.C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L. H.C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v.2, n.4, p. 280-285, 2011.

ZIMMERMANN, M.V.G.; TURELLA, T.C.; ZATTERA, A. J. Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. **Polímeros**, v.24, n.1, p.58-64, 2014.