

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Aline Merlini

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA NA
OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE *PINUS*
*TAEDA***

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Santa
Catarina - UFSC, como requisito para
a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio
Francisco Machado

Coorientador: Dr. Vanderlei
Constantino de Souza

Florianópolis, SC
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Merlini, Aline

Avaliação das condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose de pinus taeda / Aline Merlini ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado ; coorientador, Vanderlei Constantino de Souza. - Florianópolis, SC, 2016.

89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3. Celulose. 4. Nanocristais de celulose. 5. Hidrólise ácida. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Souza, Vanderlei Constantino de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Aline Merlini

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA NA
OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE *PINUS
TAEDA***

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração *Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2016.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado
Orientador

Dr. Vanderlei Constantino de Souza
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Wüst Zibetti

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri

Este trabalho é dedicado aos meus pais em agradecimento ao amor, suporte e educação que recebi ao longo dos anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Ricardo A. F. Machado, pelas oportunidades, apoio e orientação que recebi ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador Dr. Vanderlei pelas conversas descontraídas e pelas dúvidas sanadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço em especial ao Marcello por estar sempre presente, pelas palavras de apoio e pela compreensão durante minha ausência.

A minha família pelo amor e apoio.

A coordenação da Central de Análises do EQA/UFSC, em especial ao Leandro, pela disponibilidade e caracterizações realizadas.

Aos técnicos do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelo treinamento e pelas análises prestadas.

A coordenação dos Laboratórios de pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO) e Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESQ) pela ajuda prestada em caracterizações ou empréstimo de equipamentos.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Processos (LCP) que sempre estiverem de alguma forma ajudando na realização deste trabalho.

Agradeço a empresa Celulose Irani S.A. pela colaboração e parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos membros da banca e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC pela oportunidade.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

Se, a princípio, a ideia não é absurda, então
não há esperança para ela.

(Albert Einstein)

RESUMO

A busca por materiais inovadores e desenvolvidos a partir de recursos renováveis impulsionaram pesquisas direcionadas a obtenção de nanocristais de celulose. Diversas aplicações vêm sendo estudadas. Entretanto, é necessário um bom entendimento da influência das condições de tratamento para obtenção de materiais de alta qualidade, com alto rendimento e com menor custo possível. Neste trabalho, nanocristais de celulose (NCCs) foram isolados a partir de fibras de celulose kraft de *Pinus taeda* através de tratamento químico seguido de hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Foram avaliados os efeitos da temperatura, concentração de ácido sulfúrico e tempo de hidrólise em relação ao rendimento, a composição, a cristalinidade, a estabilidade térmica e a estrutura dos NCCs. A fibra bruta, branqueada e os NCCs foram caracterizados por meio de rendimento, espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas (TGA e DTG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Com as análises de FTIR, observou-se que grande parte da lignina foi removida após o tratamento químico. Os nanocristais de celulose obtidos apresentaram forma esférica e/ou de haste, tamanho nanométrico variando entre 0,5 a 96 nm, rendimento de até 85% nas condições mais brandas de reação e, em condições severas, observou-se a degradação dos NCCs com rendimentos inferiores a 2%. Através da hidrólise ácida controlada foram obtidas amostras com índice de cristalinidade superiores ao da fibra bruta e houve a formação de NCCs com coexistência das estruturas cristalinas I e II nos tratamentos realizados com temperatura de 35 °C, independente do tempo de reação e da concentração de ácido utilizadas. Para as amostras preparadas a 45 °C foram obtidos NCCs de celulose I. As melhores condições para obtenção de NCCs de *Pinus taeda* foram observadas com 30 min de reação, tanto para as condições de 66% H₂SO₄ e temperatura de 45 °C, bem como de 71% H₂SO₄ e temperatura de 35 °C. Nestas condições, os NCCs apresentaram rendimento e cristalinidade de 20-25% e 80%, respectivamente. As análises de estabilidade térmica demonstraram que os NCCs compostos de estrutura cristalina de celulose I apresentam maior estabilidade térmica.

Palavras-chave: celulose, hidrólise ácida, nanocristais de celulose, polimorfos de celulose.

ABSTRACT

The search for innovative materials and developed from renewable resources drove researches directed to obtain nanocrystals of cellulose. Various applications are being studied. However, it is necessary a good understanding of the influence of the treatment for obtaining high quality materials, with high yield and with the lowest possible cost. The cellulose nanocrystals (CNCs) were isolated from the kraft pulp fibers of *Pinus taeda* through chemical treatment followed by acid hydrolysis with sulfuric acid. We evaluated the effects of temperature and concentration of sulfuric acid and time of hydrolysis in relation the yield, composition, crystallinity, thermal stability and structure of the CNCs. Crude fiber, bleached and the CNCs were characterized by means of infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), thermal analysis (TGA and DTG), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). With FTIR analyzes, it was observed that a large part of the lignin was removed after the chemical treatment. The nanocrystals pulp obtained showed spherical shape and/or rod, the nanometric size ranging from 0.5 to 96 nm, yield up to 85% in milder conditions of reaction and, in severe conditions, it was observed the degradation of the CNCs with incomes below the 2%. Through the acid hydrolysis controlled samples were obtained with crystallinity index higher than the crude fiber and there was the formation of the CNCs with coexistence of crystalline structures I and II in treatments with temperature of 35 °C, independently of the time of reaction and the concentration of acid used. For the samples prepared at 45 °C were obtained pulp CNCs I. The best conditions for obtaining CNCs *Pinus taeda* were observed with 30 min of reaction both to the conditions of 66% H₂SO₄ and temperature of 45 °C, as well as of 71% H₂SO₄ and temperature of 35 °C. Under these conditions, the CNCs presented crystallinity and yield of 20-25% and 80%, respectively. Thermal stability analyzes demonstrated that the CNCs compounds of lifes architecture of cellulose crystalline I present greater thermal stability.

Keywords: cellulose, acid hydrolysis, cellulose nanocrystals, cellulose polymorphs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Estrutura química básica da celulose mostrando a unidade de repetição celobiose; (b) Estrutura de uma fibra de celulose.	28
Figura 2 - Transformação da celulose nativa em vários polimorfos.	31
Figura 3 - Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) triclinica I α e (b) monoclinica I β	32
Figura 4 - Padrão das ligações de hidrogênio para: (a) celulose I e (b) celulose II.	33
Figura 5 - Principais etapas envolvidas na preparação de nanopartículas de celulose.	34
Figura 6 - NCCs preparados a partir de diferentes fontes: a) algodão; b) madeira; c) papel <i>tissue</i> ; d) bagaço da cana-de açúcar; e) casca de arroz.	35
Figura 7 - a) Microfibrila de celulose com regiões amorfas e cristalinas; e b) nanocristais de celulose após dissolução das regiões amorfas.	37
Figura 8 – Mecanismo da reação (a) hidrólise com ácido sulfúrico; e (b) esterificação da superfície dos NCCs.	38
Figura 9 - Mecanismo de hidrólise com ácido clorídrico.	39
Figura 10 – Obtenção de NCCs por hidrólise ácida com ácido sulfúrico.	40
Figura 11 - Fluxograma das etapas utilizadas na obtenção NCCs	44
Figura 12 - Imagens das fibras de pinus: (a) celulose kraft de pinus – CKP; (b) celulose branqueada - CKPB.	50
Figura 13 - Imagens de MEV da superfície das fibras: (a) celulose kraft de pinus – CKP; (c) celulose branqueada - CKPB.	50
Figura 14 - Espectros de FTIR: (a) Celulose de pinus – CKP e celulose branqueada - CKPB; hidrólise ácida com 66% m/m de H ₂ SO ₄ e temperaturas de (b) 35 °C e (c) 45 °C; e hidrólise com 71% m/m de H ₂ SO ₄ e temperaturas de (d) 35 °C e (e) 45 °C. Os tempos de reação de 10, 20, 30, 60 e 120 min correspondem às amostras NCC10, NCC20, NCC30, NCC60 e NCC120, respectivamente.	52
Figura 15 - Rendimento dos NCCs em relação ao tempo de hidrólise.. 54	
Figura 16 - Difração de raios x para: (a) hidrólise ácida com 66% m/m de ácido sulfúrico e temperatura de 35 °C; (b) ácido 66% e 45 °C; (c) ácido 71% e 35 °C; (d) ácido 71% e 45 °C; e (e) CKP e CKPB.	56
Figura 17 - Análises térmicas: TGA (a) e DTG (b) para CKP e CKPB.60	
Figura 18 - Análises térmicas dos NCCs preparados nas diferentes concentrações de ácido, temperatura e tempo de reação.	62
Figura 19 - Imagens de MET para NCCs com forma: (a) esférica; (b) haste; (c) e (d) aglomeração de partículas maiores.	65

Figura 20 - Diâmetro de partículas para: (a) 66% m/m H₂SO₄ e T = 35 °C; (b) 66% m/m H₂SO₄ e T = 45 °C e (c) 71% m/m H₂SO₄ e T = 35 °C.
..... 67

LISTA DE QUADROS

Tabela 1 - Composição química da celulose kraft de pinus (CKP) antes e após o processo de purificação por branqueamento (CKPB).....	49
Tabela 2 - Rendimento dos NCCs em diferentes concentrações de ácido, temperatura e tempo de reação.....	53
Tabela 3 - Cristalinidade da CKP, CKPB e NCCs.....	58
Tabela 4 - Faixa de diâmetro dos NCCs.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Celulose microfibrilada de algas
ANOVA – Análise de variância
ASTM – American Society for Testing and Materials
BNC – Nanocelulose bacteriana
CKP – Celulose kraft de pinus
CKPB – Celulose kraft de pinus branqueada
NCC10, NCC20, NCC30, NCC60 e NCC120 – Nanocristais de celulose preparados com tempos de hidrólise ácida de 10, 20, 30, 60 e 120 min, respectivamente
NCC – Nanocristal de celulose
NCCs – Nanocristais de celulose
DTG – Termogravimetria Derivada
DRX – Difractometria de raios x
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
FTIR – Espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier
 I_{am} – Intensidade mínima no vale entre o plano (002) e (110)
 I_c – Índice de cristalinidade (%)
 I_{002} – Pico de intensidade correspondente ao cristalino
 m_f – Massa final (g)
 m_i – Massa inicial (g)
m/m – Massa/massa
MCC – Celulose microcristalina
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFC – Celulose microfibrilada
n (%) – Rendimento (%)
NFC – Celulose nanofibrilada
TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry
t-NCC – Celulose nanocristalina de tunicados
TGA – Análise Termogravimétrica
v/v – Volume/volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos	24
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 FIBRAS VEGETAIS	27
2.1.1 Celulose.....	27
2.1.2 Hemicelulose.....	28
2.1.3 Lignina	29
2.2 PINUS	29
2.2.1 <i>Pinus taeda</i>	30
2.3 POLIMORFOS DA CELULOSE.....	30
2.3.1 Celulose I e II.....	31
2.4 NANOCELULOSE: NCCs, NFC e MFC	33
2.5 NANOCRISTAIS DE CELULOSE - NCCs.....	35
2.5.1 Métodos de obtenção de NCCs.....	36
2.5.1.1 Hidrólise ácida com ácido sulfúrico	37
2.6 PRODUÇÃO DE NCCs PARA USO INDUSTRIAL	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	43
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.2.1 Purificação da celulose kraft: Branqueamento	43
3.2.2 Caracterização química da celulose	43
3.2.3 Obtenção de nanocristais de celulose (NCCs)	44
3.2.4 Caracterizações: celulose e NCCs.....	45
3.2.4.1 Rendimento dos NCCs	45
3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de varredura – MEV	45
3.2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão – MET	45
3.2.4.4 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR	46
3.2.4.5 Análises térmicas: Análise termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	46
3.2.4.6 Difractometria de raios x – DRX	47
3.2.4.7 Tratamento estatístico.....	47
4 RESULTADOS.....	49

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE	49
4.2 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER: FTIR.....	51
4.3 RENDIMENTO DOS NCCs.....	53
4.4 CRISTALINIDADE DOS NCCs.....	55
4.5 ANÁLISES TÉRMICAS	59
4.6 MORFOLOGIA	65
5 CONCLUSÃO	71
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
7 REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os consumidores, o governo e as indústrias estão cada vez mais exigentes em relação a produtos desenvolvidos a partir de recursos renováveis, que são biodegradáveis, não baseados em petróleo, com carbono neutro e com baixos riscos a saúde e segurança humana e ambiental (MOON et al., 2011). Neste contexto, duas áreas científicas se tornaram promissoras: a nanotecnologia, com o desenvolvimento de materiais mais eficientes, e os produtos sustentáveis, provenientes de matérias-primas não alimentares (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; CAO; WANG, 2011).

Materiais de base biológica podem ser utilizados como substitutos de materiais à base de petróleo para superar os problemas ambientais. Estes materiais oferecem vantagens como renovabilidade, biodegradabilidade e respeito ao meio ambiente (NETO et al., 2013). A celulose, além de ser um recurso renovável, é o mais abundante homopolímero na terra e é composta de feixes de microfibrilas, que são compostas de regiões cristalinas e amorfas (MURALI et al., 2013). Os nanocristais de celulose correspondem a parte cristalina que permanece após a remoção dos domínios amorfos da celulose (ROSA et al., 2010; ROSLI; AHMAD; ABDULLAH, 2013). Existem vários métodos disponíveis para a extração de NCCs, que incluem a hidrólise enzimática ou microbiana (SATYAMURTHY; VIGNESHWARAN, 2013) e a hidrólise ácida (NETO et al., 2013). A hidrólise com ácido sulfúrico é o método mais utilizado para a extração de NCCs a partir de materiais naturais de base biológica, devido à formação de cargas de sulfato na superfície do material que auxilia na estabilização da suspensão (FAHMA et al., 2011).

Recentemente, interesse considerável foi dirigido à obtenção de NCCs devido às propriedades melhoradas quando comparados com as fibras celulósicas, tais como: baixa expansão térmica, elevada relação de aspecto, elevada área superficial por unidade de volume, grande resistência e rigidez (FUKUZUMI et al., 2009; CHEN et al., 2009, MOON et al., 2011). Estas novas propriedades relatadas podem proporcionar aos NCCs muitas aplicações em nanocompósitos, como agente de reforço, fabricação de papel, aditivos de revestimento, embalagens de alimentos, barreiras de gás, entre outros (CHEN et al., 2009; BELBEKHOUCHE et al., 2011).

Nanocristais de celulose podem ser isolados a partir de várias fontes celulósicas, como plantas, tunicados, bactérias, algas, entre outros (BRINCHI et al., 2013). Entretanto, estudos anteriores apontam que as

madeiras de eucalipto e de pinus são as mais indicadas para esse fim, pois apresentam alto teor de celulose quando comparadas com outras plantas ou rejeitos agrícolas (EDGAR; GRAY, 2003; BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006; BRINCHI et al., 2013). O alto teor de celulose resulta em maior rendimento e produtos de alta qualidade (HON, 1996). Este tipo de celulose é também amplamente utilizada no setor de celulose e papel; portanto, apresentam um sistema de produção e purificação amplamente desenvolvido.

Nos últimos anos os estudos visando melhorar a eficiência, a qualidade e a economia do processo de isolamento de nanocristais de celulose têm sido intensificados. O isolamento de NCCs em larga escala para uso industrial como reforço ou aditivo funcional em produtos comerciais deve ser eficiente e economicamente viável (MATHEW et al., 2014; CHAUVE e BRAS, 2014). A eficiência destes processos depende das condições de tratamento (tempo, temperatura e concentração de ácido), a natureza da matéria-prima e as propriedades do agente hidrolítico (SUKUMARAN et al., 2009). Portanto, entender a influência das condições de tratamento na obtenção de NCCs é indispensável para a obtenção de um material de alta qualidade, alto rendimento e com menor custo possível.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar a influência das condições de hidrólise ácida (temperatura, tempo e concentração de ácido sulfúrico) na obtenção de nanocristais de celulose de *Pinus taeda*.

1.1.2 Objetivos Específicos

- analisar se o processo de branqueamento empregado é eficiente na purificação da celulose kraft de *Pinus taeda*;
- comparar diferentes condições de preparo (tempo de reação, temperatura e concentração de ácido sulfúrico) na obtenção de NCCs;
- avaliar se as condições de hidrólise ácida influenciam nas características dos nanocristais de celulose obtidos;

- determinar as melhores condições de reação para a obtenção de NCCs de alta qualidade.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este documento está estruturado em 6 capítulos. O Capítulo 1, Introdução, descreve a importância e a motivação para o desenvolvimento deste trabalho, e os objetivos a serem alcançados. No Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, são apresentadas a contextualização sobre fibras vegetais, composição, polimorfos de celulose, celulose de pinus, nanocelulose, nanocristais de celulose e formas de obtenção. O Capítulo 3 descreve a metodologia e as condições empregadas na obtenção e caracterização dos nanocristais de celulose. No capítulo 4 são apresentados os resultados das caracterizações realizadas e no Capítulo 5 são abordadas as principais conclusões discutidas na dissertação. Por fim, nos Capítulos 6 e 7 são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS VEGETAIS

Problemas ambientais, como o aquecimento global e o futuro esgotamento dos recursos petrolíferos, têm provocado um grande interesse no desenvolvimento de materiais ambientalmente sustentáveis (MIAO et al., 2014). Materiais de base biológica podem substituir materiais à base de petróleo para superar os problemas ambientais. Estes materiais oferecem vantagens por serem renováveis e biodegradáveis. Eles são compostos de celulose (35 a 83% em base seca), lignina (1 a 43% em base seca), hemicelulose (0 a 30% em base seca) e, em menor quantidade, compostos inorgânicos e extrativos (NETO et al., 2013; SILVA et al., 2009; BRINCHI et al., 2013).

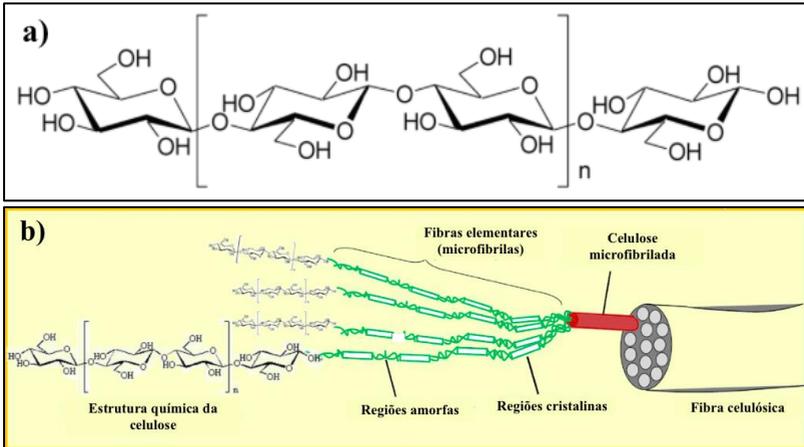
Fibras vegetais podem ser obtidas de fontes madeireiras e não madeireiras. As fontes madeireiras, como pinus e eucalipto, são as de maior interesse comercial, pois resultam em maior produtividade e em produtos de alta qualidade (PIOTO, 2003; UMMARTOYOTIN; MANUSPIYA, 2015). Fibras de fontes não madeireiras podem ser obtidas do sisal, linho, algodão, bambu, resíduos da agricultura, entre outros (GHAREHKHANI et al., 2015; MURALI et al., 2013).

2.1.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na crosta terrestre, bem como um recurso renovável e biodegradável. É o principal componente estrutural das células vegetais (MURALI et al., 2013; HANSSON et al., 2009; ROSA et al., 2010). A produção mundial deste biopolímero está estimada entre 10^{10} a 10^{11} ton/ano (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005), porém, apenas cerca de 6×10^9 toneladas são processadas por indústrias papeleiras, têxteis, de materiais e indústrias químicas (SIMON et al., 1998).

A estrutura química da celulose é composta por um homopolissacarídeo linear composto de unidades de D-glucopiranosose ligadas entre si por β -1,4-glicosídicas, como observado na Figura 1 (a). A unidade de repetição é um dímero de glicose, conhecido como celobiose (KHALIL; BHAT; YUSURA, 2012). Cada monômero possui três grupos hidroxilo que, juntamente com a sua capacidade de formar ligações de hidrogênio, desempenham um papel importante na estabilização e organização da cadeia de celulose em uma estrutura altamente ordenada (JOHN; THOMAS, 2008).

Figura 1 – (a) Estrutura química básica da celulose mostrando a unidade de repetição celobiose; (b) Estrutura de uma fibra de celulose.



Fonte: (a) Siqueira, Bras e Dufresne (2010); (b) Adaptado de Lavoine et al. (2012).

O comprimento de uma molécula de celulose nativa é de pelo menos 5000 nm. Moléculas de celulose são lineares e são agregadas por meio de forças de van der Waals e duas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (GARDNER et al., 2008). A molécula de celulose com várias cadeias organizadas forma as fibrilas primárias com diâmetro médio de 3,5 nm. A agregação de fibrilas forma as microfibrilas com diâmetro entre 10 e 35 nm (CHINGA-CARRASCO, 2011). Cada microfibrila pode ser considerada como uma cadeia de cristais de celulose com ligações ao longo do eixo das microfibrilas por domínios amorfos desordenados como observado na Figura 1 (b) (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

2.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é formada por polissacarídeos. A sua estrutura compreende um grupo de polissacarídeos compostos por uma combinação de açúcares com anéis de 5 e 6 carbonos. Ela difere da celulose em três aspectos: (1) contêm diversas unidades de açúcar diferentes, enquanto que a celulose contém apenas unidades D-glucopiranosose ligadas entre si por β -1,4-glicosídicas; (2) apresentam um considerável grau de ramificação com cadeias laterais pendentes

contendo grupos que dão origem à sua natureza não cristalina, ao passo que a celulose é um polímero linear; (3) o grau de polimerização da celulose nativa é 10 a 100 vezes maior do que a de hemicelulose. O grau de polimerização de hemicelulose é de cerca de 50 a 300 (JOHN; THOMAS, 2008).

A função da hemicelulose é formar a matriz de suporte para as microfibrilas de celulose. A hemicelulose é muito hidrofílica em solução alcalina e facilmente hidrolisada em ácidos (GHAREHKHANI et al., 2015; JOHN; THOMAS, 2008).

2.1.3 Lignina

A lignina é um polímero fenólico, natural que está presente em grandes quantidades na parede celular de plantas, servindo como uma espécie de adesivo natural que prende a celulose e a hemicelulose, e atua na proteção da parede celular contra ataques biológicos (JOHN; THOMAS, 2008; UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015).

A estrutura da lignina é complexa e formada majoritariamente pela polimerização de três monômeros fenil-propanos, a guaiacila, a siringila e a p-hidroxifenila (LIU et al., 2008; JOHN; THOMAS, 2008). Estes monômeros estão distribuídos sem regularidade, o que acaba tornando a estrutura amorfa (BOERIU et al., 2004).

Além de amorfa, a lignina é de natureza hidrofóbica e totalmente insolúvel na maior parte dos solventes (JOHN; THOMAS, 2008). A mesma pode ser removida por branqueamento (GHAREHKHANI et al., 2015) e a sua presença na polpa celulósica influencia no rendimento e na alvura (ANDRADE, 2010).

2.2 PINUS

As principais fontes de matéria-prima para produção de celulose e papel no Brasil são oriundas de reflorestamentos com os gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. Os plantios de pinus no Brasil apresentam crescimento volumétrico entre 20 e 30 m³/ha/ano, e sua densidade básica, dependendo da idade, pode atingir de 0,3 a 0,4 g/cm³. A madeira é caracterizada por apresentar fibras longas (entre 3 e 6 mm de comprimento) (BASSA; DA SILVA; SACON, 2007).

2.2.1 *Pinus taeda*

Pinus taeda é uma espécie nativa do sudeste dos Estados Unidos da América (LEITES; ZUBIZARRETA-GERENDIAIN; ROBINSON, 2013). No Brasil esta madeira mostrou excelente adaptação no sul do país, principalmente nos estados do Paraná e Santa Catarina (BARRICHELO et al., 1977). É a conífera que ocupa a maior área cultivada no sul-sudeste do Brasil (PALUDZYSZYN; FERNANDES; RESENDE, 2002), correspondendo a aproximadamente 25% das plantações comerciais (1,65 milhão ha) no Brasil (ABRAF, 2012).

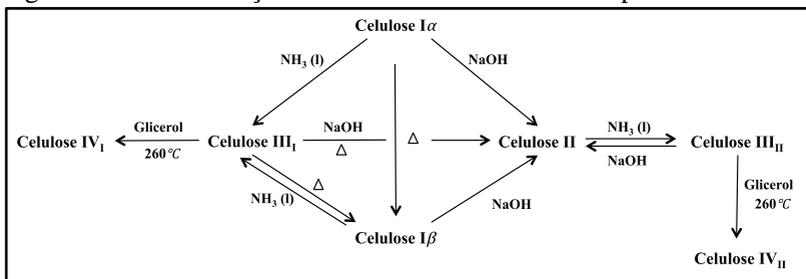
No Brasil, a maioria das florestas de *Pinus taeda* tem sido implantada sem fertilização, enquanto nos Estados Unidos da América (EUA) a aplicação de fertilizantes tornou-se prática comum para aumentar a área foliar e a produção de lenho (ALBAUGH; ALLEN; FOX, 2007). A composição química desta madeira, segundo Rigatto, Dedecek e Matos (2004), apresenta teores de holocelulose variando entre 67,21% a 70,34%, teores de lignina entre 26,29% a 29,73% e extrativos totais entre 2,93% a 3,06% em árvores com 12 anos. Estes resultados são semelhantes aos apresentados por De Andrade (2006), onde os teores de holocelulose apresentaram variações entre 70,6% e 73,3%, lignina entre 26,5% e 29,2%, extrativos totais de 1,8% a 3,1% e material inorgânico de 0,2% a 0,3%.

2.3 POLIMORFOS DA CELULOSE

Nas regiões cristalinas, existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos) para formar o volume total do cristal. Em cristalografia esse conjunto geométrico é chamado de cela unitária. No caso da celulose, existe mais de uma forma polimórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária (HENRIQUE, 2014).

Existem quatro diferentes polimorfos de celulose: I, II, III e IV como pode-se observar na Figura 2.

Figura 2 - Transformação da celulose nativa em vários polimorfos.



Fonte: Adaptado de Klemm, Schmauder e Heinze (2002).

A celulose I é a celulose nativa. É a forma encontrada na natureza e ocorre em duas formas alomorfas: I α e I β . A celulose II, ou celulose regenerada, surge após a recristalização ou mercerização com hidróxido de sódio aquoso, sendo esta a forma cristalina mais estável da celulose (AULIN, 2009; SIQUEIRA; BRA; DUFRESNE, 2010). Celulose III_I e III_{II} são obtidas por tratamento das celuloses I e II com amoníaco, que posteriormente podem produzir as formas III e IV (LAVOINE et al., 2012).

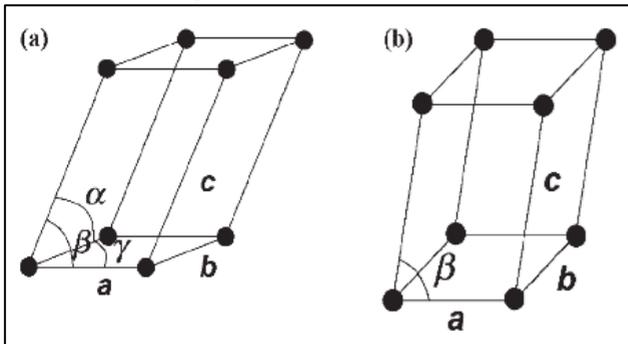
A estrutura cristalina da celulose influencia as propriedades físicas e mecânicas das fibras. A rigidez das fibras aumenta e a flexibilidade diminui com uma proporção crescente de regiões cristalinas (DE SOUZA et al., 2002).

2.3.1 Celulose I e II

A celulose I ou celulose nativa é a forma mais abundante. Sua estrutura tridimensional é altamente complexa, pois coexistem em duas formas cristalinas distintas: celulose I α e I β (DUMITRIU, 1998).

Como observado na Figura 3 (a), o polimorfo I α possui uma estrutura triclinica (parâmetros de cela a = 6,717 Å, b = 5,962 Å, c = 10,40 Å, $\alpha = 118,1^\circ$, $\beta = 114,8^\circ$ e $\gamma = 80,37^\circ$) contendo somente uma cadeia por cela unitária. Já a forma I β (Figura 3 (b)), possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de cela a = 7,784 Å, b = 8,201 Å, c = 10,38 Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$) com duas cadeias de celulose por cela unitária (HULT; IVERSEN; SUGIYAMA, 2003; WADA; OKANO; 2001; HORIKAWA; SUGIYAMA, 2009; MOON et al., 2011).

Figura 3 - Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) triclínica $I\alpha$ e (b) monoclínica $I\beta$.



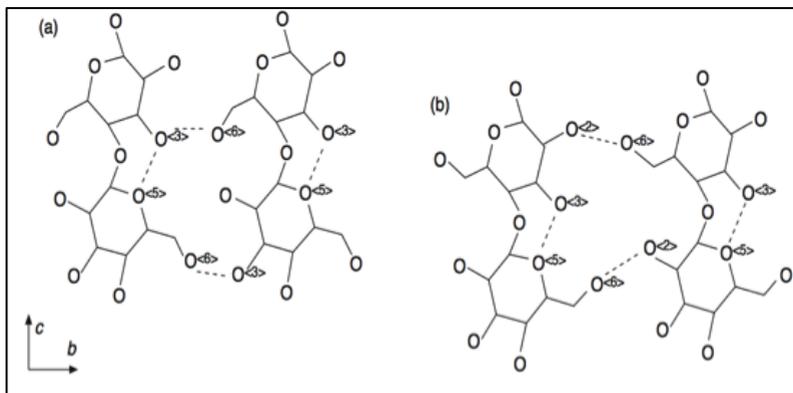
Fonte: Lima e Borsali (2004).

A estrutura $I\alpha$ é o polimorfo dominante na celulose bacteriana e algas, enquanto $I\beta$ é predominante em plantas como o algodão e a madeira (SUN et al., 2004). O polimorfo $I\alpha$ é metaestável e pode ser convertido em $I\beta$ por tratamentos químicos ou em alta temperatura. Celulose bacteriana rica em $I\alpha$ tem sido utilizada em estudos para conversão de $I\alpha$ em $I\beta$. No entanto, a conversão completa de $I\alpha$ normalmente não é conseguida (HORIKAWA; SUGIYAMA, 2009).

As diferenças no arranjo das cadeias de celulose dentro dos polimorfos $I\alpha$ e $I\beta$ irá afetar a ligação de hidrogênio (EICHHORN; DAVIES, 2006). Portanto, a estrutura cristalina da celulose afeta as propriedades físicas e mecânicas das fibras de celulose (GÜMÜSKAYA; USTA; KIREI, 2003; POLETTTO et al., 2011).

Celulose nativa pode ser convertida em celulose II por regeneração ou mercerização. A regeneração envolve a preparação de uma solução de celulose num solvente apropriado ou de um derivado intermediário seguido pela coagulação e recristalização. A mercerização envolve inchaço intracristalino de celulose em uma solução de NaOH concentrada seguido por lavagem e recristalização. Como a transição de celulose I para II não é reversível, a estrutura II é uma forma estável quando comparada com a estrutura metaestável I. É a forma termodinamicamente mais estável devido a uma ligação de hidrogênio adicional por resíduo de glicose (DUMITRIU, 1998).

Figura 4 - Padrão das ligações de hidrogênio para: (a) celulose I e (b) celulose II.



Fonte: O'Sullivan (1997).

A celulose II possui cadeias antiparalelas e a I possui cadeias paralelas (AULIN, 2009). Ambas as estruturas apresentam ligações de hidrogênio intra-cadeias dominantes nas posições O3-H...O5, sendo que estas ligações proporcionam rigidez e linearidade da cadeia. A diferença entre a celulose I e II é observada nas ligações de hidrogênio inter-cadeia (Figura 4 (a) e (b)). A estrutura I apresenta predominantemente ligações de hidrogênio em relação a posição O6-H...O3 e na estrutura II o conjunto dominante se refere a posição O6-H...O2 (NISHIYAMA et al., 2008; DE SOUZA, 2009).

2.4 NANOCELULOSE: NCCs, NFC e MFC

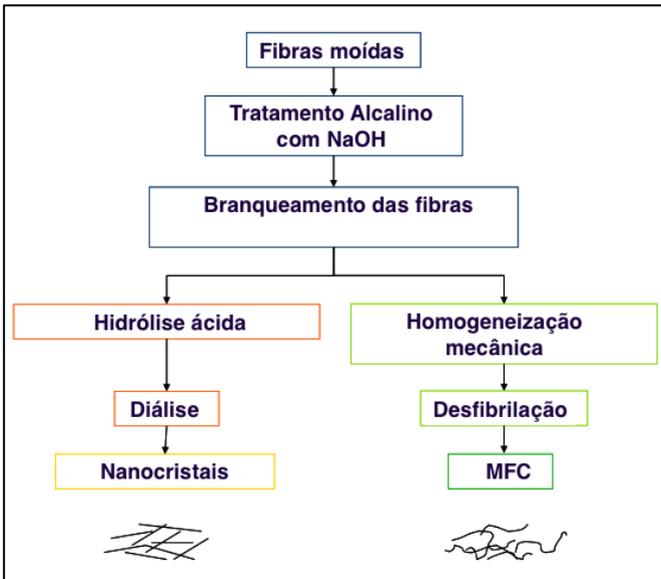
Nanoceluloses são materiais celulósicos com pelo menos uma dimensão na faixa nanométrica (1-100 nm) (KLEMM et al., 2011; ROSA et al., 2010). Por ser proveniente de fontes renováveis, as nanoceluloses vêm alavancando pesquisas em nanotecnologia (WEGNER; JONES, 2006).

Com base nas suas dimensões, funções e métodos de preparação, as nanoceluloses podem ser classificadas em: celulose nanocristalina ou nanocristais de celulose (NCCs), celulose microfibrilada (MFC), celulose nanofibrilada (NFC), nanocelulose bacteriana (BNC), celulose nanocristalina de tunicados (t-NCC) e celulose microfibrilada de algas (AC) (MOON et al., 2011; KLEMM et al., 2011; CHEN et al., 2009).

Na literatura, MFC e NFC são confundidas devido a não padronização destas nomenclaturas (MOON et al., 2011; SIQUEIRA, BRAS; DUFRESNE, 2010; KLEMM et al., 2011). A MFC possui largura de 10 a 100 nm e comprimento de 500 a 10000 nm. Já a NFC é formada por partículas mais finas e possui uma largura de 4 a 20 nm e comprimento de 500 a 2000 nm. A diferenciação entre NFC e MFC é baseada no processo de fibrilação que produz partículas com diâmetros menores (MOON et al, 2011).

NCCs são partículas remanescentes após hidrólise ácida de fibras de celulose, MCC, MFC ou NFC. Estas partículas também são nomeadas de celulose nanocristalina, whiskers de celulose, nanowhiskers e microcristais de celulose (MOON et al., 2011). Possuem largura de 3 a 70 nm e comprimento de 50 a 500 nm (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010), são altamente cristalinos (54 a 88%) e são formados por uma grande fração de estrutura cristalina $I\beta$ (68 a 94%) (MOON et al., 2011). Pode-se observar na Figura 5 as etapas utilizadas na preparação de NCCs e MFC.

Figura 5 - Principais etapas envolvidas na preparação de nanopartículas de celulose.



Fonte: Adaptado de Siqueira, Bras e Dufresne (2010).

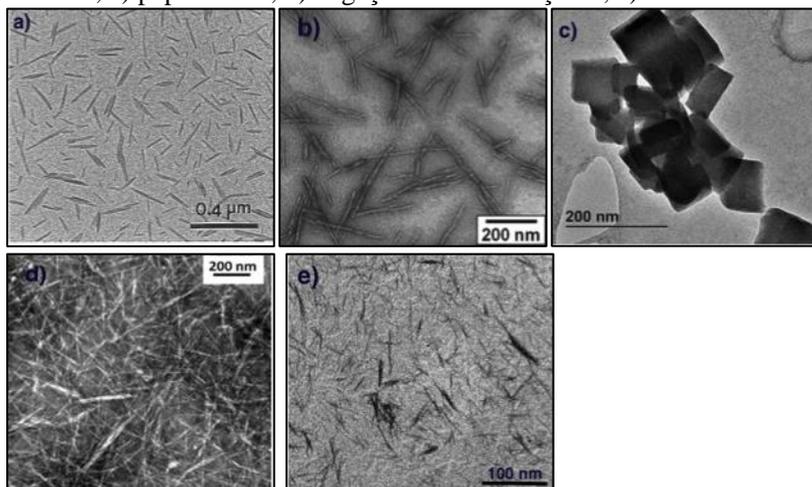
Estudos apontam que características da nanocelulose, como elevada relação de aspecto, grande área superficial por unidade de volume e grande resistência e rigidez, proporcionam melhores propriedades aos compósitos quando utilizadas como elementos de reforço (CHEN et al., 2009).

2.5 NANOCRISTAIS DE CELULOSE - NCCs

NCCs podem ser extraídos a partir de praticamente qualquer material celulósico. Entretanto, existem preferências claras por madeira, plantas e celulose pura: MCC ou polpa kraft branqueada. A preparação de NCCs a partir de madeira é a mais estudada devido à sua abundância e o elevado teor de celulose na sua composição (BRINCHI et al., 2013).

A morfologia dos NCCs, o tamanho e o grau de cristalinidade dependem da fonte do material celulósico, das condições de preparo e da técnica utilizada (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Na Figura 6 pode-se observar a morfologia de NCCs obtidos a partir de diferentes fontes.

Figura 6 - NCCs preparados a partir de diferentes fontes: a) algodão; b) madeira; c) papel *tissue*; d) bagaço da cana-de açúcar; e) casca de arroz.



Fonte: a) Dong et al. (1996); b) Hanley et al. (1997); c) Maiti et al. (2013); d) Teixeira et al. (2011); e) Johar, Ahmad e Dufresne (2012).

Os nanocristais de celulose apresentam uma área superficial estimada em $100 \text{ m}^2/\text{g}$ até várias centenas de m^2/g (SILVERIO et al.,

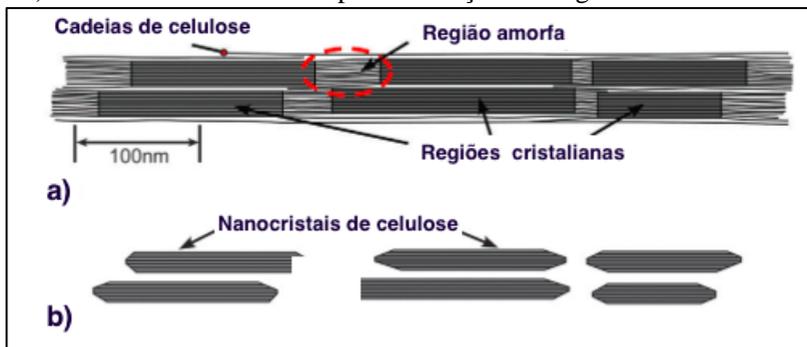
2013). A área superficial específica será aumentada com o aumento da relação de aspecto ou diminuição do diâmetro dos NCCs (MINELLI et al., 2010). Quanto maior a área superficial, mais ligações de hidrogênio estarão disponíveis (LITTUNEN et al., 2013).

A estrutura altamente cristalina é responsável por várias características dos NCCs (MOON et al., 2011). A estrutura e a organização cristalina, que são diferentes para cada tipo de celulose, interferem diretamente nas propriedades mecânicas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; MOON et al., 2011). Apresentam alta resistência mecânica e o módulo de Young de um único NCC é estimado em cerca de cinco vezes maior do que a de aço macio (IWATAKE; NOGI; YANO, 2008). A estrutura altamente cristalina e ordenada também interfere na estabilidade térmica (REBOUILLAT; PLA, 2013), devido às ligações de hidrogênio inter-cadeias nas regiões cristalinas que não são facilmente dissociadas por alta temperatura (KALIA et al., 2011). Outra característica importante é a impermeabilidade à hidratação, ou seja, as moléculas de água podem adsorver-se apenas na superfície e não há nenhuma influência de água sobre as propriedades dos cristais de celulose (MOHAN et al, 2012; STROMME et al., 2003).

2.5.1 Métodos de obtenção de NCCs

Os principais métodos para extração de NCCs é a hidrólise enzimática ou microbiana (SATYAMURTHY; VIGNESHWARAN, 2013) e a hidrólise ácida (NETO et al., 2013). Alguns estudos abordam o uso de líquidos iônicos (GINDL; KECKES, 2005) e tratamento com solventes (OKSMAN; SAIN, 2006). Porém, ainda são pouco eficientes e, na maioria das vezes, levam a formação de MFC. Como observado na Figura 7, na obtenção de NCCs, as regiões amorfas da celulose são solubilizadas liberando os nanocristais de celulose (MOON et al., 2011).

Figura 7 - a) Microfibrila de celulose com regiões amorfas e cristalinas; e b) nanocristais de celulose após dissolução das regiões amorfas.



Fonte: Adaptado de Moon et al. (2011).

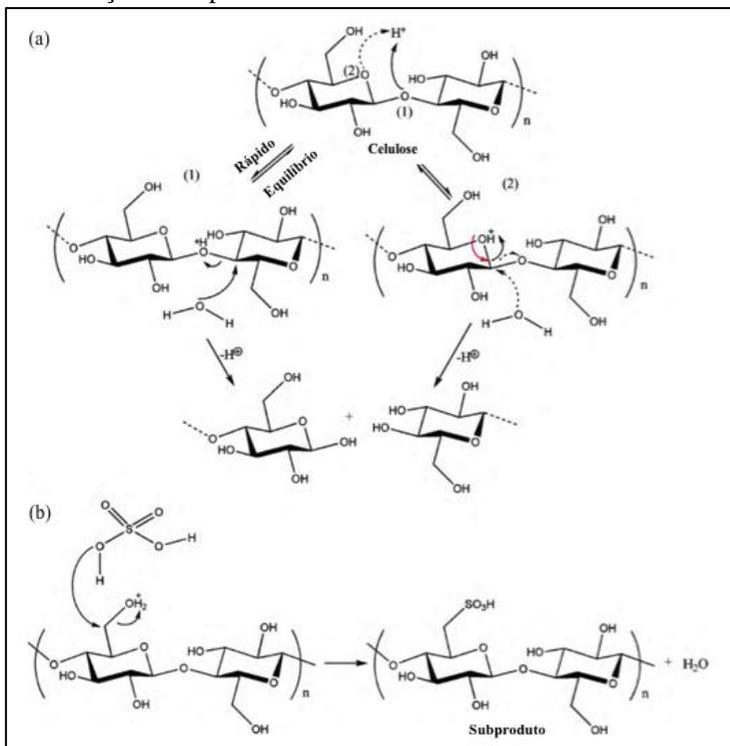
No tratamento enzimático, enzimas celulase são usadas para dissolução das regiões amorfas da celulose e obtenção de nanocristais (HENRIKSSON et al., 2007). Entretanto, assim como os líquidos iônicos e o tratamento com solventes, a maioria dos estudos relata a obtenção de nanofibras ou microfibras de celulose (JANARDHAN; SAIN, 2006) e normalmente é utilizado juntamente com outras técnicas como no estudo de Pääkkö et al. (2007) que utilizou uma combinação de hidrólise enzimática e agitação mecânica para a obtenção de NFCs.

Na hidrólise ácida, a celulose é tratada com ácido suficientemente forte para dissolver as regiões amorfas, libertando, assim, os cristais de celulose em tamanho nanométrico na suspensão (DUFRESNE, 2006).

2.5.1.1 Hidrólise ácida com ácido sulfúrico

A hidrólise ácida com ácido sulfúrico é o método mais utilizado para a extração de NCCs a partir de materiais de base biológica devido à formação de cargas de sulfato na superfície do material e que ajudam a estabilizar a suspensão (FAHMA et al., 2011; GARDNER et al., 2008). O mecanismo da reação está apresentado na Figura 8 (a). Durante a hidrólise ácida por meio de ácido sulfúrico, os grupos sulfato (na forma de íons de sulfato $-SO_4^{-2}$) formados são introduzidos na superfície por meio da esterificação de grupos hidroxilo (Figura 8 (b)) (DUFRESNE, 2010; NG et al., 2015).

Figura 8 – Mecanismo da reação (a) hidrólise com ácido sulfúrico; e (b) esterificação da superfície dos NCCs.

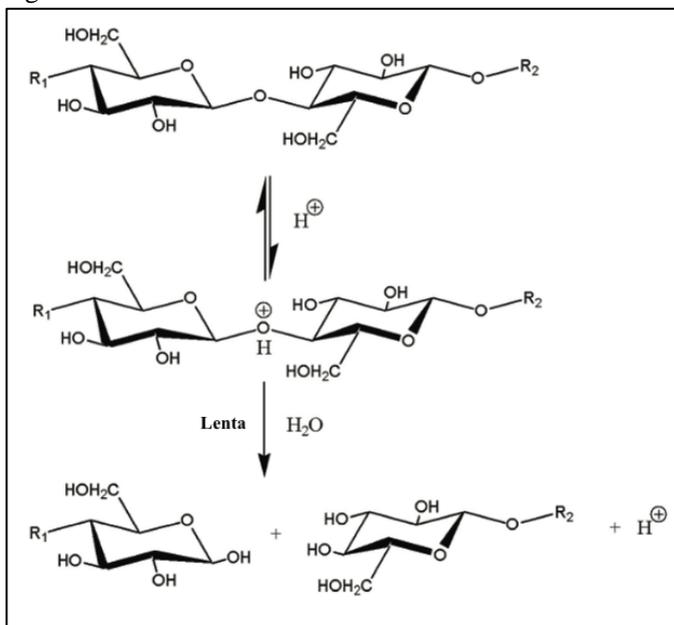


Fonte: Adaptado de Lu e Hsieh (2010).

Os grupos sulfato sobre a superfície dos cristais de celulose poderiam promover a oxidação, criando, assim, áreas carregadas negativamente acima pH ácido (LU; HSIEH, 2010). Vantajosamente, a superfície carregada negativamente gera repulsão elétrica de dupla camada entre os NCCs em suspensão e, conseqüentemente, a estabilização aniônica, que desempenha um papel importante para evitar a agregação dos NCCs em suspensão (DUFRESNE, 2010).

A utilização de HCl na produção de NCCs é incapaz de produzir grupo sulfato carregado negativamente na superfície NCCs (FLOROS et al., 2012), como observa-se pelo esquema de reação da Figura 9.

Figura 9 - Mecanismo de hidrólise com ácido clorídrico.

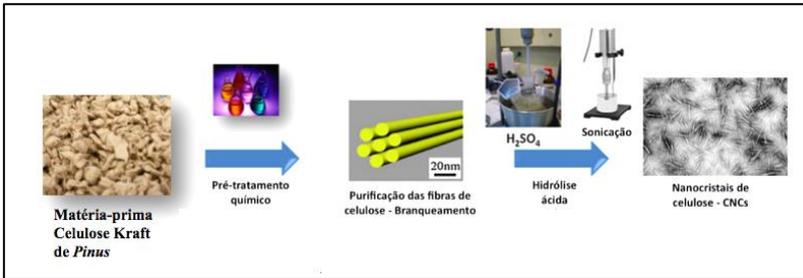


Fonte: Adaptado de Braun e Dorgan (2009).

O tempo de hidrólise afeta diretamente à cristalinidade dos NCCs obtidos e deve ser suficiente para solubilizar as regiões amorfas da celulose e, com isso, obter um material de elevada cristalinidade (SILVERIO et al., 2013). Segundo estudos de Beck-Candanedo, Roman e Gray (2005), tempos de reação muito longos podem digerir completamente a celulose e produzir moléculas de açúcar. Tempos de reação muito baixos podem levar à produção de partículas grandes e agregadas. Segundo Xu et al. (2013), condições mais severas de hidrólise ácida (tempo de hidrólise e temperatura) poderiam destruir também as zonas cristalinas das fibrilas, resultando assim, em NCCs com menor diâmetro e maior carga superficial.

Na Figura 10 observa-se as principais etapas envolvidas na obtenção de CNCs por hidrólise ácida.

Figura 10 – Obtenção de NCCs por hidrólise ácida com ácido sulfúrico.



Fonte: Adaptado de Fortunati et al. (2013)

As principais etapas são:

- 1) obtenção e purificação da celulose por tratamento alcalino (FARUK et al., 2012) e branqueamento (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010);
- 2) hidrólise da celulose purificada com ácido forte em condições estritamente controladas de temperatura, tempo, agitação, concentração do ácido e a proporção ácido/celulose (CHEN et al., 2011; XU et al., 2013);
- 3) diluição com água para interromper a reação e lavagem repetida com sucessivas centrifugações (BRINCHI, et al., 2013);
- 4) diálise contra água destilada para remoção do ácido residual ainda presente no material obtido após as sucessivas lavagens e centrifugações (XU et al., 2013; BRINCHI, et al., 2013);
- 5) tratamento mecânico, normalmente ultrassom, para dispersar os NCCs de forma uniforme (LU; HSIEH, 2010).

2.6 PRODUÇÃO DE NCCs PARA USO INDUSTRIAL

Devido as excelentes propriedades físicas e químicas dos NCCs, pesquisas acadêmicas estão direcionando estudos para viabilizar a sua comercialização (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015). A boa relação custo-eficácia da celulose produzida a partir da madeira em fábricas de celulose e papel a torna preferida para a produção de NCCs em grande quantidade (NOVAK, 1993).

Apesar da metodologia de obtenção já ser conhecida, o entendimento das melhores condições de reação pode proporcionar a obtenção de NCCs de alta cristalinidade, alto rendimento e estabilidade (BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006). É fundamental que estudos visem eliminar os inconvenientes da metodologia convencional

para reduzir o custo e aumentar a produção. Em particular, a redução no custo de produção de NCCs é muito importante, uma vez que pode aumentar a gama de aplicações (BRINCHI et al., 2013).

Bondeson, Mathew e Oksman (2006), investigaram a otimização das condições de hidrólise para celulose microcristalina (MCC) avaliando a concentração de MCC, concentração de ácido sulfúrico, o tempo e a temperatura de hidrólise, bem como o tempo de sonicação. Neste estudo, a otimização demonstrou que NCCs com um comprimento de 200 a 400 nm e rendimento de 30% são obtidos utilizando uma concentração de ácido sulfúrico de 63,5% m/m e tempo de reação de 2 h.

Hamad e Hu (2010) estudaram as relações estrutura-processo-rendimento na extração de NCCs a partir de polpa kraft de madeira. NCCs com cristalinidade maior que 80% foram obtidos utilizando ácido sulfúrico a 64% m/m, com rendimentos entre 21 e 38%. O maior rendimento foi obtido com a temperatura de 65 °C e tempo de reação de 5 min.

Lu et al. (2013) estudaram as condições de preparo de NCCs a partir de filtro de papel. Os autores demonstraram que as condições ideais para a hidrólise são: temperatura de reação de 70 °C, concentração de ácido sulfúrico de 50% m/m e tempo reação de 1,5 h. Estas condições proporcionaram a obtenção de NCCs com maior rendimento e cristalinidade de aproximadamente 80%.

A celulose de *Pinus taeda* é amplamente produzida e utilizada no Brasil pelas indústrias de celulose e papel. Assim, o entendimento do efeito das condições de hidrólise ácida sobre as características dos nanocristais obtidos pode tornar este tipo de fibra uma das principais fontes de matéria-prima para a obtenção de NCCs.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A matéria-prima utilizada neste trabalho, celulose kraft não branqueada de madeira de *Pinus taeda*, foi fornecida pela empresa Celulose Irani S.A, situada na cidade de Vargem Bonita, no estado de Santa Catarina.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Purificação da celulose kraft: Branqueamento

A celulose kraft de *Pinus taeda* (CKP) foi submetida a um processo de branqueamento para remoção da lignina e da hemicelulose residual presentes nas fibras. Segundo metodologia adaptada de Sun et al. (2004), 5 g de celulose foi dispersa sob forte agitação em 300 mL de água destilada durante 30 min. A suspensão com celulose foi filtrada para remover o excesso de água e o material resultante foi adicionado em um reator encamisado contendo 100 mL de solução de NaOH (5% m/m) a temperatura de 55 ± 1 °C. A temperatura do sistema foi mantida com a utilização de um banho termocriostático digital (modelo MQBTC 99-20, Micro Química). Em seguida, 100 mL de solução de peróxido de hidrogênio (20% v/v) foi adicionada e o sistema foi mantido sob vigorosa agitação durante 120 min. Por fim, a celulose foi filtrada e lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa até peso constante. Para uma completa remoção da lignina e da hemicelulose, o produto resultante foi submetido novamente ao mesmo processo de branqueamento.

3.2.2 Caracterização química da celulose

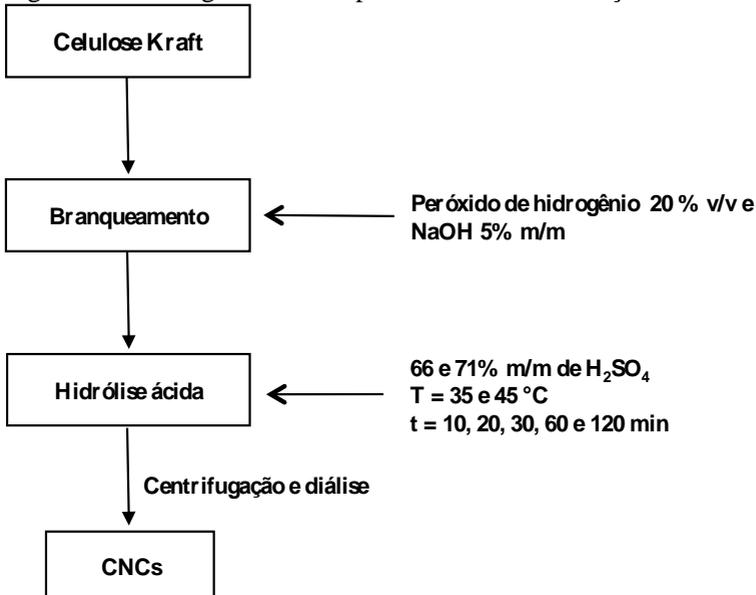
Os constituintes químicos e teor de cinzas da CKP e celulose kraft de pinus branqueada (CKPB) foram determinados de acordo com as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e Associação Técnica de Celulose e Papel Indústria (TAPPI): extrativos (TAPPI T 204 om-97), α -celulose (ASTM D 1103-60), lignina insolúvel (ASTM D 1106-96), teor de cinzas (TAPPI 413 om-93). O teor de holocelulose foi obtido pela subtração dos valores de teor de lignina insolúvel e teor de umidade das amostras, e o teor de hemicelulose foi determinado através da diferença entre os valores de holocelulose e α -

celulose. Todas as caracterizações foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como média e desvio padrão.

3.2.3 Obtenção de nanocristais de celulose (NCCs)

Os NCCs foram obtidos por diferentes condições, conforme representado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma das etapas utilizadas na obtenção NCCs



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nanocristais de celulose foram preparados utilizando uma modificação do procedimento descrito por Xu et al. (2013). A celulose de pinus purificada foi hidrolisada utilizando soluções de ácido sulfúrico de $66 \pm 1\%$ e $71 \pm 1\%$ m/m (ou 50% v/v e 55% v/v). Foram avaliadas temperaturas de reação de 35 ± 1 e 45 ± 1 °C e períodos de reação de 10, 20, 30, 60 e 120 min. Em todas as reações foi mantida a razão ácido/celulose de 25:1 (mL/g de celulose). Decorrido o período de hidrólise ácida, a reação foi interrompida através da adição de 6 vezes o volume da solução de ácido de água deionizada gelada. A suspensão resultante foi centrifugada a 9000 rpm durante 30 min e o sobrenadante foi eliminado. Adicionou-se água deionizada e a centrifugação foi

repetida 3 vezes para uma maior eliminação do ácido. As amostras resultantes foram dialisadas com água destilada por 5 dias até pH neutro. Por fim, adicionaram-se algumas gotas de clorofórmio para prevenir o crescimento bacteriano e as suspensões foram armazenadas em geladeira.

3.2.4 Caracterizações: celulose e NCCs

3.2.4.1 Rendimento dos NCCs

O rendimento dos nanocristais de celulose foi determinado através da metodologia descrita por Guo et al. (2016). Para cada tempo de hidrólise ácida foram preparadas três amostras com massa inicial conhecida. Após centrifugação e diálise até pH neutro, os sólidos foram secos em uma estufa de circulação forçada até peso constante. A Equação 1 foi utilizada nos cálculos de rendimento.

$$n (\%) = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (1)$$

onde:

n (%): rendimento dos NCCs (%);

m_f : massa de NCCs secos (g);

m_i : massa de celulose branqueada (g).

Os resultados foram apresentados como média e desvio padrão das triplicatas.

3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de varredura – MEV

As suspensões de fibras de celulose kraft e celulose branqueada foram secas em placas de petri até peso constante. Após a secagem, as amostras foram removidas e aderidas em fitas de carbono sobre *stubs* de alumínio e revestidas com ouro. A morfologia foi avaliada com um MEV de bancada (Hitachi, modelo TM3030, Japão) a 15 kV. O software ImageJ foi utilizado para analisar o diâmetro de mais de 100 fibras de celulose selecionadas aleatoriamente a partir das imagens de MEV (ZHAO et al., 2013).

3.2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

Para obter informações sobre a forma e a dimensão dos NCCs foram realizadas análises de MET (Jeol, modelo JEM-2100, Japão) com tensão de aceleração de 80 kV. Foram preparadas suspensões diluídas das amostras com a adição de água destilada e estas foram dispersas durante 10 min a 70% de controle da saída de um dispersor ultrassônico. Em seguida, uma pequena quantidade das suspensões foi depositada sobre grades de cobre formvar-carbono (300 msh) e secas à temperatura ambiente por 24 h. As amostras foram, então, coradas negativamente com a solução de acetato de uranila a 2% durante 5 min (JIANG; HSIEH, 2013), lavadas três vezes e secas sob condição ambiente por mais 24 h. Para a determinação do diâmetro médio dos NCCs, foi analisada a dimensão de pelo menos 1000 nanocristais (TONOLI et al., 2012) com ajuda do software ImageJ. As caracterizações dos NCCs foram realizadas em duplicatas.

3.2.4.4 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier: FTIR

FTIR é uma técnica que possibilita a obtenção de informações sobre as alterações na estrutura química de compostos químicos (JONOBI et al., 2011) e que aqui foi aplicada para observar as mudanças ocorridas nas fibras após os processos de branqueamento, hidrólise ácida, homogeneização e dispersão ultrassônica. As amostras secas foram utilizadas na preparação de pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (amostra/KBr), e analisadas na região entre 700 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} (JIANG; HSIEH, 2015) em um equipamento Agilent Technologies, modelo Cary 600 Series FTIR Spectrometer. FTIR é uma técnica que possibilita a obtenção de informações sobre as alterações na estrutura química de compostos químicos (JONOBI et al., 2011) e que aqui foi aplicada para avaliar a celulose após os tratamentos químicos de branqueamento e hidrólise ácida.

3.2.4.5 Análises térmicas: Análise termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises termogravimétricas (TGA e DTG) foram utilizadas para observar o comportamento térmico das fibras de celulose após etapas de branqueamento e processos de redução. As análises foram conduzidas em um analisador térmico (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch) utilizando uma atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ e taxa

de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para uma faixa de temperatura de 25 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.4.6 Difratometria de raios x – DRX

Para obtenção de informações referentes a cristalinidade das amostras e seu estado polimórfico, foi utilizada a técnica de DRX através da metodologia descrita por Lamaming et al. (2015). As suspensões contendo celulose kraft, celulose branqueada e nanocristais foram secas em estufa até peso constante. As amostras obtidas foram analisadas em um Difrátômetro de Raio x (Philips X'Pert, radiação cobre K_{α}), operado a 40 kV e 30 mA, com uma varredura variando 2θ entre 5 ° (θ_{\min}) a 35 ° (θ_{\max}). O tamanho de passo foi de $0,02^{\circ}$ e com uma taxa de varredura de $0,5^{\circ}/\text{min}$. O índice de cristalinidade foi calculado de acordo com Segal, Creely, Martin e Conrad (1959) através da Equação 2.

$$I_c(\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

onde I_{002} é um pico de intensidade correspondente ao cristalino e I_{am} é a intensidade mínima no vale entre o plano (002) e (110), sendo 110 o pico correspondente à fase amorfa. As caracterizações de DRX foram realizadas em duplicata e os valores de cristalinidade apresentados como média e desvio padrão.

3.2.4.7 Tratamento estatístico

Os resultados obtidos nas caracterizações químicas e rendimento foram submetidos à análise estatística através da análise de variância (ANOVA) e as diferenças estatísticas entre as médias foram identificadas pelo teste de comparação de médias de Tukey a 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Para tanto, foi utilizado o programa Statistica®.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE

As mudanças na composição química das fibras de celulose antes e após as etapas de purificação por branqueamento são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da celulose kraft de pinus (CKP) antes e após o processo de purificação por branqueamento (CKPB).

CARACTERIZAÇÃO	MATERIAL	
	CKP	CKPB
α -Celulose (%)	$86,6 \pm 0,3^a$	$91,2 \pm 0,5^b$
Hemicelulose (%)	$6,8 \pm 0,3^a$	$7,5 \pm 0,4^a$
Lignina insolúvel (%)	$6,6 \pm 0,1^a$	$1,3 \pm 0,1^b$
Extrativos (%)	< 1,0	-
Cinzas (%)	$1,2 \pm 0,1^a$	< $0,5^b$

Letras sobrescritas diferentes indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre a composição das fibras de celulose CKP e CKPB.

Fonte: Desenvolvido pelo autor

Como observado na Tabela 1, o processo de branqueamento foi eficiente na purificação da celulose kraft. O teor de lignina foi reduzido para aproximadamente 1,3% e conseqüentemente, o percentual de α -celulose aumentou para cerca de 91,2%, resultando em fibras de celulose altamente purificadas. Os resultados estão de acordo com os citados por Tonili et al. (2012), onde a celulose kraft comercial branqueada apresentava 99% de holocelulose em sua composição.

Pode-se observar na Figura 12 que as fibras kraft de pinus (CKP) apresentam coloração castanha e o material branqueado (CKPB) apresenta coloração branca. A mudança da cor das fibras é ocasionada pela remoção de constituintes não celulósicos e de outras impurezas, tais como a lignina, hemiceluloses, pectina e cera, por meio do processo de branqueamento (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012). A coloração branca observada no produto final é uma indicação de pureza do material celulósico e está de acordo com os dados de composição química apresentados na Tabela 1.

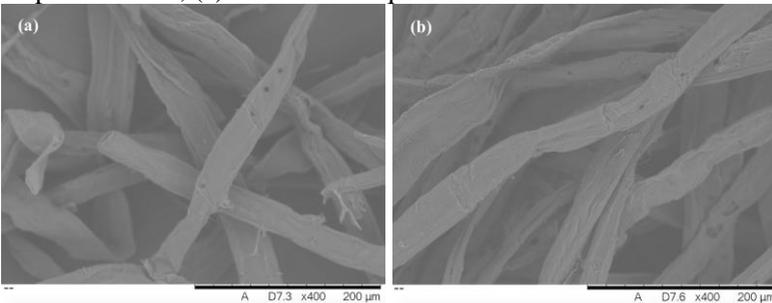
Figura 12 - Imagens das fibras de pinus: (a) celulose kraft de pinus – CKP; (b) celulose branqueada - CKPB.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A estrutura de fibras de pinus foi investigada usando microscopia eletrônica de varredura - MEV (Fig. 13). Na Figura 13 (a) pode-se observar que a superfície das fibras não purificadas é lisa. Após o branqueamento (Figura 13 (b)), a superfície da fibra torna-se áspera. Isto poderia indicar a remoção parcial da camada não celulósica exterior que é composta por materiais como: lignina, hemiceluloses, pectina, cera e outras impurezas. Cera e a pectina são conhecidas por envolver a superfície de fibras naturais como uma camada protetora (BATRA, 1981).

Figura 13 - Imagens de MEV da superfície das fibras: (a) celulose kraft de pinus – CKP; (c) celulose branqueada - CKPB.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O diâmetro médio das fibras não sofreu alteração após o tratamento químico de branqueamento, mantendo-se entre 30 a 40 μm . Este comportamento é esperado, uma vez que o material antes do tratamento já se apresentava em fibras individualizadas e com alto grau

de purificação (aproximadamente 93% de holocelulose).

4.2 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER: FTIR

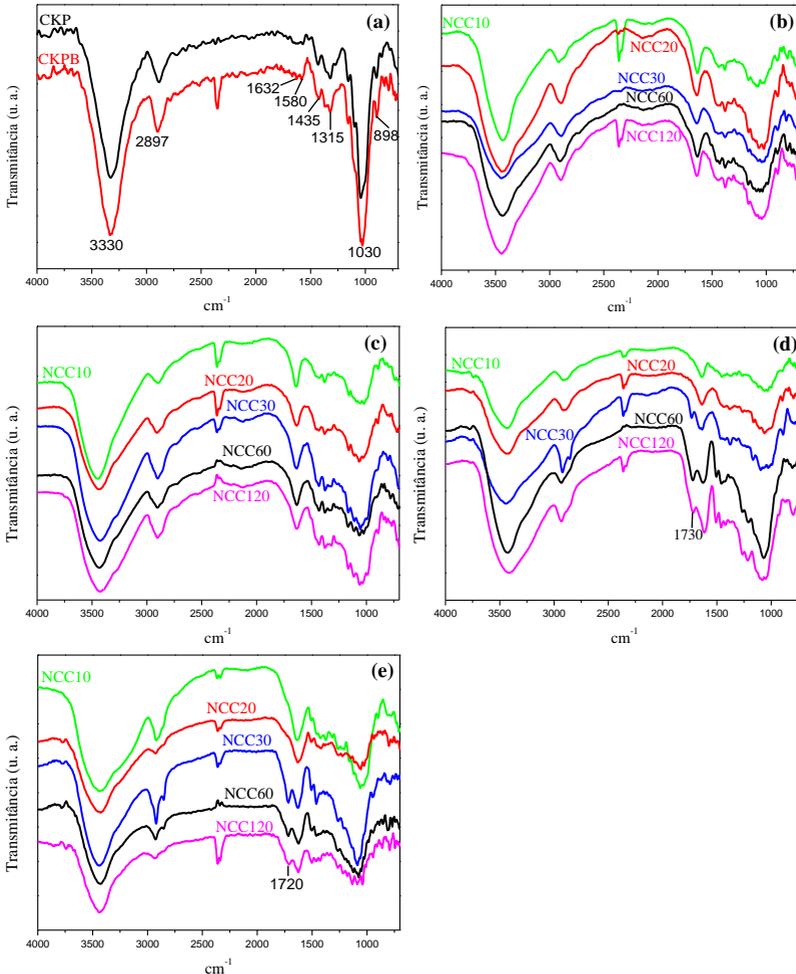
A investigação sobre as alterações na estrutura química da celulose após as etapas de branqueamento e hidrólise ácida foi realizada por meio de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR. Os espectros de FTIR para CKP, CKPB e NCCs são ilustrados na Figura 14.

Na Figura 14 (a) observam-se os gráficos de FTIR das amostras de celulose antes e após as etapas de branqueamento, CKP e CKPB, respectivamente. Para as duas amostras, uma banda larga pode ser observada em 3300 a 3400 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (OH) das fibras de celulose e um pico forte em cerca de 2900 cm^{-1} atribuído a vibrações C-H da hemicelulose e celulose (NETO et al., 2013; LI et al., 2009).

O pico observado em 1632 cm^{-1} , em ambos os espectros, corresponde à absorção de água, que é atribuída aos modos de flexão de moléculas de água presentes na celulose (LI et al., 2009; XIAO; SUN; SUN, 2001). O pequeno pico observado em 1580 cm^{-1} é atribuído as vibrações C=C dos anéis aromáticos da lignina (SILVÉRIO et al., 2013). A diminuição da intensidade deste pico após as etapas de branqueamento indica a redução da quantidade de lignina presente nas fibras. A banda em 1435 cm^{-1} está associada à atração de hidrogênio intermolecular no grupo C₆ (KUMAR; MARIA DE LA; YANG, 2002) e o pico em 1315 cm^{-1} , presente em ambos espectros, é atribuído à vibração de flexão dos grupos C-H e C-O do anel aromático em polissacarídeos (JANOABI et al., 2011). Os picos de absorção em 1030 e em 898 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O da celulose e as vibrações C-H, respectivamente (LI et al., 2009).

Os resultados de FTIR indicaram que as amostras CKP e CKPB apresentam grande quantidade de celulose em sua composição. O pequeno pico de lignina observado perde sua intensidade após a purificação das fibras, estando de acordo com os resultados de composição química.

Figura 14 - Espectros de FTIR: (a) Celulose de pinus – CKP e celulose branqueada - CKPB; hidrólise ácida com 66% m/m de H_2SO_4 e temperaturas de (b) 35 °C e (c) 45 °C; e hidrólise com 71% m/m de H_2SO_4 e temperaturas de (d) 35 °C e (e) 45 °C. Os tempos de reação de 10, 20, 30, 60 e 120 min correspondem às amostras NCC10, NCC20, NCC30, NCC60 e NCC120, respectivamente.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para todas as amostras preparadas com 66% m/m de ácido (Fig. 14 (b) e (c)), e algumas amostras preparadas com 71% m/m de ácido

(NCC10, NCC20 e NCC30 na temperatura de 35 °C – Fig. 14 (d) e NCC10 e NCC20 a 45 °C – Fig. 14 (e), observa-se a manutenção dos picos característicos da celulose, indicando, assim, a semelhança na composição química destas amostras. Resultados semelhantes também foram relatados por Fahma et al. (2010) ao isolar nanofibras de celulose a partir de diferentes concentrações de ácido sulfúrico. Para as amostras NCC60 e NCC120 preparadas com 71% m/m de ácido na temperatura de 35 °C e na temperatura de 45 °C (NCC30, NCC60 e NCC120) (Fig. 14 (d) e (e)) verificou-se o surgimento de um pico em aproximadamente 1720 cm^{-1} . Segundo Yang et al. (2007) a lignina e a celulose apresentam picos semelhantes nos espectros de FT-IR, entretanto o que difere os espectros da lignina para os espectros da celulose é o aparecimento de um pico entre 1730 a 1830 cm^{-1} característico de metoxilo-O-CH₃, alongamento C-O-C e alongamento C=C do anel aromático.

4.3 RENDIMENTO DOS NCCs

O rendimento é um fator chave na determinação da economia do processo de hidrólise (HAMAD; HU, 2010) e está diretamente relacionado com as condições de reação utilizadas: tempo, temperatura e concentração de ácido (LU et al., 2013). Na Tabela 2 pode-se observar o rendimento obtido em cada condição avaliada. Os resultados são apresentados como média e desvio padrão da triplicata de cada condição.

Tabela 2 - Rendimento dos NCCs em diferentes concentrações de ácido, temperatura e tempo de reação.

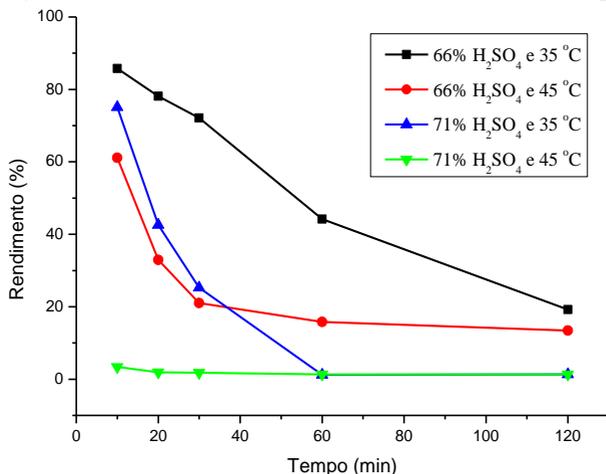
Tempo	H ₂ SO ₄ 66% m/m		H ₂ SO ₄ 71% m/m	
	35 °C	45 °C	35 °C	45 °C
10 min	85,8 ± 0,9 ^a	61,1 ± 1,0 ^b	75,1 ± 0,2 ^c	3,4 ± 0,0 ^d
20 min	78,1 ± 1,1 ^e	32,9 ± 0,8 ^f	42,6 ± 1,1 ^g	< 2%
30 min	72,1 ± 0,4 ^h	21,0 ± 1,9 ⁱ	25,3 ± 1,1 ^j	< 2%
60 min	44,2 ± 0,5 ^g	15,8 ± 0,3 ^k	< 2%	< 2%
120 min	19,2 ± 0,8 ⁱ	13,4 ± 0,7 ^k	< 2%	< 2%

Letras sobrescritas diferentes indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre o rendimento dos NCCs.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Como pode-se observar na Tabela 2 e na Figura 15, o rendimento segue uma tendência de diminuição com o aumento do tempo de reação. Esta característica é esperada, pois a solubilização das regiões amorfas gera a redução da massa inicialmente utilizada. Esta tendência também foi relatada por Lu et al. (2013).

Figura 15 - Rendimento dos NCCs em relação ao tempo de hidrólise.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os melhores rendimentos foram obtidos nas reações preparadas com temperatura de 35 °C e com menores tempos de hidrólise. Observa-se que o aumento da temperatura de reação acelerou o processo de hidrólise, uma vez que os rendimentos obtidos para a temperatura de 45 °C são inferiores aos obtidos em menor temperatura. Este menor rendimento é justificado pelo fato da transferência de massa em poros intrafibras ser intensificada com o aumento de temperatura devido ao aumento do coeficiente de difusão de H⁺ em solução aquosa. Temperaturas muito elevadas podem ocasionar hidrólise da celulose em monômeros de glicose, o que reduz o rendimento de NCCs (LU et al., 2013).

Concentrações superiores de ácido também incrementam o grau de hidrólise da celulose, hidrolisando tanto o componente amorfo como o cristalino. A hidrólise excessiva conduz a degradação dos nanocristais em monômeros de glicose ou até mesmo a completa carbonização (LU et al., 2013). Percebe-se que todas as amostras preparadas com 71% em massa de ácido sulfúrico e temperatura de 45 °C apresentam baixo

rendimento. Isso indica que ocorreu degradação dos NCCs durante a hidrólise e grande parte deste rendimento se deve ao residual de lignina presente nas fibras branqueadas e que é insolúvel ao tratamento ácido (JOHN; THOMAS, 2008). Para as amostras preparadas em tempos de 10 (NCC10), 20 (NCC20) e 30 min (NCC30) pode-se concluir que o aumento da temperatura de hidrólise de 35 para 45 °C foi o responsável pela degradação dos nanocristais. Para amostras preparadas com a mesma concentração de ácido na temperatura de 35 °C observou-se degradação dos nanocristais apenas nas amostras de 60 (NCC60) e 120 min (NCC120). Sendo assim, o aumento do tempo de hidrólise foi responsável pela degradação dos nanocristais nesta condição. Jiang e Hsieh (2013) e Teixeira et al. (2011) também relataram em seus trabalhos a diminuição do rendimento dos NCCs com o aumento do tempo de hidrólise.

Resultados semelhantes foram obtidos por Hamad e Hu (2010) em seu estudo com uma mistura comercial de fibras longas branqueadas utilizando tempos de reação de 25 min. Os autores demonstraram que o rendimento dos nanocristais reduz com o aumento da concentração de ácido e temperatura. Para concentração de ácido de 40% nas temperaturas de 45, 65 e 85 °C o rendimento foi de 91,4, 87,4 e 69,2%, respectivamente. Na concentração de 64% m/m de ácido, os autores observaram que o rendimento diminuiu de 22,4 para 20,9 com o aumento da temperatura de 45 para 85 °C.

Xu et al. (2013) obtiveram NCCs de *Aspen* branqueada com um rendimento entre 25 e 30% através de hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 64% m/m, sob diferentes condições de hidrólise.

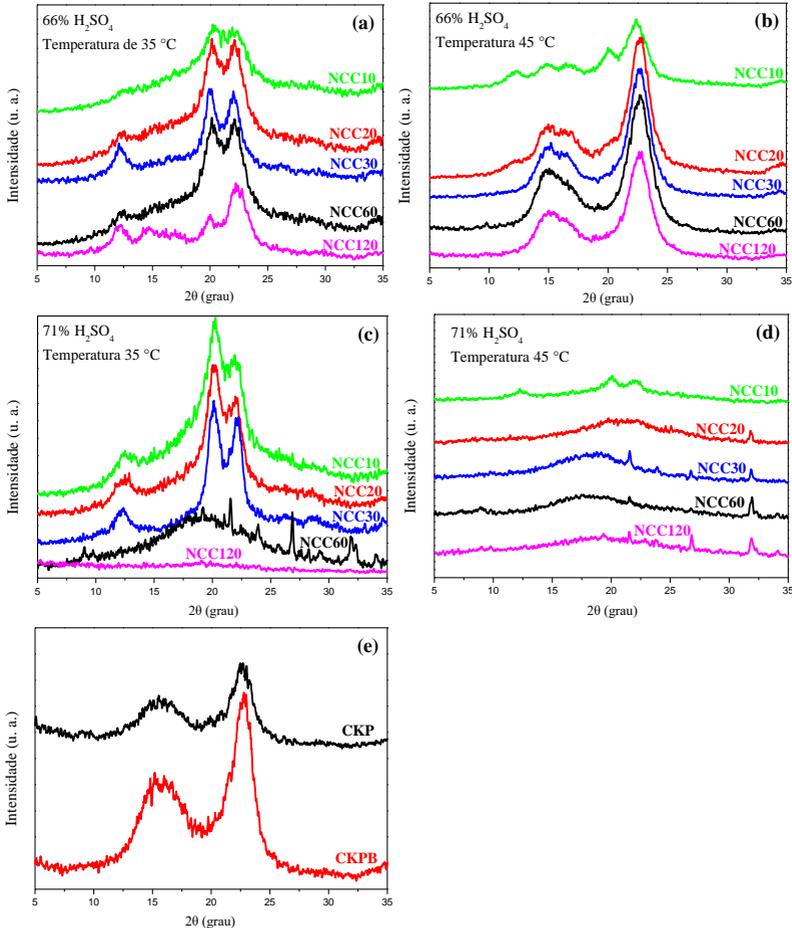
4.4 CRISTALINIDADE DOS NCCs

A cristalinidade da celulose kraft de pinus, celulose branqueada, bem como os NCCs foi determinada por difração de raios x. Os resultados podem ser observados na Figura 16.

Nas caracterizações por DRX, um pico em aproximadamente $2\theta = 22,6^\circ$ e os picos mais fracos observados em 2θ na faixa de $14-17^\circ$ são característicos de celulose I (ABEER et al., 2010). Para a celulose II, estes picos são analisados em aproximadamente $2\theta = 20,2^\circ$ e $12,2^\circ$ (CAO et al., 2012). Observa-se na Figura 16 (e) que a CKP e CKPB apresentam picos característicos de celulose I, apresentando cristalinidade de aproximadamente 67,6 e 68,1%, respectivamente. Devido ao fato da lignina apresentar estrutura totalmente amorfa

(BOERIU et al., 2004), com a remoção da mesma após etapas de branqueamento percebe-se um pequeno aumento na cristalinidade das fibras.

Figura 16 - Difração de raios x para: (a) hidrólise ácida com 66% m/m de ácido sulfúrico e temperatura de 35 °C; (b) ácido 66% e 45 °C; (c) ácido 71% e 35 °C; (d) ácido 71% e 45 °C; e (e) CKP e CKPB.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As caracterizações dos NCCs nas diferentes condições estudadas (Figura 16: (a), (b), (c) e (d)) demonstraram a obtenção de materiais com estrutura cristalina típica de celulose I, bem como a coexistência de

ambas as estruturas de celulose I e II em diferentes proporções. Para os materiais com coexistência de ambas as estruturas, adota-se que a intensidade de cada pico representa a proporção de celulose I e II nas amostras (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

Na Tabela 3 é possível observar que a cristalinidade dos NCCs apresenta uma tendência de aumento devido à acessibilidade e hidrólise seletiva das regiões amorfas das moléculas de celulose. Entretanto, após uma cristalinidade máxima observa-se uma tendência de decréscimo que pode ser justificada pela hidrólise das regiões cristalinas (LU et al., 2013; HAMAD; HU, 2010). A tendência de aumento percentual da cristalinidade em comparação com o material inicial também foi constatada em outros estudos (SAMIR et al, 2004; TANG et al., 1996; HAMAD; HU, 2010).

As reações com 66% m/m de ácido sulfúrico e temperatura de 45 °C durante 30 min resultaram na obtenção de NCCs com maior cristalinidade ($80,7 \pm 1,0\%$) e com estrutura cristalina composta apenas por celulose I. Para esta mesma condição, as amostras preparadas com tempos de hidrólise de 20, 60 e 120 min também apresentaram estrutura cristalina de celulose I. Entretanto, a amostra preparada com 10 min de hidrólise apresenta estrutura cristalina de celulose I e II. A presença de celulose II está associada ao reprecipitação da celulose depois da hidrólise, uma vez que uma solução de ácido sulfúrico a 66% pode ser um solvente para a mesma. Assim, as amostras preparadas com maiores tempos de hidrólise não apresentam pico característico de celulose II nos difratogramas, devido ao fato que esta é mais suscetível a hidrólise do que a celulose nativa (XIANG et al., 2003).

As hidrólises conduzidas com menor concentração de ácido e menor temperatura (66% m/m de ácido e 35 °C) reduziu o componente amorfo a partir do material de partida. No entanto, estas condições são insuficientes para estruturalmente realinhar os cristalitos ou reduzir o tamanho do cristalito. Observa-se nestes casos a coexistência de ambas as estruturas da celulose (I e II) em proporções iguais na maioria dos casos. Os resultados indicam que um grau diferente de cisão das cadeias de celulose cristalina ocorre durante a hidrólise com menor concentração de ácido (HAMAD; HU, 2010). Hamad e Hu (2010) estudaram a influência da concentração de ácido e temperatura na cristalinidade dos NCCs preparados com uma mistura comercial de fibra longa branqueada. Os autores também constataram que em concentrações menores de ácido e menores temperaturas a cristalinidade da celulose obtida é menor.

Tabela 3 - Cristalinidade da CKP, CKPB e NCCs.

AMOSTRAS	TEMPO (min)	CRISTALINIDADE (%)
66% H₂SO₄	10	69,0 ± 1,2
	20	71,9 ± 0,5
	T = 35 °C 30	74,1 ± 1,1
	60	72,8 ± 1,2
	120	68,7 ± 0,6
	10	73,4 ± 0,9
	20	77,2 ± 1,3
	T = 45 °C 30	80,7 ± 1,0
	60	77,7 ± 0,8
	120	75,1 ± 1,1
71% H₂SO₄	10	68,2 ± 0,7
	20	70,6 ± 0,7
	T = 35 °C 30	79,3 ± 1,3
	60	-
	120	-
	10	51,1 ± 0,5
	20	-
	T = 45 °C 30	-
	60	-
	120	-
CKP	-	67,6 ± 0,5
CKPB	-	68,5 ± 0,6

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para as amostras NCC10, NCC20 e NCC30 preparadas a 35 °C e 71% m/m de ácido observa-se a coexistência de ambas as estruturas da celulose. Entretanto, o pico correspondente a celulose II é mais intenso, comprovando a maior quantidade desta estrutura em relação a celulose I. Nesta condição, em um tempo de 30 min, obteve-se também uma alta cristalinidade (79,3 ± 1,3%), indicando que, além da existência de uma grande proporção de celulose II, nesta amostra as condições de hidrólise foram adequadas, permitindo o realinhamento ou redução do tamanho do cristalito.

NCCs com estrutura cristalina do tipo II também foram obtidos por Sèbe et al. (2012), Jin et al. (2016), Martins et al. (2015) e Yue et al. (2012). Sèbe e colaboradores obtiveram nanocristais de celulose II através da hidrólise ácida de celulose microcristalina de algodão com ácido sulfúrico controlando tanto a quantidade de H_2SO_4 introduzido, bem como o tempo de adição. Jin et al. (2016) obtiveram materiais com cristalinidade máxima de 72,1% e coexistência das estruturas I e II, e somente estrutura II ao mercerizar NCCs com soluções de NaOH (8-17,5%). No trabalho de Martins et al. (2015) obtiveram estrutura de celulose II com cristalinidade máxima de 69,5% ao hidrolisar fibras purificadas de capim mombaça. Yue et al. (2012) observaram a formação de nanocristais de celulose com estrutura II ao realizar a mercerização das fibras de algodão com diferentes concentrações de NaOH. As fibras mercerizadas foram hidrolisadas com H_2SO_4 a 64% m/m e os autores observaram que apenas as amostras que sofreram mercerização com NaOH de 15 a 25% apresentavam estrutura II e cristalinidade máxima de 63%.

Para as amostras preparadas com 71% m/m de ácido e temperatura de 45 °C, observa-se a ocorrência de degradação das regiões cristalinas com o aumento do tempo de hidrólise. Com exceção da amostra preparada em 10 min, todas as demais apresentaram o desaparecimento do pico referente ao material cristalino (I_{002}). Estes resultados estão de acordo com os rendimentos obtidos.

Através da análise estatística (ANOVA) e comparação de médias de Tukey a 95% de confiança, verificou-se que as amostras NCC30 preparadas com 66% m/m de ácido a 45 °C e 71% m/m de ácido a 35 °C não apresentam diferenças significativas entre as médias, ou seja, são estatisticamente iguais ($p \geq 0,05$). Entretanto, a caracterização das amostras em pelo menos triplicatas seria mais indicado para obtenção de resultados mais precisos.

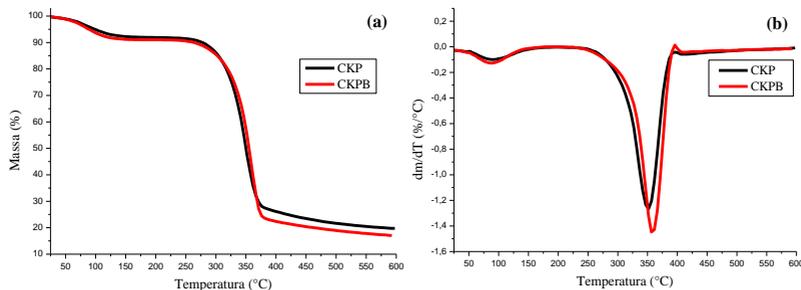
4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

O mecanismo de degradação da celulose envolve duas reações concorrentes. A primeira, de baixa energia de ativação, leva à produção de resíduos carbonáceos pela desidratação da celulose. A segunda é chamada de despolimerização e possui alta energia de ativação. Nesta, inicialmente ocorre uma redução no grau polimerização da celulose, onde as pequenas cadeias passam por transglicosilação com formação de

alcatrões ou levoglucosano, e subsequente decomposição (QUIÉVY et al., 2010; POLETTTO et al., 2011).

Na Figura 17 observam-se as curvas de TGA (a) e DTG (b) para CKP e CKPB. Observa-se que uma perda de peso de cerca de 5% ocorre a temperaturas de 25 a 150 °C, para ambas as amostras. Esta perda de massa está associada a vaporização e a remoção da água ligada na celulose (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; CAPART; KHEZAMI; BURNHAM, 2004; YAO et al., 2008). A principal etapa de decomposição ocorre na faixa de 260 a 380 °C para ambas as amostras. Nesta fase ocorre a clivagem das ligações glicosídicas de celulose, reduzindo o grau de polimerização, e levando à formação de CO₂, H₂O e de outros derivados de hidrocarbonetos (ELANTHIKKAL, et al., 2010). Nota-se que a TGA das duas amostras de celulose são semelhantes e as curvas se sobrepõem na maior parte. Entretanto, observa-se que o teor residual de cinzas para a CKPB é menor que CKP. Segundo Silvério et al. (2013), esta característica pode ser devido à presença de complexos de lignina-celulose ou lignina. A lignina começa a se decompor a temperatura de 160 °C e se estende até 600 °C.

Figura 17 - Análises térmicas: TGA (a) e DTG (b) para CKP e CKPB.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nas curvas de DSC é possível identificar pequenas diferenças na estabilidade térmica das amostras. Os picos DTG situam-se em 350 °C e 359 °C para CKP e CKPB, respectivamente, conforme apresentado na Figura 17 (b). A curva DTG da CKPB foi deslocada para temperaturas mais elevadas. Isso se justifica pelo fato desta amostra apresentar um maior percentual de cristalitos, ocasionada pela remoção da lignina através das etapas de branqueamento. Este comportamento sugere que celulose com maior cristalinidade apresenta maior estabilidade térmica (KIM; EOM; WADA, 2010; POLETTTO et al., 2011).

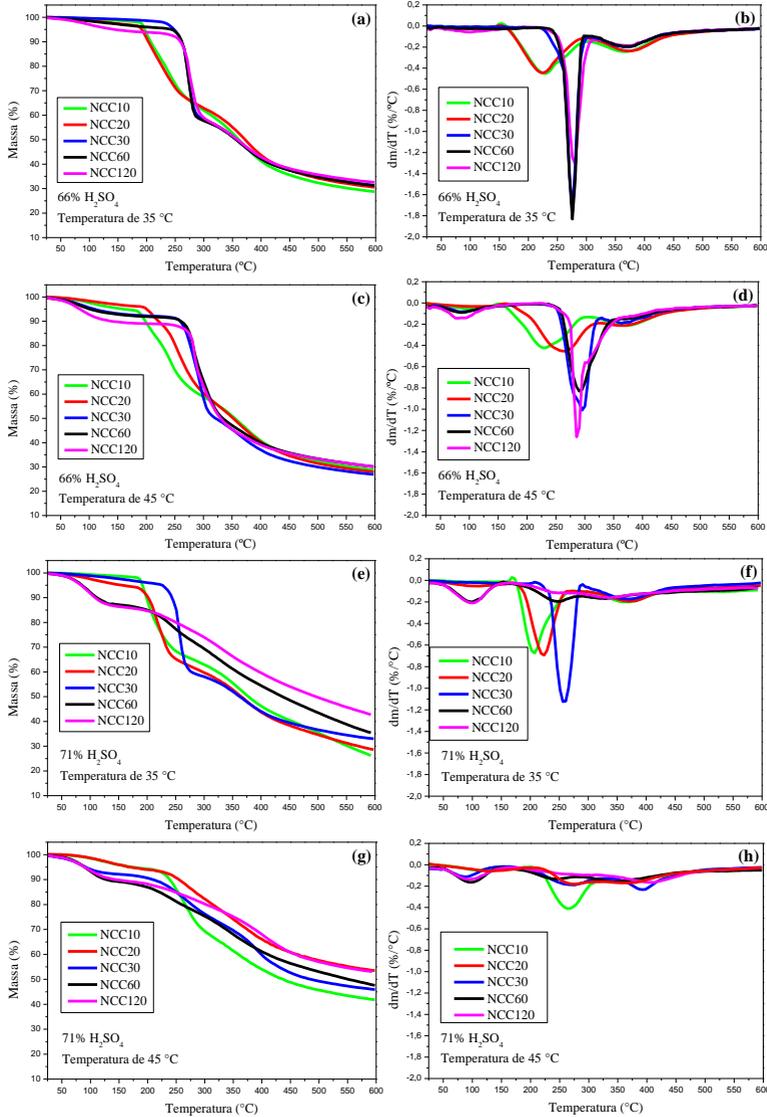
As curvas de DTG e TGA entre 25 e 600 °C dos NCCs são

apresentados na Figura 18. O comportamento de degradação das amostras hidrolisadas mostrou diferenças significativas em relação ao da celulose de pinus (Fig. 17). A hidrólise ácida induz a um decréscimo significativo da estabilidade térmica dos NCCs. Isto é atribuída a incorporação de grupos sulfato sobre a superfície da celulose através da substituição de grupos OH de celulose por grupos sulfato, levando a uma diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose (TEIXEIRA et al., 2010; ROMAN; WINTER, 2004; JOHAR et al., 2012).

Observa-se nas TGA que a remoção das regiões amorfas proporcionou um aumento da temperatura inicial de degradação. Esta característica é observada, principalmente, nas amostras preparadas em tempos de 10, 20 e 30 min, onde observou-se um aumento da cristalinidade com aumento do tempo de reação. Entretanto, a hidrólise ácida excessiva pode dissolver parte das regiões cristalinas, tornando-as mais susceptíveis à degradação a temperaturas elevadas (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Este comportamento foi observado, principalmente, nas amostras preparadas com 71% m/m de H_2SO_4 em maiores tempos e temperatura de reação.

Observando as TGA dos NCCs preparados por hidrólise com 66% m/m de H_2SO_4 e temperaturas de 35 e 45 °C (Figura 18: (a), (b), (c), (d)), observa-se um incremento na resistência a degradação com o aumento do tempo de hidrólise até 30 min. Este mesmo comportamento pode ser observado nas curvas de DTG.

Figura 18 - Análises térmicas dos NCCs preparados nas diferentes concentrações de ácido, temperatura e tempo de reação.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na DTG da amostra NCC120 preparada com 66% m/m de H₂SO₄ e temperatura 45 °C observa-se apenas dois eventos de perda de massa.

O primeiro ocorre até 150 °C e está relacionado a perda de massa, devido à evaporação da água adsorvida ou compostos de baixo peso molecular. Quando o percentual de água é baixo, não se consegue observar um pico característico na DTG. O segundo evento, com pico característico em 275 °C, deve-se a processos de degradação da celulose simultâneos, tais como: despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas, seguido pela formação de um resíduo carbonizado (ROMAN; WINTER, 2004; TEIXEIRA et al, 2010). Para as demais amostras preparadas com 66% de ácido, observa-se um processo de degradação com três eventos na DTG. O primeiro pico até 150 °C é característico de perda de água e somente é observado em amostras com teor de umidade significativa. O segundo pico é observado entre 220 e 300 °C e o terceiro pico, na faixa de 350 a 390 °C. Estes eventos demonstram um processo de duas etapas de degradação da celulose. A fase de baixa temperatura (220 a 300 °C) pode corresponder à degradação de regiões amorfas que conseqüentemente são mais sulfatadas e acessíveis. O terceiro pico de temperatura superior (360 a 380 °C) está relacionado com a degradação dos NCCs não sulfatados. A degradação em duas fases também foi relatada por Silvério et al. (2013), Li et al. (2009) e Maren e William (2004).

Alguns estudos demonstram a existência de um pico entre 400 e 550 °C na DTG, o qual está relacionado à oxidação e decomposição do resíduo carbonizado com formação de produtos gasosos de baixa massa molar (MTIBE et al. (2015); YOUSEFI et al. (2013); TEIXEIRA et al, 2010). Este pico não foi observado nas amostras de NCCs preparadas com 66% m/m de ácido sulfúrico e temperatura entre 35 e 45 °C.

As amostras preparadas com 71% m/m de H₂SO₄ (Figura 18: (e), (f), (g) e (h)), em específico àquelas denominadas de NCC10, NCC20 e NCC30 preparadas a 35 °C apresentaram na TGA aumento na temperatura de degradação com o incremento do tempo de reação, 184, 192 e 227 °C, respectivamente. Nas curvas de DTG observa-se que a estabilidade térmica é incrementada com maiores tempos de hidrólise. Observa-se um comportamento de degradação com três eventos. Em algumas destas amostras, o primeiro evento de perda de umidade não apresenta um pico bem definido da DTG. Porém, na TGA é possível identificar uma pequena perda de massa até 150 °C proveniente da evaporação da água adsorvida. O segundo e o terceiro eventos estão localizados entre 200 e 260 °C e 360 e 375 °C, respectivamente. Para as demais amostras preparadas a 71% m/m de ácido (T = 35 °C amostras NCC60 e NCC120, e T = 45 °C, amostras NCC20, NCC30, NCC60 e

NCC120) também observa-se uma degradação com três eventos, entretanto, com comportamento diferente. Nestas amostras percebe-se na DTG um pico definido abaixo de 150°C relativo a evaporação de água. Os segundo e terceiro eventos situam-se entre 240 e 280 °C e 330 e 400 °C, respectivamente. O que observa-se nestes dois eventos é que a intensidade do pico da DTG diminui com o aumento do tempo de hidrólise, indicando uma menor energia utilizada nestas etapas de degradação. Observa-se, também, nestas amostras, aumento no teor de resíduos carbonáceos com o aumento do tempo de hidrólise. Com tempos de reação superiores, uma maior quantidade de grupos sulfato são introduzidos na superfície da celulose e estes podem atuar como retardadores de chama (ROMAN E WINTER, 2004). Devido ao baixo rendimento observado nestas amostras e a característica amorfa pode-se sugerir que o comportamento observado na TGA e na DTG é proveniente também do fato destas amostras serem compostas em grande parte por lignina. Segundo Yang et al. (2007), a lignina possui uma tendência de decomposição lenta, com perda de massa muito baixa ($< 0,14 \text{ \%}/^{\circ}\text{C}$) e observada em todo intervalo de temperatura (100 a 900 °C). Sendo assim, é de difícil identificação. Segundo os autores, o resíduo sólido após a pirólise é elevado (cerca de 45% em peso após a pirólise até 900 °C). Pode-se observar que o residual destas amostras variou entre 35 a 53% em peso da massa inicial, indicando assim, comportamento semelhante ao descrito por Yang et al. (2007). Os autores também relataram um processo de degradação com três etapas, onde na primeira ocorre a remoção da umidade e os outros dois picos foram observados entre 275 e 365 °C, respectivamente.

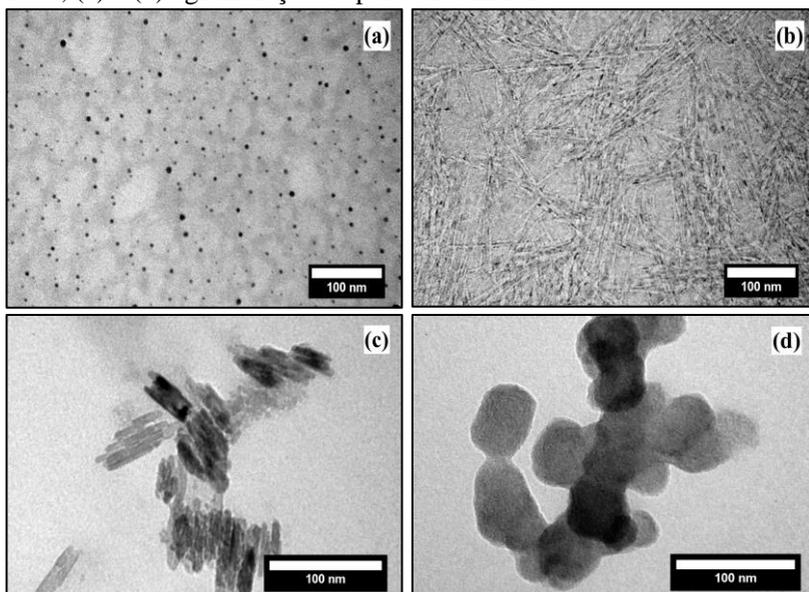
Analisando as curvas de TGA, observa-se que as amostras com coexistência de estrutura cristalina I e II apresentam menor estabilidade térmica. Martins et al. (2015) também observaram em seu estudo que os NCCs com uma mistura de celulose I e II em sua composição apresentavam menores temperaturas de degradação quando comparados com os compostos apenas de celulose I. Os autores concluíram, assim, que as diferenças nas temperaturas de degradação estão diretamente relacionadas ao tipo de material (tipo I ou II de celulose) e não a presença de grupos sulfato. Essa teoria pode ser reforçada ao se comparar as amostras NCC30 preparadas com 66% m/m de ácido e temperatura de 45 °C com a amostra NCC30 preparada com 71% m/m de ácido e temperatura de 35 °C. Apesar destas amostras estatisticamente apresentarem cristalinidades similares e menor estabilidade térmica, é observada na amostra composta de estrutura cristalina I e II.

4.6 MORFOLOGIA

A morfologia dos nanocristais aqui é abordada apenas para as amostras preparadas com 66% m/m de ácido e as amostras NCC10, NCC20 e NCC30 preparadas com 71% de ácido a temperatura de 35 °C. Esta definição é impulsionada pelo fato de que as demais amostras, além de apresentarem baixo rendimento e baixa cristalinidade, possuem alto teor de lignina em sua composição.

A microscopia eletrônica de transmissão é considerada uma técnica poderosa na caracterização de NCCs (MARIA; GARCIA; LAGARON, 2010). Na Figura 19 pode-se observar as micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocristais de celulose resultantes da hidrólise com ácido sulfúrico de fibras de *Pinus taeda* purificadas.

Figura 19 - Imagens de MET para NCCs com forma: (a) esférica; (b) haste; (c) e (d) aglomeração de partículas maiores.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Sob condições controladas, o tratamento das fibras com hidrólise ácida dissolve as regiões amorfas mantendo os domínios cristalinos. O tratamento também deve reduzir o tamanho das fibras da escala micrométrica para nanométrica (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Após

o tratamento químico, obteve-se nanocristais de celulose com forma de esferas (Fig. 19 (a)) e hastes (Fig. 19 (b)).

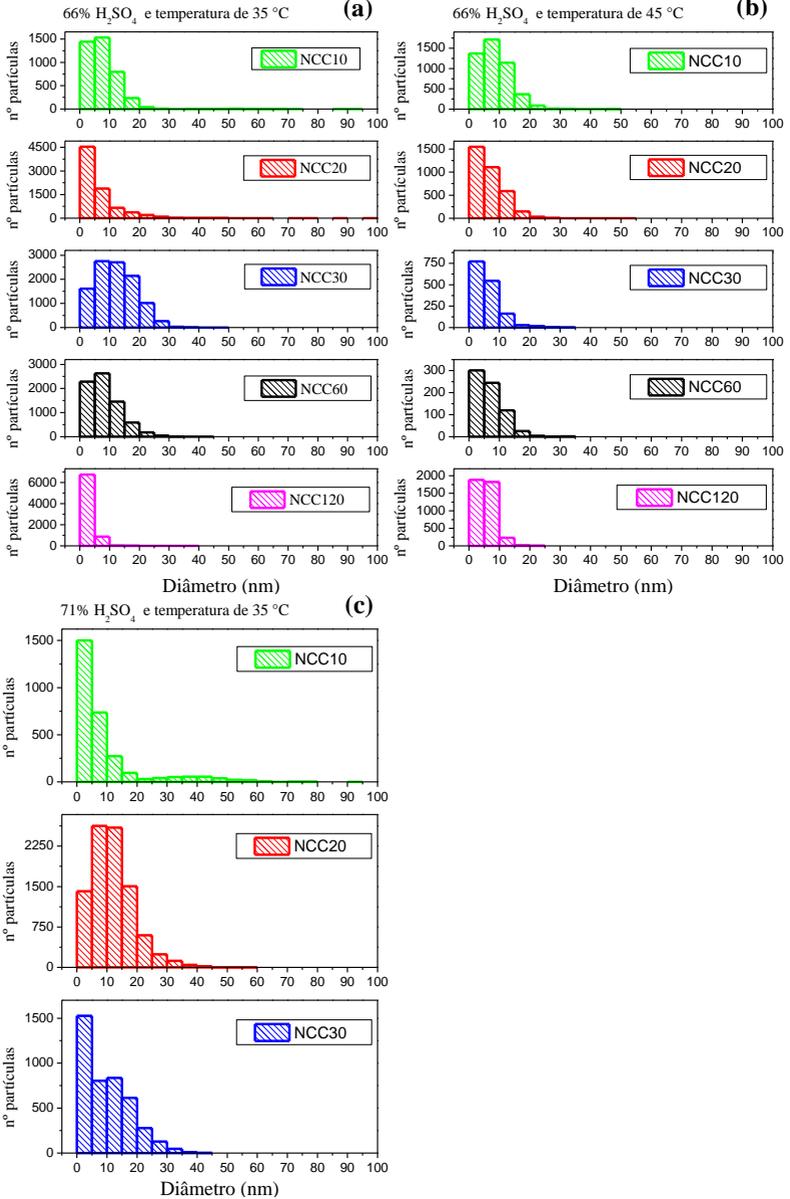
Nas amostras preparadas com tempos de 10 e 20 min foram observados alguns aglomerados de partículas, como os observados nas Figuras 19 (c) e (d). Esta característica pode ser decorrente do processo de secagem da suspensão sobre a película de carbono (HAAFIZ et al., 2014), ou devido à carga iônica na superfície destas partículas que tendem a aglomerar partículas maiores devido à atração eletrostática (LIU et al., 2010). Segundo Shi et al. (2011) partículas com tamanho menor apresentam uma maior carga na superfície, e, conseqüentemente, maior repulsão entre si. Aglomerados de nanopartículas também foram relatados em trabalhos anteriores (HAAFIZ et al., 2014; JONOBI et al., 2011; WANG, DING, CHENG, 2007).

Os NCCs preparados com temperatura de hidrólise de 35 °C e com coexistência de ambas as estruturas cristalinas I e II apresentaram predominância de partículas com forma esféricas. Para as amostras obtidas a 45 °C, observou-se predominância de partículas em forma de haste, principalmente nas amostras NCC30, NCC60 e NCC120. Pode-se sugerir que temperaturas diferentes de reação promovem a dissolução da parte amorfa, quebra e a organização da parte cristalina de forma diferenciada, obtendo, assim, materiais com diferentes características morfológicas. Estes resultados são similares aos descritos por Jin et al. (2016), onde os nanocristais de celulose contendo estrutura cristalina I e II apresentaram forma esférica e os NCCs com estrutura I apresentaram forma de haste e menores diâmetros. Vale ressaltar que os pesquisadores obtiveram NCCs com estrutura II através de tratamento alcalino de nanocristais de celulose I e não por hidrólise ácida. Segundo os autores, o tratamento alcalino resultou na aglomeração das partículas esféricas devido a diminuição da carga superficial.

Nos trabalhos publicados por Sèbe et al. (2012), Yue et al. (2012) e Martins et al. (2015), verificou-se a obtenção de nanocristais de celulose II com forma de haste e diâmetro menor do que os de celulose I. Entretanto, Sèbe e seus colaboradores enfatizam que os NCCs de celulose II apresentavam forma arredondada na ponta. Tal característica pode indicar a evolução destes nanocristais para a forma esférica com reações com maiores concentrações de ácido.

A distribuição de diâmetro de pelo menos 1000 partículas para cada amostra é apresentada nos histogramas da Figura 20.

Figura 20 - Diâmetro de partículas para: (a) 66% m/m H_2SO_4 e $T = 35^\circ C$; (b) 66% m/m H_2SO_4 e $T = 45^\circ C$ e (c) 71% m/m H_2SO_4 e $T = 35^\circ C$.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Analisando os histogramas apresentados na Fig. 20, observa-se que todas as amostras apresentam partículas na escala manométrica. Porém, como a clivagem de cadeias de celulose ocorre aleatoriamente durante o processo de hidrólise ácida, as dimensões do NCCs não são uniformes (HABIBI, LUCIA, ROJAS, 2010). Na Tabela 4 pode-se observar a faixa de diâmetro observada para cada amostra.

Tabela 4 - Faixa de diâmetro dos NCCs.

AMOSTRA	TEMPO (min)	DIÂMETRO (nm)	
66% m/m H₂SO₄		10 - 90	
	T = 35 °C	20	1 - 96
		30	1 - 47
		60	1 - 42
		120	0,5 -38
		10	1 - 48
	T = 45 °C	20	1 - 50
		30	1 - 35
		60	1 - 33
		120	1 - 25
71% m/m H₂SO₄			10 - 59
	T = 35 °C	20	1 - 56
		30	0,5 - 41

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Avaliando as 3 condições, observa-se que a concentração de ácido, tempo de hidrólise e a temperatura influenciam diretamente no diâmetro e formato dos NCCs. Xu et al. (2013) ao estudarem a hidrólise ácida de uma polpa de celulose kraft comercial, demonstraram que quando o tempo de hidrólise é aumentado de 25 para 30 min, o diâmetro médio das partículas diminuiu de 22,85 para 19,43 nm. Os autores também observaram que o aumento da temperatura de hidrólise e maior concentração de ácido também ocasionam a redução do diâmetro médio.

Jin et al. (2016) obtiveram em seu trabalho nanocristais de celulose II com forma esférica e diâmetro entre 20 e 40 nm. Já Sèbe et al. (2012) observaram NCCs em forma de haste com diâmetro médio de $6,3 \pm 1,7$ nm, enquanto Yue et al. (2012) relataram diâmetros de $15,0 \pm$

4,5 nm e $14,2 \pm 3,0$ nm. Os diâmetros observados aqui são maiores que os observados pelos autores citados. Entretanto, vale ressaltar que a maioria dos estudos avalia o tamanho (diâmetro /comprimento) e a forma dos NCCs através de uma média de aproximadamente 100 partículas. A análise de poucas partículas ou imagens pode não representar a realidade da amostra como um todo.

Assim, a hidrólise ácida da celulose kraft de *Pinus taeda* purificada em condições mais severas (71% m/m de H_2SO_4 , temperatura de 45 °C e temperatura de 35 °C, amostras NCC60 e NCC120) resultaram na degradação dos NCCs e, conseqüentemente, baixo rendimento. Porém, tempos de hidrólise muito baixos não foram suficientes para remoção das regiões amorfas. A forma dos nanocristais e a estrutura cristalina são determinadas pelas condições de hidrólise ácida utilizadas.

5 CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou que o rendimento, a cristalinidade, a degradação térmica, a forma e o diâmetro dos nanocristais de celulose são diretamente influenciados pelas condições de hidrólise, como a concentração de ácido sulfúrico, a temperatura e o tempo de reação.

A forma dos NCCs é determinada pelas condições de hidrólise ácida e não pelo tipo de matéria-prima utilizada. NCCs de *Pinus taeda* com forma esférica e de haste foram obtidos através de diferentes condições de reação. Independente da concentração de ácido (66 ou 71% m/m), reações conduzidas a 35 °C resultaram em NCCs com coexistência das estruturas cristalinas I e II e predominância de forma esférica, e reações a 45 °C resultam em estrutura cristalina I e forma de haste. Avaliando a estabilidade térmica foi observado que os NCCs com coexistência das estruturas cristalinas I e II apresentaram menor estabilidade térmica.

A melhor condição para a obtenção de NCCs deve ser determinada levando-se em consideração o rendimento, a cristalinidade e a resistência térmica. Sendo assim, pode-se afirmar que dentre as condições avaliadas, para obtenção de NCCs de *Pinus taeda*, as melhores foram as amostras NCC30 (30 min de reação) preparadas com 66% m/m H₂SO₄ a 45 °C e 71% de ácido a 35 °C. Estas amostras apresentam rendimentos entre 21 a 25% e cristalinidade de aproximadamente 80%. Ainda que a amostra preparada com 71% de ácido apresenta menor estabilidade térmica em relação a amostra preparada a 66%, a morfologia em forma de esfera e, conseqüentemente, a maior área superficial, podem proporcionar outras vantagens.

A hidrólise ácida de celulose de *Pinus taeda* com H₂SO₄ pode proporcionar uma abordagem fácil para a obtenção de NCCs. A morfologia em forma de haste e de esfera, e a estrutura cristalina diferenciada das partículas, poderiam ter um impacto positivo em diversas aplicações industriais, como reforço para nanocompósitos, aditivos de revestimento, propriedades de barreira, entre outros.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para continuidade deste trabalho são:

Realizar a hidrólise ácida da celulose de pinus purificada em condições intermediárias entre as melhores condições encontradas neste estudo (tempos de 25 e 35 min, temperatura de 40 °C e concentração de ácido de 68%).

Realizar a otimização das condições para obtenção de nanocristais de *Pinus taeda*.

Determinar a cristalinidade das amostras em, pelo menos, triplicata para uma melhor conclusão dos resultados.

Avaliar a influência da adição de NCCs com estrutura cristalina I e II em nanocompósitos.

Avaliar a influência da adição de NCCs com forma esférica e de haste em nanocompósitos.

7 REFERÊNCIAS

ABEER, M. A., EL-WAHAB, Z. H. A., IBRAHIM, A. A., AL-SHEMY, M. T. (2010). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Biores. Tech.*, **101**, 4446–4455.

ABRAF, 2012. Statistical Yearbook 2012 - base year 2011. ABRAF, Brasília.

ALBAUGH, T. J., ALLEN, H. L., FOX, T. R. (2007). Historical patterns of forest fertilization in the southeastern United States from 1969 to 2004. *J. Appl. For.*, **31**, 129-137.

ANDRADE, A. S. Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2010.

ASTM (1996). Standard test method for acid-insoluble lignina in wood. Designation D1106, United States, 1996.

ASTM (1997). Method os test for alpha-cellulose in wood. Designation D1103, United States, 1977.

AULIN, C. Novel oil resistant cellulosic materials. Thesis (Doctoral Pulp and Paper Technology) - Royal Institute of Technology, KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 2009.

AZIZI SAMIR, M. A. S., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomac.*, **6**, 612–626.

BARRICHELO, L. E. G., KAGEYAMA, P. Y., SPELTZ, R. M., BONISH, H. J., BRITO, J. O., FERREIRA, M. (1977). Estudos de procedências de *Pinus taeda* visando seu aproveitamento industrial. *IPEF.*, **15**, 1-14.

BASSA, A. G. M. C., DA SILVA JUNIOR, F. G., SACON, V. M. (2007). Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus*

urophylla e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids. *Scientia Forestalis.*, **75**, 19-29.

BATRA, S. K. (1981). Other long vegetables fibres. In: Lewin, M., Pearce, E.M. (Eds.), *Handbook of Fiber Science and Technology, Fiber Chemistry*, vol. 4. New York, Marcel Dekker Inc.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. (2005). Effect of conditions on the properties behavior of wood cellulose nanocrystals suspensions. *Biomac.*, **6**, 1048-1054.

BELBEKHOUCHE, S., BRAS, J., SIQUEIRA, G., CHAPPEY, C., LEBRUN, L., KHELIFI, B., MARAIS, S., DUFRESNE, A. (2011). Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1740–1748.

BOERIU, C. G., BRAVO, D., GOSSELINK, R. A., VAN DAN, J. E.G. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crop. Prod.*, **20**, 205–218.

BONDESON, D., MATHEW, A., OKSMAN, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose.*, **13**, 171-180.

BRAUN, B., DORGAN, J. R. (2009). Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers. *Biomac.*, **10**, 334–341.

BRINCHI, L., COTANA, F., FORTUNATI, E., KENNY, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydr. Polym.*, **94**, 154–169.

CAO, G., WANG, Y. (2011). Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. C.9 - Nanostructures and nanomaterials. pp. 509–559. World Scientific, v. 2, p. 581.

CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYAB, S. S. (2012). Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers Xinwang Cao. *Carbohydr. Polym.*, **90**, 1075–1080.

CAPART, R., KHEZAMI, L., BURNHAM, A. K. (2004). Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta.*, **417**, 79-89.

CHAUVE, G., BRAS. J. (2014). Industrial point of view of nanocellulose materials and their possible applications, C. 14, In Handbook of Green Materials, Processing Technologies, Properties and Applications. v. 1, p. 1124.

CHEN, Y., LIU, C., CHANG, P. R., CAO, X., ANDERSON, D. P. (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydr. Polym.*, **76**, 607–615.

CHEN, W., YU, H., LIU, Y., CHEN, P., ZHANG, M., HAI, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1804–1811.

CHINGA-CARRASCO, G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *NRL.*, **6**, 417-423.

DE ANDRADE, A. S. Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus Taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil, 2006.

DE SOUZA, I. J., BOUCHARD, J., METHOT, M., BERRY, R., ARGYROPOULOS, D. S. (2002). Carbohydrates in oxygen delignification. Part I: changes in cellulose crystallinity. *J. Pulp Paper Sci.*, **28**, 167–70.

DE SOUZA, E. E. Síntese e caracterização de membrana de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço da cana-de-açúcar para produção de cuprofane. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2009.

DONG, X. M., KIMURA, T., REVOL, J. F., GRAY, D. G. (1996). Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir.*, **12**, 2076-2082.

DUFRESNE, A. (2006). Comparing the mechanical properties of high performance polymer nanocomposites from biological sources. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 322-330.

DUFRESNE, A. (2010). Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. *Molecules.*, **15**, 4111-4128.

DUMITRIU, S. (1998). Polysaccharides: Structural, Diversity and functional versatility. Marcel Dekker, 1147-1998.

EDGAR, C. D., GRAY, D. G., (2003). Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystals suspensions. *Cellulose.*, **10**, 299–306.

EICHHORN, S. J., DAVIES, G. R. (2006). Modelling the crystalline deformation of native and regenerated cellulose. *Cellulose.*, **13**, 291-307.

ELANTHIKKAL, S., GOPALAKRISHNAPANICKER, U., VARGHESE, S., GUTHRIE, J. T. (2010). Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydr. Polym.*, **80**, 852-859.

FAHMA, F., IWAMOTO, S., HORI, N., IWATA, T., TAKEMURA, A. (2010). Isolation, preparation, and characterization of nanofibres from oil palm empty-fruit-brunch (OPEFB). *Cellulose.*, **17**, 977–985.

FAHMA, F., IWAMOTO, S., HORI, N., IWATA, T., TAKEMURA, A. (2011). Effect of pre-acid- hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. *Cellulose.*, **18**, 443–450.

FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. A., SAIN, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1552–1596.

FLOSOS, M., HOJABRI, L., ABRAHAM, E., JOSE, J., THOMAS, S., POTHAN, L., LEO, A. L., NARINE, S. (2012). Enhancement of

thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers. *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**, 1970-1978.

FORTUNATI, E., LUZI, F., PUGLIA, D., TERENCEZI, A., VERCELLINO, M., VISAI, L., SANTULLI, C., TORRE, L., KENNY, J. M. (2013). Ternary PVA nanocomposites containing cellulose nanocrystals from different sources and silver particles: Part II. *Carbohydr. Polym.*, **97**, 837–848.

FUKUZUMI, H., SAITO, T., IWATA, T., KUMAMOTO, Y., ISOGAI, A. (2009). Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomac.*, **10**, 162–165.

GARDNER, D. J., OPORTO, G. S., MILLS, R., SAMIR, M. A. S. A. (2008). Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **22**, 545–567.

GHAREHKHANI, S., SADEGHINEZHAD, E., KAZI, S. N., YARMAND, H., BADARUDIN, A., SAFAEI, M. R., ZUBIR, M. N. M. (2015). Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review. *Carbohydr. Polym.*, **115**, 785–803.

GINDL, W., KECKES, J. (2005). All-cellulose nanocomposite. *Polymer.*, **46**, 10221-10225.

GÜMÜSKAYA, E., USTA, M., KIREI, H. (2003). The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 559-564.

GUO, J., GUO, X., WANG, S., YIN, Y. (2016). Effects of ultrasonic treatment during acid hydrolysis on the yield, particle size and structure of cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **135**, 248–255.

HAAFIZ, M. K. M., HASSAN, A., ZAKARIA, Z., INUWA, I. M. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **103**, 119–125.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, Self-Assembling, and Applications. *Chem. Rev.*, **110**, 3479-3500.

HAMAD, W. Y., HU, Q. T. (2010). Structure Process Yield Interrelations in Nanocrystalline Cellulose Extraction. *CJChE.*, **88**, 392–402.

HANLEY, S. J., REVOL, J. F., GODBOUT, L., GRAY, D. G. (1997). Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from *Micrasterias denticulata*; evidence for a chiral helical microfibril twist. *Cellulose.*, **4**, 209–220.

HANSSON, S., ÖSTMARK, E., CARLMARK, A., MALMSTRÖM, E. (2009). ARGET ATRP for versatile grafting of cellulose using various monomers. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **1**, 2651–2659.

HENRIQUE, M. A. Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane. Dissertação (Mestrado em química) - Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Brasil. 2014.

HENRIKSSON, M., HENRIKSSON, G., BERGLUND, L. A., LINDSTRÖM, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polymer J.*, **43**, 3434-3441.

HON, D. N. S. (1996). Chemical Modification of Lignocellulosic Material. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 11–17.

HORIKAWA, Y., SUGIYAMA, J. (2009). Localization of Crystalline Allomorphs in Cellulose Microfibril. *Biomac.*, **10**, 2235–2239.

HULT, E. L., IVERSEN, T., SUGIYAMA, J. (2003). Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose.*, **10**, 103-110.

IWATAKE, A., NOGI, M., YANO, H. (2008). Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2103-2106.

JANARDHANAN, S., SAIN, M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils - An enzymatic approach. *BioResources.*, **1**, 176-188.

JIANG, F., HSIEH, Y. L. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydr. Polym.*, **95**, 32–40.

JIANG, F., HSIEH, Y. L. (2015). Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. *Carbohydr. Polym.*, **122**, 60–68.

JIN, E., GUO, J., YANG, F., ZHU, Y., SONG, J., JIN, Y., ROJAS, R. O. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (NCC-I) upon mercerization and conversion to NCC-II. No prelo 2016.

JOHAR, N., AHMAD, I., DUFRESNE, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crop. Prod.*, **37**, 93–99.

JOHN, M. J., THOMAS, S. (2008) Biofibres and biocomposites. *Carbohydr. Polym.*, **71**, 343–364.

JONOOBI, M., KHAZAEIAN, A., MD.TAHIR, P., AZRY, S. S., OKSMAN, K. (2011). Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process. *Cellulose.*, **18**, 1085–1095.

KALIA, S., DUFRESNE, A., CHERIAN, B. M., KAITH, B. S., AVÉROUS, L., NJUGUNA, J., NASSIOPOULOS, E. (2011). Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. *Int. J. Polym. Sci.*, **2011**, 1-35.

KHALIL, H. P. S. A., BHAT, A. H., YUSRA, A. F. I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.*, **87**, 963–979.

KIM, U. J., EOM, S. H., WADA, M. (2010). Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 778-781.

KLEMM, D., SCHMAUDER, H. P., HEINZE, T. H. (2002). Cellulose, in Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications. *Polysaccharide II*, Wiley-VCH, Weinheim, v. **6**, 275.

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., DORRIS, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition.*, **50**, 5438-5466.

KUMAR, V., MARIA DE LA, L. R. M., YANG, D. (2002). Preparation, characterization and tableting properties of a new cellulose-based pharmaceutical aid. *Int. J. Pharmaceutics.*, **235**, 129–140.

LAMAMING, J., HASHIM, R., SULAIMAN, O., LEH, C. P., SUGIMOTO, T., NORDIN, N. A. (2015). Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. *Carbohydr. Polym.*, **127**, 202–208.

LAVOINE, N., DESLOGES, I., DUFRESNE, A., BRAS, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, **90**, 735–764.

LEITES, L. P., ZUBIZARRETA-GERENDIAIN, A., ROBINSON, A. P. (2013). Modeling mensurational relationships of plantation-grown loblolly pine (*Pinus taeda* L.) in Uruguay. *Forest Ecology and Management.*, **289**, 455–462.

LI, R., FEI, J., CAI, Y., LI, Y., FENG, J., YAO, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydr. Polym.*, **76**, 94–99.

LIMA, M. M. S., BORSALI, R. (2004): Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid. Commun.*, **25**, 771-787.

LITTUNEN, K., HIPPI, U., SAARINEN, T., SEPPÄLÄ, J. (2013). Network formation of nanofibrillated cellulose in solution blended poly(methyl methacrylate) composites. *Carbohydr. Polym.*, **91**, 183-90.

LIU, H., LIU, D., YAO, F., WU, Q. (2010). Fabrication and properties of transparent poly- methylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bio. Tech.*, **101**, 5685–5692.

- LIU, Q., WANG, S., ZHENG, Y., LUO, Z., CEN, K. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **82**, 170–177.
- LU, P., HSIEH, Y. L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydr. Polym.*, **82**, 329–336.
- LU, Z., FAN, L., ZHENG, H., LU, Q., LIAO, Y., HUANG, B. (2013). Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. *Bio. Tech.*, **146**, 82–88.
- MAITI, S., JAYARAMUDU, J., DAS, K., REDDY, S. M., SADIKU, R., RAY, S. S., LIU, D. (2013). Preparation and characterization of nanocellulose with new shape from different precursor. *Carbohydr. Polym.*, **98**, 562–567.
- MANDAL, A., CHAKRABARTY, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydr. Polym.*, **86**, 1291–1299.
- MAREN, R., WILLIAM, T. W. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomac.*, **5**, 1671–1677.
- MARIA, D., GARCIA, S., LAGARON, J. M. (2010). On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose.*, **17**, 987–1004.
- MARTINS, D. F., DE SOUZA, A. B., HENRIQUE, M. A., SILVERIO, H. A., NETO, W. P. F., PASQUINI, D. (2015). The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaca (*Panicum maximum*). *Ind. Crop. Prod.*, **65**, 496–505.
- MATHEW, A. P., OKSMAN, K., KARIM, Z., LIU, P., KHAN, S. A., NASERI, N. (2014). Process scale up and characterization of wood cellulose nanocrystals hydrolysed using bioethanol pilot plant. *Ind. Crop. Prod.*, **58**, 212–219.

MIAO, Q., CHEN, L., HUANG, L., TIAN, C., ZHENG, L., NI, Y. (2014). A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulose treatment. *Biores. Tech.*, **154**, 109–113.

MINELLI, M., BASCHETTI, M. G., DOGHIERI, F., ANKERFORS, M., LINDSTRÖM, T., SIROÓ, I., PLACKETT, D. (2010). Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. *Membr. Sci.*, **358**, 67-75.

MOHAN, T., SPIRK, S., KARGL, R., DOLISKA, A., VESEL, A., SALZMANN, I., RESEL, R., RIBITSCH, V., STANA-KLEINSCHEK, K. (2012). Exploring the rearrangement of amorphous cellulose model thin films upon heat treatment. *Soft Matter.*, **8**, 9807–9815.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the Green Materials World. *J. Polym. Environm.*, **10**, 19-26.

MOON, R. J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3941-3994.

MTIBE, A., LINGANISO, L. Z., MATHEW, A. P., OKSMAN, K., JOHN, M. J., ANANDJIWALA, R. D. (2015). A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. *Carbohydr. Polym.*, **118**, 1–8.

MURALI, M., REDDY, S. V., MANJUSRI, M., SUJATA, K. B., MOHANTY, A. (2013). Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities. *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1653–1689.

NETO, W. P. F., SILVÉRIO, H. A., OLIVEIRA, N., PASQUINI, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Ind. Crop. Prod.*, **42**, 480–488.

NG, H. M., SIN, L. T., TEE, T. T., BEE, S. T., HUI, D., LOW, C. Y., RAHMAT, A. R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Compos. Part B.*, **75**, 176-200.

NISHIYAMA, Y., JOHNSON, G. P., FRENCH, A. D., FORSYTH, V. T., LANGAN, P. (2008). Neutron crystallography, molecular dynamics, and quantum mechanics studies of the nature of hydrogen bonding in cellulose I-beta. *Biomac.*, **9**, 3133–3140.

NOVAK, B. M. (1993). Hybrid nanocomposite materials between inorganic glasses and organic polymers. *Adv. Mater.*, **5**, 422–433.

OKSMAN, K., SAIN, M. (2006). Introduction to cellulose nanocomposites, *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties. ACS Symp. Ser.*, **938**, 2-8.

O'SULLIVAN, C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose.*, **4**, 173 -207.

PÄÄKKÖ, M., ANKERFORS, M., KOSONEN, H., NYKÄNEN, A., AHOLA, S., ÖSTERBERG, M., RUOKOLAINEN, J., LAINE, J., LARSSON, P. T., IKKALA, O., AND LINDSTRÖM, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomac.*, **8**, 1934-1941.

PALUDZYSZYN FILHO, E., FERNANDES, J. S. C., DE RESENDE, M. D. V. (2002). Avaliação e seleção precoce para crescimento de *Pinus taeda*. *Pesq. agropec. bras.*, **37**, 1719-1726.

PIOTO, Z. C. Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso.. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

POLETTI, M., PISTOR, V., ZENI, M., ZATTERA, A. J. (2011). Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 679-685.

QUIÉVY, N., JACQUET, N., SOARES, S., CAMINO, G., LEVCHIK, S. (2010). Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 306-314.

REBOUILLAT, S., PLA, F. (2013). State of the art manufacturing and engineering of nano- cellulose: a review of available data and industrial applications. *Biomater. Nanobiotechnol.*, **4**, 165-188.

RIGATTO, P. A., DEDECEK, R. A., MATOS, J. L. M. (2004). Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft. *Revista Árvore.*, **28**, 267-273.

ROMAN, M., WINTER, W.T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomac.*, **5**, 1671-1677.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., MALMONGE, J. A., GREGORSKI, K. S., WOOD, D. F., MATTOSO, L. H. C. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr. Polym.*, **81**, 83-92.

ROSLI, N. A., AHMAD, I., ABDULLAH, I. (2013). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from agave angustifolia fibre. *Bioresource.*, **8**, 1893-1908.

SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F., PAILLET, M., DUFRESNE, A. (2004). Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromol.*, **37**, 4313-4316.

SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomac.*, **6**, 612-626.

SATYAMURTHY, P., VIGNESHWARAN, N. (2013). A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium. *Enzyme Microb. Tech.*, **52**, 20-25.

SÈBE, G., HAM-PICHAVANT, F., IBARBOURE, E., KOFFI, A. L. C., TINGAUT, P. (2012). Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomac.*, **13**, 570-578.

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

SHI, J., SHI, S. Q., BARNES, H. M., PITTMAN, J. C. U. (2011). A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources.*, **6**, 879-890.

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. (2009) Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova.*, **32**, 661-667.

SILVÉRIO, H. A., NETO, W. P. F., DANTAS, N. O., PASQUINI, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Ind. Crop. Prod.*, **44**, 427-436.

SIMON, J., MULLER, H. P., KOCH, R., MULLER, V. (1998). Thermoplastics and biodegradable polymers of cellulose. *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 107–115.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polym.*, **2**, 728-765.

STROMME, M., MIHRANYAN, A., EK, R., NIKLASSON, G. A. (2003). Fractal dimension of cellulose powders analyzed by multilayer BET adsorption of water and nitrogen. *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 14378–14382.

SUKUMARAN, R. K., SINGHANIA, R. R., MATHEW, G. M., PANDEY, A. (2009). Cellulase production using biomass feed stock and its application in lignocellulose saccharification for bio-ethanol production. *Renewable Energy.*, **34**, 421-424.

SUN, J. X., SUN, X. F., ZHAO, H., SUN, R. C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 331-339.

TANG, L. G., HON, D. N. S., PAN, S. H., ZHU, Y. Q., WANG, Z., WANG, Z. Z. (1996). Evaluation of microcrystalline cellulose. I. Changes in ultrastructural characteristics during preliminary acid hydrolysis. *J. Appl. Poly. Sc.*, **59**, 483–488.

TAPPI, Preparation of wood for chemical analysis, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (T204 cm-97), ed. Tappi Press, Atlanta (1997).

TAPPI, Ash in wood pulp, paper and paper board: combustion at 900 °C, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (T413 om-93), ed. Tappi Press, Atlanta (1993).

TEIXEIRA, E. M., OLIVEIRA, C. R., MATTOSO, L. H. C., CORRÊA, A. C., PALADIN, P. D. (2010). Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros.*, **20**, 264–268.

TEIXEIRA, E. M., BONDANCIA, T. J., TEODORO, K. B. R., CORRÊA, A. C., MARCONCINI, J. M., MATTOSO, L. H. C. (2011). Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Ind. Crop. Prod.*, **33**, 63–66.

TONOLI, G. H. D., TEIXEIRA, E. M., CORRÊA, A. C., MARCONCINI, J. M., CAIXETA, L. A., DA SILVA, M. A. P., MATTOSO, L. H. C. (2012). Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydr. Polym.*, **89**, 80–88.

UMMARTYOTIN, S., MANUSPIYA, H. (2015). A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **41**, 402–412.

XIANG, Q., LEE, Y. Y., PETTERSSON, P. O., TORGET, R. W. (2003). Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **107**, 505–514.

XIAO, B., SUN, X. F., SUN, R. C. (2001). Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 307-319.

- XU, Q., GAO, Y., QIN, M., WU, K., FU, Y., ZHAO, J. (2013). Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. *Int. J. Biol. Macrom.*, **60**, 241–247.
- WADA, M., OKANO, T. (2001). Localization of I α and I β phases in algal cellulose revealed by acid treatments. *Cellulose.*, **8**, 183-188.
- WANG, N., DING, E., CHENG, R. (2007). Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer.*, **48**, 3486–3493.
- WEGNER, T. H., JONES, P. E. (2006). Advancing cellulose-based nanotechnology. *Cellulose.*, **13**, 115–118.
- YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel.*, **86**, 1781–1788.
- YAO, F., WU, Q., LEI, Y., GUO, W., XU, Y. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 90-98.
- YOUSEFI, H., FAEZIPOUR, M., HEDJAZI, S., MOUSAVI, M. M., AZUSA, Y., HEIDARI, A. H. (2013). Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Ind. Crops and Prod.*, **43**, 732–737.
- YUE, Y., ZHOU, C., FRENCH, A. D., XIA, G., HAN, G., WANG, Q., WU, Q. Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers. (2012). *Cellulose.*, **19**, 1173–1187.
- ZHANG, W., YANG, X. L., LI, C. Y., LIANG, M., LUA, C. H., DENG, Y. L. (2011). Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol ecomposites with enhanced physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.*, **83**, 257-263.
- ZHAO, J., ZHANG, W., ZHANG, X., ZHANG, X., LU, C., DENG, Y. (2013). Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization. *Carbohydr. Polym.*, **97**, 695–702.