

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

FERNANDA IZABELLE DITZEL

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA
PARA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

PONTA GROSSA

2016

FERNANDA IZABELLE DITZEL

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA
PARA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

Coorientador: Dr. Eduardo Prestes

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Ditzel, Fernanda Isabelle

D615 Otimização do método de extração de
celulose nanocristalina para valorização
de resíduos lignocelulósicos/ Fernanda
Isabelle Ditzel. Ponta Grossa, 2016.
104f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio
Pinheiro.

Coorientador: Dr. Eduardo
Prestes.

1.Extração de celulose nanocristalina.
2.Resíduos lignocelulósicos. 3.Secagem por
atomização. I.Pinheiro, Luís Antonio. II.
Prestes, Eduardo. III. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

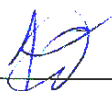
CDD: 620.1

FERNANDA IZABELLE DITZEL

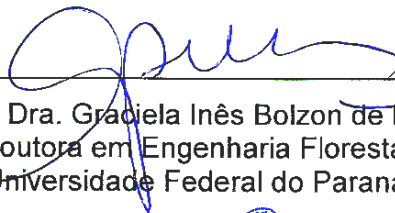
OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA
PARA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 08 de julho de 2016.



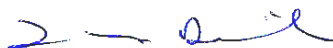
Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro (Orientador)
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muniz
Doutora em Engenharia Florestal
Universidade Federal do Paraná



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate
Doutor em Agronomia
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir a realização desta etapa.

Ao Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro, pela orientação, confiança no meu trabalho e incentivo para a realização do mestrado.

Ao Dr. Eduardo Prestes pela amizade, coorientação e pelo apoio nas atividades que foram desenvolvidas no mestrado.

Ao Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate, por permitir o uso do laboratório do Centro de Tecnologia de Alimentos para a realização de atividades experimentais.

A minha família, pelo apoio, incentivo e dedicação durante todos os momentos.

A técnica de laboratório Denise Maria de Sousa Mendes, pela ajuda em análises e outras atividades que foram desenvolvidas no laboratório do Centro de Tecnologia de Alimentos.

A Profa. Dra. Adriana Chinelatto, do departamento de engenharia de materiais, que permitiu a utilização do Hall Tecnológico para a realização de atividades experimentais.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização do presente trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

DITZEL, F. I; PRESTES, E; DEMIATE, I. M; CARVALHO, B. M; PINHEIRO, L. A.
Spray-dried nanocellulose extracted from wood flour for application in biocomposites.
In: *XIV Brazil MRS Meeting*, 2015, Rio de Janeiro.

PRESTES, E; PINHEIRO, L. A; CARVALHO, B. M; DEMIATE, I. M; DITZEL, F. I.
Micropartículas não compactadas obtidas a partir da secagem por atomização de
suspensão de celulose nanocristalina. 2015, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação.
Número do registro: BR1020150317166, data de depósito: 17/12/2015, Instituição de
registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

RESUMO

A celulose nanocristalina é uma suspensão aquosa contendo *whiskers*, os quais possuem elevadas cristalinidade e área superficial específica. Esta pode ser obtida a partir de fibras lignocelulósicas por meio de um processo de hidrólise ácida. As características da celulose nanocristalina dependem das condições de hidrólise, as quais podem variar de acordo com os seguintes parâmetros: concentração de ácido, razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação. Desta forma, a influência destes parâmetros foi avaliada em um estudo realizado para a celulose microcristalina. A partir disto, foram determinadas condições otimizadas para a obtenção de suspensões de celulose nanocristalina com máximo rendimento ou com elevado índice de cristalinidade ou com superior valor de potencial zeta. A suspensão de celulose nanocristalina que apresentou máximo rendimento foi selecionada para a modificação superficial com um surfactante catiônico e posterior secagem por atomização. Com isso, foram produzidas micropartículas para aplicação no processamento por extrusão de compósitos. Com base nas condições otimizadas de hidrólise, resíduos de madeira de pinus e de sabugo de milho foram submetidos ao processo de extração de celulose nanocristalina. Para isto, foi necessária a realização de um procedimento para o isolamento de celulose, o qual consistiu dos pré-tratamentos de polpação acetosolv e de branqueamento. A análise dos resultados mostrou que, a partir dos resíduos considerados, foi possível extrair celulose nanocristalina com características adequadas para uso em aplicações industriais. Contudo, em comparação com a celulose microcristalina comercial, os resíduos proporcionaram um rendimento aproximadamente 76,0 % inferior na extração de nanocelulose. Desta forma, estudos adicionais são necessários para a melhoria desta característica. Por fim, o licor negro proveniente da polpação acetosolv foi utilizado para a recuperação de lignina. Sugere-se que a lignina possa ser utilizada economicamente para a produção de compostos aromáticos.

Palavras-chave: Extração de celulose nanocristalina, resíduos lignocelulósicos, secagem por atomização.

ABSTRACT

Nanocrystalline cellulose is an aqueous suspension containing whiskers which have high crystallinity and high specific surface area. This material can be obtained from lignocellulosic fibers by means of an acid hydrolysis process. The characteristics of the nanocrystalline cellulose depends of the hydrolysis conditions, which may vary according to the following parameters: concentration of acid, fiber to acid ratio, temperature and reaction time. Therefore, the influence of these parameters was evaluated in a study conducted for the microcrystalline cellulose. From this, optimized conditions were determined for obtaining nanocrystalline cellulose suspensions with maximum yield or high crystallinity index or high zeta potential. The nanocrystalline cellulose suspension which showed maximum yield was selected for the surface modification with a cationic surfactant and posteriorly submitted to the spray-drying process. The produced, microparticles are suitable for use in the composite processing by extrusion. Based on the optimized hydrolysis conditions, residues of pine wood and corncob were submitted to the process of nanocrystalline cellulose extraction. For this, it was necessary to carry out a procedure for the isolation of cellulose, which consisted of acetosolv pulping and bleaching. The results showed that was possible to extract nanocrystalline cellulose with suitable characteristics for use in industrial applications. Compared with the commercial microcrystalline cellulose, the residues provided a yield approximately 76.0% lower in the nanocellulose extraction. Therefore, further studies are necessary to improve this characteristic. Finally, the black liquor from acetosolv pulping was used for the lignin recovery. It is suggested that lignin can be used economically for the production of aromatic compounds.

Keywords: Extraction of nanocrystalline cellulose, lignocellulosic residues, spray-drying.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 –	Constituição química de fibras vegetais [18].....	17
Tabela 3.2 –	Principais pré-tratamentos utilizados para o isolamento de celulose a partir de fibras lignocelulósicas.....	24
Tabela 3.3 –	Propriedades da celulose nanocristalina e de outros materiais utilizados como agentes de reforço mecânico [56].....	26
Tabela 3.4 –	Comprimento (L), diâmetro (d) e índice de cristalinidade (IC) dos nanocristais de celulose obtidos a partir de fibras lignocelulósicas.....	29
Tabela 3.5 –	Comparação entre diferentes técnicas de secagem de suspensão de celulose nanocristalina [98].....	35
Tabela 4.1 –	Planejamento experimental para análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação.....	41
Tabela 4.2 –	Planejamento experimental para análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação, mantendo-se o volume da solução de ácido sulfúrico constante.....	42
Tabela 4.3 –	Planejamento experimental para análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação, mantendo-se a massa de celulose microcristalina constante.....	42
Tabela 5.1 –	Resultados de tamanho médio de partícula para os testes que avaliaram a influência dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação.....	51
Tabela 5.2 –	Influência dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida.....	68
Tabela 5.3 –	Características das suspensões de celulose nanocristalina mais promissoras.....	69
Tabela 5.4 –	Temperatura de início ($T_{início}$) e de máxima taxa de perda de massa ($T_{máx}$) para as fibras lignocelulósicas MP, MPA e MPB...	78
Tabela 5.5 –	Características das suspensões de celulose nanocristalina CNC – MPB e CNC – SMB.....	82
Tabela 5.6 –	Característica da celulose nanocristalina CNC – MPB, extraída em diferentes condições de hidrólise ácida.....	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 –	Estrutura molecular da celulose [29].....	18
Figura 3.2 –	Esquema das microfibrilas de celulose mostrando as regiões cristalinas e amorfas [26].....	19
Figura 3.3 –	Estruturas presentes na hemicelulose [33].....	19
Figura 3.4 –	Principais tipos de ligações entre as unidades básicas que constituem a lignina do tipo guaiacila [32].....	20
Figura 3.5 –	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de celulose nanocristalina obtida a partir da fibra de rami (a) e de celulose nanofibrilada obtida após tratamento mecânico da fibra <i>Opuntia ficus-indica</i> (b) [56].....	25
Figura 3.6 –	Mecanismo de hidrólise ácida [66].....	27
Figura 3.7 –	Esterificação dos grupos hidroxila da celulose por íons sulfato a partir do tratamento com ácido sulfúrico [66].....	28
Figura 3.8 –	Relação entre o comprimento dos nanocristais e o tempo de hidrólise ácida para a temperatura de 45 °C [65].....	32
Figura 3.9 –	Adsorção eletrostática do CTAB pelos nanocristais de celulose sulfatados [26].....	34
Figura 3.10 –	Estrutura química do CTAB [96].....	34
Figura 3.11 –	Mecanismo de secagem por atomização [98].....	36
Figura 4.1 –	Fluxograma de atividades.....	38
Figura 4.2 –	Sistema experimental utilizado para a realização do procedimento de hidrólise ácida.....	39
Figura 4.3 –	<i>Spray dryer</i> (MSD 0.5, Labmaq, Brasil).....	44
Figura 4.4 –	Sistema experimental utilizado para a polpação acetosolv.....	45
Figura 4.5 –	Sistema experimental utilizado para o branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino.....	47
Figura 5.1 –	Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina ao final do processo de hidrólise ácida para os testes que avaliaram a influência dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação.....	52
Figura 5.2 –	Resultados individuais de potencial zeta nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	53

Figura 5.3 –	Gráfico de resposta média para o potencial zeta nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	54
Figura 5.4 –	Resultados individuais de índice de cristalinidade nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	55
Figura 5.5 –	Gráfico de resposta média para o índice de cristalinidade nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	56
Figura 5.6 –	Distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocristalina nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	57
Figura 5.7 –	Resultados individuais de concentração de celulose nanocristalina nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	58
Figura 5.8 –	Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina ao final do processo de hidrólise ácida nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.....	59
Figura 5.9 –	Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina após o procedimento de diálise.....	60
Figura 5.10 –	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais extraídos na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).....	61
Figura 5.11 –	Difratograma de raios X da celulose microcristalina e da celulose nanocristalina extraída na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).....	62
Figura 5.12 –	Resultados individuais de potencial zeta nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.....	63
Figura 5.13 –	Gráfico de resposta média para o potencial zeta nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.....	64
Figura 5.14 –	Resultados individuais de índice de cristalinidade nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.....	65
Figura 5.15 –	Gráfico de resposta média para o índice de cristalinidade nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.....	65

Figura 5.16 – Distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocristalina nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.....	66
Figura 5.17 – Resultados individuais de concentração de celulose nanocristalina nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.....	67
Figura 5.18 – Espectro de FTIR para o surfactante CTAB (a) e para as micropartículas SD – CMC _{CTAB} (b) e SD – CMC (c).....	70
Figura 5.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das micropartículas SD – CMC (a) e SD – CMC _{CTAB} (b) obtidas a partir da secagem por atomização.....	71
Figura 5.20 – Perda de massa (a) e taxa de perda de massa (b) para as micropartículas SD – CMC _{CTAB}	72
Figura 5.21 – Aspecto visual das micropartículas de celulose obtidas por <i>spray-drying</i> e o esquema de uma extrusora.....	73
Figura 5.22 – Aspecto visual das fibras MP (a), MPA (b) e MPB (c).....	74
Figura 5.23 – Espectro de FTIR das fibras MP, MPA e MPB na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹ (a) e ampliação da região compreendida entre 2000 e 600 cm ⁻¹ (b).....	75
Figura 5.24 – Difratograma de raios X das fibras MP, MPA e MPB.....	76
Figura 5.25 – Perda de massa (a) e taxa de perda de massa (b) para MP, MPA e MPB.....	77
Figura 5.26 – Aspecto visual das fibras SM (a), SMA (b) e SMB (c).....	79
Figura 5.27 – Espectro de FTIR das fibras SM, SMA e SMB na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹ (a) e ampliação da região compreendida entre 2000 e 600 cm ⁻¹ (b).....	80
Figura 5.28 – Difratograma de raios X das fibras SM, SMA e SMB.....	81
Figura 5.29 – Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina CNC – MPB (a) e CNC – SMB (b).....	82
Figura 5.30 – Distribuição de tamanho de partículas contadas das suspensões de CNC – MPB, produzidas em diferentes condições de hidrólise ácida.....	84
Figura 5.31 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose presentes nas suspensões CNC – MPB (a) e CNC – SMB (b).....	86

Figura 5.32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para as micropartículas SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).....	87
Figura 5.33 – Distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões CNC – MPB e CNC – SMB.....	88
Figura 5.34 – Difratoograma de raios X das micropartículas SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).....	89
Figura 5.35 – Fluxograma de rendimento em cada processo realizado para a extração de celulose nanocristalina.....	90
Figura 5.36 – Aspecto visual (a) e a imagem de microscopia eletrônica de varredura (b) da lignina recuperada a partir do licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus.....	92
Figura 5.37 – Espectro de FTIR da lignina recuperada a partir do licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus.....	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Fibras lignocelulósicas	17
3.1.1. Celulose	18
3.1.2. Hemicelulose.....	19
3.1.3. Lignina.....	20
3.1.4. Polpação e branqueamento	21
3.2. Celulose nanocristalina	25
3.2.1. Processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida.....	26
3.2.2. Influência dos parâmetros do processo de hidrólise com ácido sulfúrico	29
3.2.3. Modificação com surfactante.....	33
3.2.4. Técnicas de secagem.....	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1. Materiais.....	37
4.2. Métodos.....	37
4.2.1. Procedimento para extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida ...	39
4.2.2. Avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise ácida.....	40
4.2.2.1. Análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação	41
4.2.2.2. Análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação	41
4.2.3. Produção de micropartículas a partir da secagem por atomização de suspensão de celulose nanocristalina.....	43
4.2.3.1. Modificação da suspensão de celulose nanocristalina com surfactante catiônico	43
4.2.3.2. Secagem por atomização (spray-drying).....	43
4.2.4. Extração de celulose nanocristalina a partir dos resíduos lignocelulósicos provenientes da madeira de pinus e do sabugo de milho	44
4.2.5. Técnicas de caracterização.....	48
4.2.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	48
4.2.5.2. Difractometria de raios X.....	48
4.2.5.3. Análise termogravimétrica	49
4.2.5.4. Distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta	49
4.2.5.5. Concentração de celulose nanocristalina em suspensão.....	49
4.2.5.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	50

4.2.5.7. Microscopia eletrônica de varredura	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Avaliação dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida	51
5.1.1. Análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação	51
5.1.2. Análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação ...	53
5.1.2.1. Resultados dos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante	53
5.1.2.2. Resultados dos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante	63
5.1.3. Análise geral dos resultados obtidos nos testes que avaliaram o processo de hidrólise ácida	67
5.2. Modificação da suspensão de celulose nanocristalina com o surfactante catiônico e produção de micropartículas por <i>spray-drying</i>	69
5.3. Extração de celulose nanocristalina a partir da madeira de pinus e do sabugo de milho.....	73
5.3.1. Isolamento de celulose.....	74
5.3.2. Extração de celulose nanocristalina	81
5.4. Rendimento do processo de extração de celulose nanocristalina e caracterização da lignina recuperada.....	90
6. CONCLUSÕES.....	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse por materiais sustentáveis tem motivado a substituição dos polímeros sintéticos tradicionais por biopolímeros [1-4].

Neste contexto, as fibras lignocelulósicas são frequentemente consideradas para uso como agentes de reforço mecânico em compósitos por causa do seu baixo custo, elevada disponibilidade, baixa densidade e biodegradabilidade [5]. Além disso, a estrutura hierárquica das fibras vegetais permite a extração de celulose nanocristalina por meio de um processo de hidrólise ácida [4, 6]. O que possibilita a obtenção de uma matéria-prima de elevado valor agregado e com grande potencial para o desenvolvimento de produtos inovadores.

Existem vários desafios científicos e tecnológicos na produção de celulose nanocristalina. Pode-se citar, por exemplo, o baixo rendimento no processo de extração. Além disso, a nanocelulose apresenta alguns inconvenientes, tais como, a ocorrência de aglomeração irreversível durante o processo de secagem e a incompatibilidade com polímeros hidrofóbicos [7]. Esta última limitação pode ser superada pela modificação superficial dos nanocristais de celulose, com o uso de surfactantes, ou através de modificações da matriz polimérica.

No presente trabalho, os parâmetros (concentração de ácido sulfúrico, razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação) do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida foram avaliados, utilizando-se a celulose microcristalina como matéria-prima, para a determinação das condições de máximo rendimento ou elevado índice de cristalinidade ou superior valor de potencial zeta. Para isto, foram realizados experimentos de acordo com a metodologia de Taguchi, a qual possibilita a determinação de uma condição otimizada. A condição de máximo rendimento foi selecionada para a modificação superficial da nanocelulose com um surfactante catiônico e a posterior produção de micropartículas para incorporação em compósitos de matriz polimérica. Para isto, foi utilizando o processo de secagem por atomização (*spray-drying*).

Os resíduos lignocelulósicos provenientes da madeira de pinus e do sabugo de milho foram selecionados para a extração de celulose nanocristalina, utilizando-se as condições de hidrólise mais promissoras que foram definidas na análise do processo de hidrólise ácida. O sabugo de milho foi selecionado porque o Brasil destaca-se na produção deste grão. Na safra de 2014/2015, por exemplo, foram

produzidas cerca de 80 milhões de toneladas [8]. Estima-se que para cada 100 Kg de espiga de milho são gerados cerca de 18 Kg de sabugo [2].

Quanto ao resíduo da madeira de pinus, este encontra-se na forma de um pó e possui utilização comercial como carga em polímeros termoplásticos. A indústria automobilística, por exemplo, faz uso de compósitos de polipropileno com pó de madeira de pinus [9, 10].

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Otimizar o método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos.

Objetivos específicos:

- Avaliar a influência dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida (concentração de ácido sulfúrico, razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação), utilizando-se a celulose microcristalina como matéria-prima;

- A partir da avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise ácida, definir condições de reação que permitam a obtenção de suspensão de celulose nanocristalina com máximo rendimento ou com elevado índice de cristalinidade ou com superior valor de potencial zeta;

- Produzir micropartículas de celulose a partir da secagem por atomização de suspensão de celulose nanocristalina modificada com surfactante catiônico;

- Extrair celulose nanocristalina a partir dos resíduos lignocelulósicos provenientes da madeira de pinus e do sabugo de milho, empregando-se as condições de reação definidas no estudo que foi realizado para avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise ácida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas, designadas como fibras naturais ou vegetais, ocorrem naturalmente e podem ser obtidas, por exemplo, a partir de resíduos da agroindústria [11, 12]. Estas podem ser utilizadas como agentes de reforço em compósitos poliméricos, substituindo as fibras inorgânicas (fibra de vidro ou de carbono) em decorrência das seguintes características: disponibilidade, renovabilidade, baixo custo e biodegradabilidade. Diante disto, há um grande interesse pelo uso de fibras vegetais em diferentes setores da indústria como, por exemplo, no setor automotivo. Atualmente, as fibras naturais são de grande interesse industrial por causa da sua utilização como matéria-prima para a produção de celulose nanocristalina [4, 11, 13, 14].

As fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de extrativos. A proporção destes constituintes depende da origem botânica e das condições de crescimento da planta [13, 15-17]. A Tabela 3.1 apresenta a constituição química de algumas fibras vegetais.

Tabela 3.1 – Constituição química de fibras vegetais.

Tipo de fibra	Fonte	Celulose (%-p)	Hemicelulose (%-p)	Lignina (%-p)
Madeira	Folhosa	43 – 47	25 – 35	16 – 24
	Conífera	40 – 44	25 – 29	25 – 31
Não - Madeira	Sabugo de milho	45	35	15
	Algodão	95	2	1
	Juta	71	14	13
	Rami	76	17	1
	Sisal	73	14	11
	Palha de trigo	30	50	15

Fonte: Adaptado de ABDUL KHALIL, H. P. S. [18].

A celulose proporciona as propriedades mecânicas das fibras lignocelulósicas e a sua estrutura é organizada em microfibrilas que encontram-se alinhadas paralelamente e são mantidas coesas por uma matriz de hemicelulose e

lignina [16, 19]. A celulose é um polímero semicristalino, enquanto que, a hemicelulose e lignina são polímeros amorfos [20].

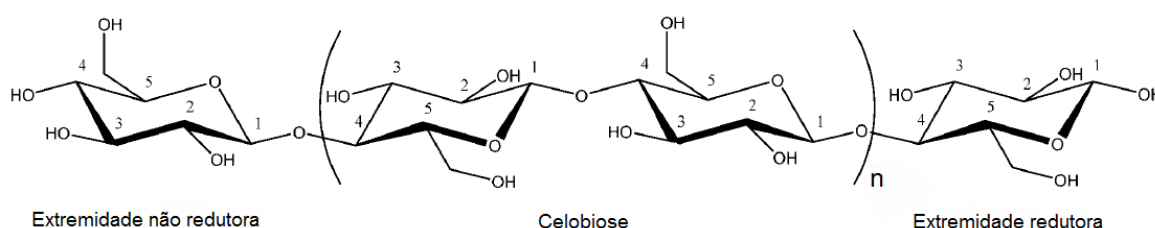
As propriedades das fibras vegetais são influenciadas por diversos fatores, tais como: diâmetro da fibra, grau de polimerização, estrutura cristalina da fonte celulósica e as condições de crescimento da planta [3, 14, 15].

3.1.1. Celulose

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o biopolímero mais abundante e importante do planeta, sendo sintetizada pela biomassa por meio do processo de fotossíntese [16, 21, 22]. Além disso, a celulose é uma indispensável matéria-prima para a fabricação de papel, aditivos para uso nas indústrias óptica e farmacêutica e muitas outras aplicações. A biomassa celulósica também pode ser utilizada como fonte alternativa de energia. Um exemplo é a produção de etanol a partir da cana de açúcar [6, 18, 23-26]. Adicionalmente, o recurso natural contendo celulose mais explorado comercialmente é a madeira [16].

A estrutura molecular da celulose é apresentada na Figura 3.1, a qual é formada a partir de uma unidade de repetição (celobiose) composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β 1,4 – glicosídicas [26-29].

Figura 3.1 – Estrutura molecular da celulose.

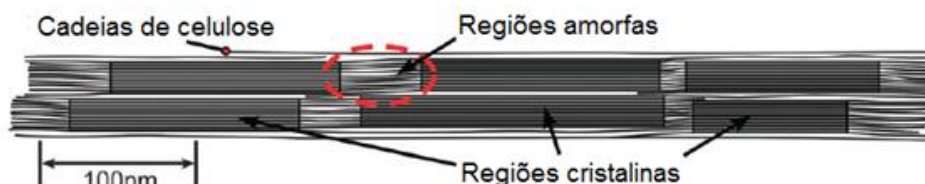


Fonte: Adaptado de HABIBI, Y. [29].

Na parede celular das plantas, as cadeias de celulose são conectadas através de pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, formando a fibrila elementar. Estas são empacotadas em microfibrilas, que são constituídas por 30 a 100 cadeias de celulose em conformação estendida, com diâmetro de aproximadamente 5 a 50 nm e alguns micrômetros de comprimento. As fibrilas possuem regiões amorfas e cristalinas em proporções variáveis, conforme ilustrado

na Figura 3.2, o que determina o índice de cristalinidade (IC). O qual pode variar conforme a espécie vegetal [14, 20, 28, 30].

Figura 3.2 – Esquema das microfibrilas de celulose mostrando as regiões cristalinas e amorfas.

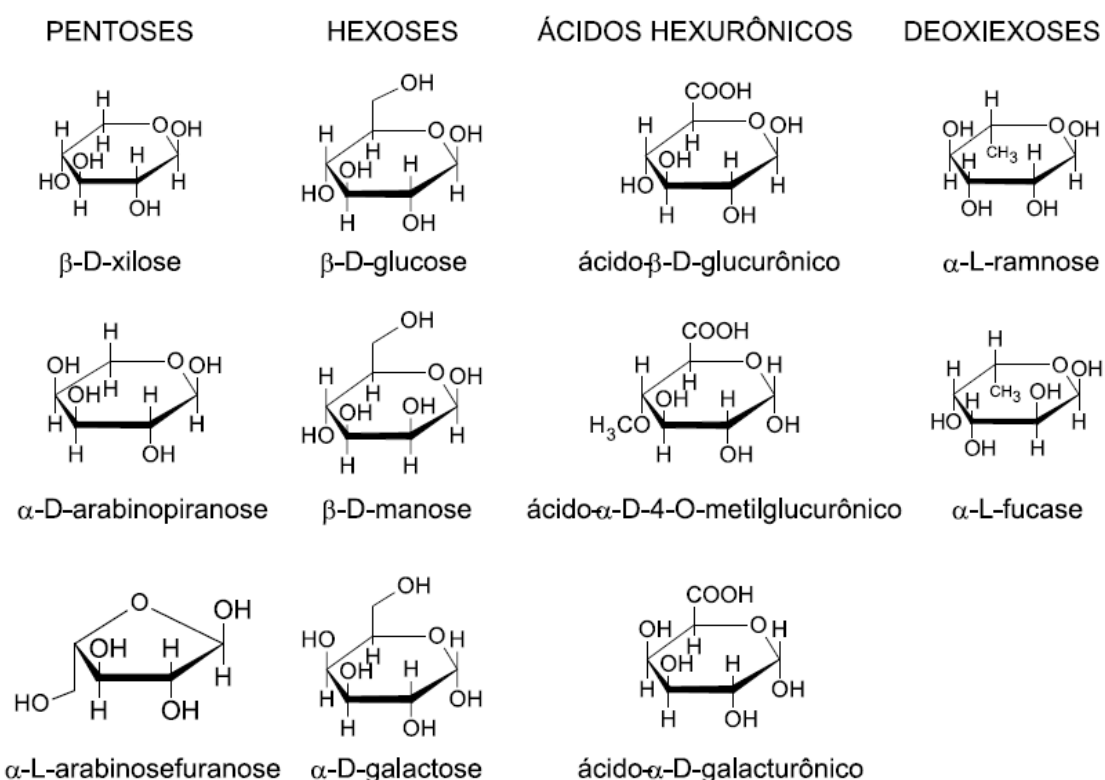


Fonte: Adaptado de MOON, R.J. [26].

3.1.2. Hemicelulose

O termo hemicelulose se refere a polissacarídeos amorfos de massas moleculares relativamente baixas, os quais são constituídos por diversas unidades de açúcares, pentoses e/ou hexoses, ácidos urônicos e grupos acetila, conforme apresentado na Figura 3.3. A hemicelulose se liga fortemente com as fibrilas de celulose através de pontes de hidrogênio [11, 12, 31-33].

Figura 3.3 – Estruturas presentes na hemicelulose.



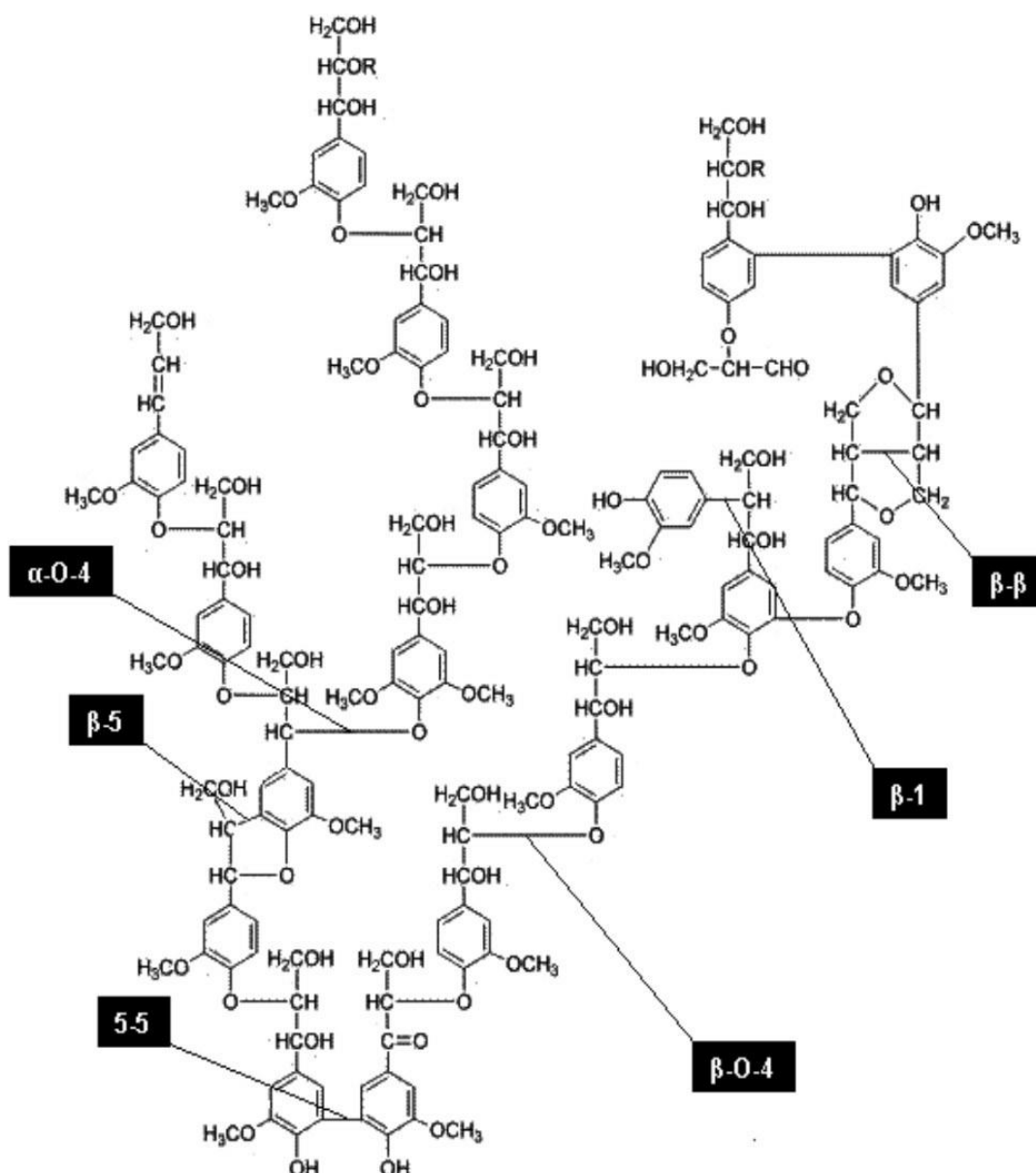
Fonte: MORAIS, S. A. L. D. [33].

3.1.3. Lignina

A lignina é um polímero amorfo, altamente complexo, formado por ligações cruzadas e constituído por unidades aromáticas, tais como: guaiacila, siringila e fenil-propano [11, 17]. Adicionalmente, apresenta a menor absorção de água entre os componentes das fibras vegetais [20, 34].

As unidades que constituem a lignina podem formar vários tipos de ligação, β -O-4, α -O-4, β -1, β -5, 5-5 e β - β , como apresentado na Figura 3.4 [32].

Figura 3.4 – Principais tipos de ligações entre as unidades básicas que constituem a lignina do tipo guaiacila.



Fonte: CARVALHO, W.[32].

3.1.4. Polpação e branqueamento

O isolamento de celulose dos demais constituintes presentes nas fibras lignocelulósicas pode ser realizado por meio de um tratamento químico intenso denominado polpação. Os principais tipos de polpação são: soda, *kraft*, sulfito e organosolv [35-37]. Nestes processos, a lignina é fragmentada, principalmente, pela quebra da ligação do tipo éter e solubilizada em um meio apropriado [38].

Os processos de polpação convencionais (soda, *Kraft* e sulfito) utilizam a água como solvente e altas concentrações de reagentes químicos associados à temperatura e pressão. Por exemplo, o procedimento soda consiste no tratamento das fibras com solução concentrada de hidróxido de sódio em temperaturas na faixa de 160 a 190 °C. Neste, a lignina e as polioses são degradadas, sendo estas solúveis no licor de cozimento. No processo *Kraft*, utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, em temperaturas de 170 a 190 °C e pressão de aproximadamente 8 bar. Este processo apresenta alto rendimento porque os íons sulfetos promovem uma deslignificação mais seletiva. Já, para o sulfito, são utilizados os seguintes reagentes: sulfito de cálcio, bissulfito de sódio, sulfito de sódio e sulfito de magnésio (em meio ácido ou neutro) sob uma temperatura máxima de 150 °C e pressão de 5,5 a 7,5 bar. Neste caso, são produzidas polpas de alta qualidade e com maior alvura do que as obtidas no processo *Kraft*. Contudo, o processo sulfito apresenta uma limitação quanto às espécies de madeira que podem ser utilizadas como matéria-prima.

Devido ao alto custo de energia e a poluição do ar e da água, na década de 1930 surgiu um processo alternativo de polpação conhecido como organosolv. Neste, reagentes orgânicos (na presença de um catalisador) são utilizados como solventes. A polpação organosolv possui as seguintes vantagens em relação aos processos convencionais: (1) menor poluição ambiental devido à ausência de enxofre; (2) menor custo para as instalações industriais e (3) a possibilidade de recuperação dos solventes por destilação [36, 39, 40].

A polpação acetosolv é um exemplo de processo organosolv que se baseia na solubilidade da lignina ou do oligômero da lignina em certos solventes orgânicos, tais como: álcool, ácidos orgânicos e cetonas. São utilizados catalisadores (ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico) para dar início ao processo de clivagem da ligação éter e, com isso, melhorar a extração de lignina [40-44].

No procedimento acetosolv, utiliza-se uma mistura de ácido acético, água e quantidades catalíticas de ácido clorídrico a temperatura de 110 °C e tempo de reação de 3 a 6 horas, sob pressão atmosférica [38, 40, 41, 45].

No estudo realizado por Benar [40], avaliou-se a otimização do rendimento e do número Kappa (indicativo do teor de lignina residual) da polpa de madeira de eucalipto em função dos seguintes parâmetros: tempo de cozimento, razão fibra/solução, natureza e quantidade de catalisador. O tempo de cozimento de 3 horas se mostrou adequado para a polpação da madeira e o aumento da razão ocasionou uma redução do rendimento. Adicionalmente, os resultados de número Kappa não foram conclusivos. Com relação a natureza e quantidade de catalisador, o uso de 0,14 % (m/m) de ácido bromídrico (HBr) proporcionou a obtenção de uma polpa com número Kappa semelhante a que foi produzida com 0,34 % (m/m) de ácido clorídrico (HCl), contudo, o rendimento e a viscosidade foram inferiores.

A polpa obtida no processo acetosolv é de fácil branqueamento e dispensa o uso de reagentes clorados. Para obtenção de alvuras elevadas e bons índices de deslignificação, são utilizados fortes agentes oxidantes, tais como: peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio [35, 40, 46].

Quando se considera o uso do peróxido de hidrogênio, este apresenta a maior eficiência de branqueamento e deslignificação quando a reação ocorre em meio alcalino [47]. Nestas condições, a espécie ativa responsável pela eliminação de grupos cromóforos da lignina é o ânion hidroperóxido (HOO^-), o qual ataca preferencialmente os grupos etilênicos e carbonila. Também, são geradas espécies de radicais como, por exemplo, a hidroxila (OH^-). A qual é decorrente da decomposição alcalina do peróxido de hidrogênio, sendo responsável pela deslignificação e solubilização das hemiceluloses.

No trabalho de Souza [45], um procedimento de pré-tratamento das fibras do mesocarpo do dendê foi baseado na polpação acetosolv seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino.

Neste estudo, a fibra foi adicionada em uma solução constituída por 93,0 % (m/m) de ácido acético (99,7 %); 0,3 % (m/m) de ácido clorídrico (36,5 %) e 7,0 % (m/m) de água deionizada, utilizando-se uma razão fibra/solvente de 1:10 (m/v). Este procedimento foi realizado em um sistema de refluxo em balão de fundo chato sob pressão atmosférica e temperatura de 115 °C por 3 horas. A fração fibrosa foi lavada

com ácido acético a quente até que o líquido de lavagem apresentasse um aspecto incolor, indicando a remoção parcial de lignina da superfície das fibras.

Após o procedimento de acetosolv, as fibras foram adicionadas em uma solução, constituída por 20 mL de NaOH 4,0 % (m/v) e 12 mL de H₂O₂ 30,0 % (v/v), mantendo-se uma razão fibra/solvente de 1:32 (m/v) e temperatura de 65 °C. Um volume de 6 mL de peróxido de hidrogênio foi adicionado no início da reação e o restante após o tempo de uma hora (totalizando 150 minutos de reação). Ao final, as fibras foram lavadas com água deionizada até pH neutro e secas em estufa aquecida a 45 °C, para obtenção de massa constante.

Os seguintes valores de IC foram obtidos: 27,2 % para a fibra do mesocarpo do dendê; 45,4 % para a fibra acetosolv e 65,2 % para a fibra branqueada. O maior valor de IC para a fibra branqueada ocorreu porque o peróxido de hidrogênio em meio básico proporcionou a eliminação da lignina residual precipitada nas fibras provenientes da polpação acetosolv.

Nascimento et al. [48] também realizou a polpação acetosolv seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino para as fibras da casca de coco verde e, neste caso, o procedimento de acetosolv foi igual ao realizado por Souza [45]. Para o branqueamento das fibras utilizou-se uma solução composta por NaOH 4,0 % (m/v) e H₂O₂ 5,0 % (v/v), mantendo-se uma razão fibra/solvente de 1:20 (g/mL) e temperatura de 50 °C por 90 minutos, sob agitação mecânica constante. Neste trabalho realizado por Nascimento et al. [48] os seguintes valores de IC foram obtidos: 54,0 % para a fibra da casca de coco verde; 72,0 % para a fibra acetosolv e 79,0 % para a fibra branqueada.

No trabalho de Moreira [49], a fibra do bagaço de cana de açúcar foi submetida a uma etapa de deslignificação com solução de hidróxido de sódio e branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Para a deslignificação foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 5,0 % (m/v), mantendo-se uma razão fibra/solução de 1:40 g/mL. Esta etapa foi realizada em temperatura ambiente durante duas horas, sob agitação mecânica constante. Ao final, as fibras foram lavadas com água deionizada até pH neutro e secas em estufa aquecida a 50 °C por 24 horas.

As fibras obtidas foram branqueadas com peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Para isto, estas foram adicionadas em uma solução constituída por NaOH 4,0 % (m/v) e H₂O₂ 24,0 % (v/v) na proporção de 1:1 (v/v), mantendo-se uma razão

fibra/solução de 1:40 (g/mL). Este tratamento foi realizado a uma temperatura na faixa de 45 a 50 °C durante duas horas, sob agitação mecânica constante. Finalmente, as fibras foram lavadas com água destilada, filtradas a vácuo e secas em estufa aquecida a 50 °C.

O índice de cristalinidade de 51,1 % para a fibra do bagaço de cana de açúcar, após os tratamentos químicos de deslignificação e branqueamento, foi acrescido para 63,5 %.

A Tabela 3.2 apresenta os principais pré-tratamentos utilizados na literatura para o isolamento de celulose a partir de fibras lignocelulósicas e o índice de cristalinidade obtido.

Tabela 3.2 – Principais pré-tratamentos utilizados para o isolamento de celulose a partir de fibras lignocelulósicas.

Fibra lignocelulósica	Pré – tratamento	IC (%)	Ref
Dendê	NaOH e H ₂ O ₂	56,8	[50]
Dendê	HCl e NH ₄ OH	87,0	[51]
Casca de coco	CH ₃ COOH, NaOH e H ₂ O ₂	79,0	[48]
Casca de coco	NaOH e NaClO ₂	52,6 50,9	[19]
Bagaço de cana de açúcar	NaClO ₂ e KOH	63,5	[20]
Bagaço de cana de açúcar	NaOH e H ₂ O ₂	46,0	[52]
Semente de manga	NaOH e H ₂ O ₂	69,8	[53]
Sabugo de milho	NaOH e NaClO ₂	73,3	[2]
Casca de soja	NaOH e NaClO ₂	67,2	[54]
Casca de arroz	NaOH, H ₂ O ₂ , TAED, CH ₃ COOH e HNO ₃	67,0	[16]
Casca de arroz	NaOH e NaClO ₂	56,5	[4]
Madeira de amoreira	NaOH, Na ₂ S e NaClO ₂	63,7	[25]
Pó de madeira	NaClO ₂ e KOH	69,3	[6]
Tubérculo de batata		66,0	
Palha de arroz	NaClO ₂ e KOH	68,0	[55]
Madeira		71,0	
Sisal	NaClO ₂ , NaHSO ₄ e NaOH	75,0	[17]

Fonte: A autora.

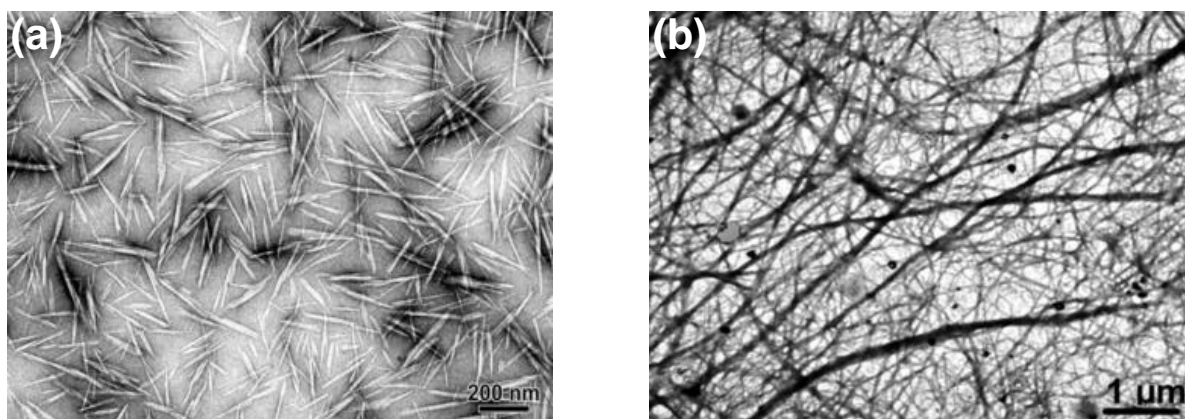
Baseando-se na Tabela 3.2, observa-se que podem ser utilizados reagentes a base de cloro ou não, os quais requerem uma série de etapas dependendo do grau de deslignificação desejado. Adicionalmente, os pré-tratamentos a base de

cloro apresentam o inconveniente da formação de compostos organoclorados que possuem toxidez elevada [16, 46].

3.2. Celulose nanocristalina

Nas últimas décadas [56] houve um aumento do interesse pela utilização de fibras de celulose com tamanho nanométrico. Neste sentido, dois tipos de nanocelulose podem ser produzidas, como apresentado na Figura 3.5, a celulose nanocristalina (CNC) e a celulose nanofibrilada (CNF) [16, 20, 57, 58].

Figura 3.5 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de celulose nanocristalina obtida a partir da fibra de rami (a) e de celulose nanofibrilada obtida após tratamento mecânico da fibra *Opuntia ficus-indica* (b).



Fonte: Adaptado de DUFRESNE, A. [56].

A celulose nanocristalina é constituída por partículas de tamanho nanométrico que exibem uma morfologia acicular e são denominadas *whiskers* ou nanocristais de celulose. Estes apresentam elevadas cristalinidade e área superficial específica, comprimento na faixa de 100 a 600 nm e diâmetro entre 2 e 20 nm [2, 19, 54, 59]. A celulose nanocristalina é obtida por um processo de hidrólise ácida, onde a fibra celulósica é exposta ao ataque de um ácido em condições controladas de tempo e temperatura [2, 52, 58, 60]. A celulose nanofibrilada possui um comprimento superior a 600 nm e diâmetro entre 10 e 40 nm. Neste caso, as nanofibras são obtidas através de tratamentos mecânicos de desfibrilação [56, 58, 61]. Como, por exemplo, a moagem coloidal e a homogeneização sob alta pressão [62, 63].

Desde os primeiros relatos sobre o uso dos *whiskers* de celulose a partir do ano de 1995, a aplicação destes como agentes de reforço mecânico em

nanocompósitos tem despertado grande interesse. As principais propriedades que estimulam o seu uso são: a área superficial específica de aproximadamente 100 m²/g, a elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro), o baixo coeficiente de expansão térmica e o módulo específico superior ao do aço. As propriedades mecânicas dos nanocristais de celulose são comparáveis com as de importantes materiais de reforço [2, 25, 26, 54, 64], como é mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades da celulose nanocristalina e de outros materiais utilizados como agentes de reforço mecânico.

Material	ρ (g/cm³)	E (GPa)	Módulo específico (E/ ρ)
Celulose nanocristalina	1,5 – 1,6	100 – 130	81,3
Fibra de <i>Kevlar</i>	1,5	60 – 125	83,3
Fibra de vidro	2,6	70	26,9
Aço	8,0	200 – 220	27,5

Fonte: DUFRESNE, A. [56].

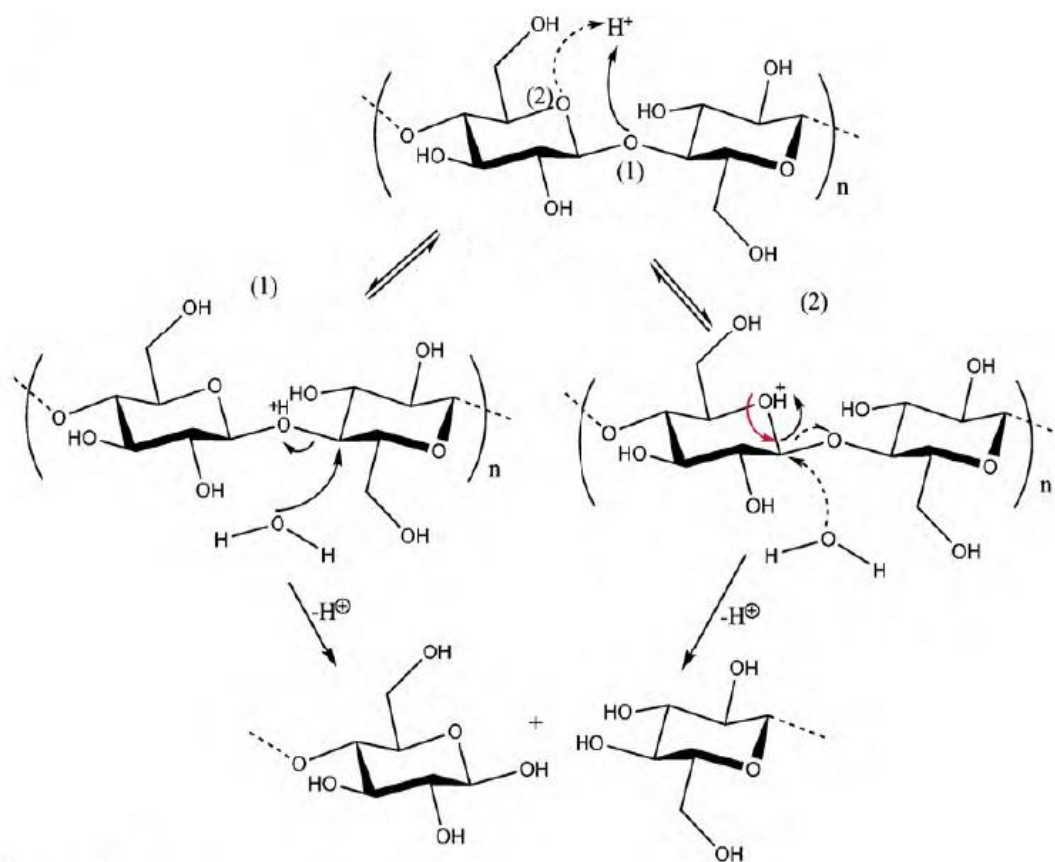
Outras vantagens da celulose nanocristalina são: caráter não tóxico, natureza não abrasiva, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Adicionalmente, também possui uma superfície reativa, devido a presença de grupos hidroxila que facilitam a enxertia de espécies químicas. Além disso, os nanocristais permitem a produção de filmes compósitos com excelente transmitância a luz visível.

As aplicações para a celulose nanocristalina incluem a produção de filmes com propriedades de barreira, displays flexíveis, implantes biomédicos e sistemas para liberação controlada de fármacos [2, 20].

3.2.1. Processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida

A hidrólise ácida é um processo utilizado para remover as regiões amorfas da celulose e, com isso, isolar os nanocristais em uma suspensão aquosa [60]. Isto ocorre porque as regiões amorfas possuem uma cinética de hidrólise mais rápida, visto que, as cadeias de celulose encontram-se orientadas aleatoriamente e possuem uma menor densidade [2, 25, 52, 54, 58, 65]. A Figura 3.6 mostra o mecanismo de hidrólise ácida [66].

Figura 3.6 – Mecanismo de hidrólise ácida.



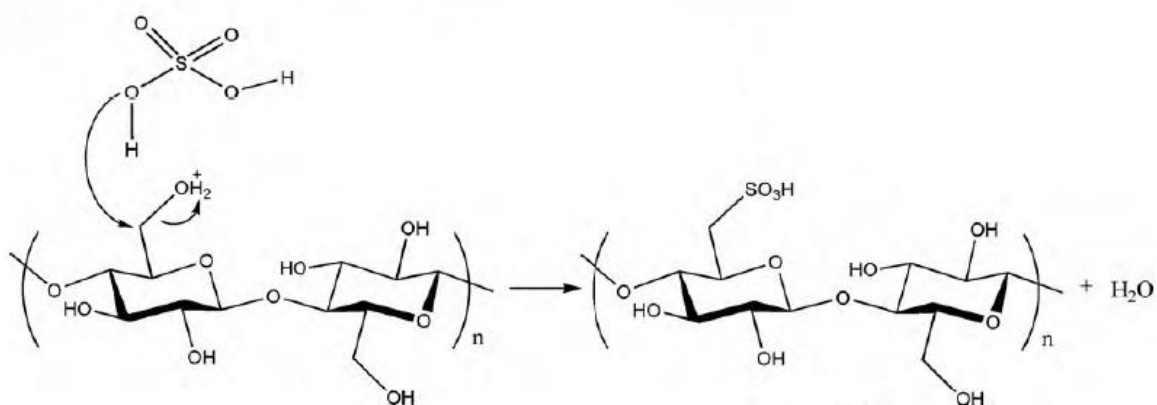
Fonte: LU, P. [66].

Na hidrólise da celulose ocorre a protonação de oxigênio glicosídico (caminho 1) ou de oxigênio cíclico (caminho 2), por prótons a partir do ácido, em seguida, a separação lenta de ligações glicosídicas pela adição de água.

No processo de hidrólise podem ser utilizados os ácidos clorídrico (HCl), sulfúrico (H_2SO_4), bromídrico (HBr), fosfórico (H_3PO_4), nítrico (HNO_3) ou fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), os quais afetam as características finais dos nanocristais de celulose. Na literatura consultada, verificou-se que o ácido sulfúrico é o mais utilizado nos trabalhos que relatam a extração de celulose nanocristalina a partir de fibras lignocelulósicas [22, 23, 56, 67].

A hidrólise com ácido sulfúrico é um processo heterogêneo que envolve a difusão do ácido nas fibras, a cisão da cadeia através da clivagem de ligações glicosídicas da celulose e a esterificação dos grupos hidroxila por íons sulfato [66, 68, 69], como mostra a Figura 3.7.

Figura 3.7 – Esterificação dos grupos hidroxila da celulose por íons sulfato a partir do tratamento com ácido sulfúrico.



Fonte: LU, P. [66].

A presença dos grupos sulfato resulta em cargas negativas na superfície dos *whiskers* [60, 67, 70]. Desta forma, as suspensões obtidas possuem um potencial zeta negativo e são estáveis para valores (em módulo) superiores a -25 mV [58, 71].

A celulose nanocristalina pode ser extraída a partir de diferentes fontes, tais como: madeira [25, 59, 67], sisal [17, 72], casca de soja [54], sabugo de milho [2], casca de ervilha [64], casca de arroz [4, 16], algodão [71, 73], bagaço de cana de açúcar [20, 21, 24, 52], pseudocaule de bananeira [58], casca de coco [19, 48], dendê [50, 74], semente de manga [53], entre outras.

O índice de cristalinidade e as dimensões (comprimento e diâmetro) da celulose nanocristalina dependem da origem da fibra lignocelulósica e do procedimento de extração (pré-tratamento de branqueamento e das condições de hidrólise ácida) [25, 30, 59]. A Tabela 3.4 mostra as características da celulose nanocristalina obtida a partir de diferentes tipos de fibras lignocelulósicas.

Tabela 3.4 – Comprimento (L), diâmetro (d) e índice de cristalinidade (IC) dos nanocristais de celulose obtidos a partir de fibras lignocelulósicas.

Fibra lignocelulósica	L (nm)	d (nm)	IC (%)	Ref.
Dendê	171,0 ± 15,0	5,5 ± 0,5	70,9	[50]
Dendê	>100,0	<10,0	84,0	[74]
Casca de coco	172,0 ± 88,0	8,0 ± 3,0	82,0	[48]
Casca de coco	194,0 ± 70,0	5,5 ± 1,5	65,9	[19]
Bagaço de cana de açúcar	250,0 – 480,0	20,0 – 60,0	72,5	[20]
Bagaço de cana de açúcar	170,0	35,0	-	[21]
Bagaço de cana de açúcar	255,0 ± 55,0	4,0 ± 2,0	87,5	[52]
Semente de manga	285,0 ± 116,0	28,0 ± 9,0	58,0	[53]
Pseudocaule da bananeira	135,0 ± 12,0	7,2 ± 1,9	-	[58]
Sabugo de milho	210,8 ± 44,2	4,1 ± 1,1	83,7	[2]
Línter do algodão	161,0 – 193,0	10,0 – 13,0	90,5	[71]
Casca de soja	122,7 ± 39,4	4,4 ± 1,2	73,5	[54]
Casca de arroz	143,0 ± 64,0	8,0 ± 2,0	-	[16]
Casca de arroz	-	10,0 – 15,0	59,0	[4]
Madeira balsa	176,0 ± 68,0	7,5 ± 2,9	62,0	[59]
<i>Kenaf</i>	158,4 ± 63,6	12,0 ± 3,4	81,8	[75]
Sisal	210,0 ± 60,0	5,0 ± 2,0	78,0	[72]
Madeira de amoreira	400,0 – 500,0	25,0 – 30,0	73,4	[25]

Fonte: A autora.

3.2.2. Influência dos parâmetros do processo de hidrólise com ácido sulfúrico

As características da celulose nanocristalina (razão de aspecto, estabilidade térmica, índice de cristalinidade, potencial zeta e rendimento) são influenciadas pelas condições de hidrólise ácida, as quais podem variar de acordo com os seguintes parâmetros: temperatura, tempo de reação, concentração de ácido e razão fibra/ácido [6, 26, 54, 60, 64, 76].

Bondeson, Mathew e Oksman [60], estudaram a influência de diferentes fatores na hidrólise da celulose microcristalina (CMC) com ácido sulfúrico, dentre eles: a razão fibra/ácido [1:20; 1:10 e 1:6,67 (g/mL)], a concentração de ácido [44,1; 55,1 e 64,8 % (m/m)], o tempo de reação [10, 65 e 120 (min.)] e a temperatura de hidrólise [40, 50 e 80 (°C)]. Sendo que, as variáveis de resposta foram o rendimento e o tamanho das nanopartículas. Verificou-se que a condição otimizada foi obtida

para a temperatura de 44 °C, concentração de ácido sulfúrico de 63,5 % (m/m), tempo de 130,3 minutos e razão fibra/ácido de 1:10,2 g/mL. A partir desta, foram produzidos nanocristais de celulose com diâmetro inferior a 10 nm e comprimento entre 200 e 400 nm. Adicionalmente, o rendimento foi de 30,0 % em relação à massa inicial. Segundo os autores, este baixo valor foi decorrente da degradação parcial de regiões cristalinas da celulose durante a hidrólise ácida.

Em um estudo realizado para a polpa branqueada do processo *Kraft* [77], cujo objetivo foi a maximização do rendimento, os seguintes parâmetros do processo de hidrólise foram testados: a concentração do ácido sulfúrico, a temperatura e o tempo de reação, sendo que uma razão fibra/ácido de 1:8 (g/mL) foi mantida constante. A condição de concentração de ácido sulfúrico de 58,0 % (m/m), temperatura de 56 °C e tempo de reação de 100 minutos apresentou um rendimento de 55,7 %. Com a redução do tempo de reação, de 100 para 40 minutos, este decaiu para 27,5 %. Adicionalmente, quando a temperatura foi diminuída de 56 para 44 °C obteve-se um rendimento de 16,2 %.

No trabalho de Kargarzadeh et al. [75] foi avaliado o efeito do tempo no índice de cristalinidade, potencial zeta, estabilidade térmica e rendimento dos nanocristais de celulose extraídos a partir da fibra de *Kenaf*. Para isto, a hidrólise ácida foi realizada a temperatura de 45 °C e concentração de ácido sulfúrico de 65,0 % (m/m). Os tempos de hidrólise avaliados foram de 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos. Verificou-se que o acréscimo deste parâmetro ocasionou a redução do rendimento e da estabilidade térmica, embora tenha ocorrido o aumento (em módulo) do potencial zeta. O índice de cristalinidade aumentou até 40 minutos de reação e, para tempos superiores, ocorreu a redução do mesmo. Para a condição de 40 minutos, o rendimento foi de 41,0 % (em relação a massa inicial de fibra de *Kenaf* branqueada) e o índice de cristalinidade de 81,8 %.

O tempo de reação é um dos parâmetros mais importantes no processo de hidrólise ácida. Longos tempos digerem a celulose (levando à sua decomposição em moléculas de açúcar) e, tempos demasiadamente curtos, resultam em fibras grandes e/ou agregados. Há um intervalo bastante estreito de reação que produz uma suspensão coloidal de nanocristais bem dispersos e, portanto, este parâmetro deve ser otimizado para a obtenção do maior rendimento possível [67].

A razão fibra/ácido influencia no nível de sulfatação da suspensão, ou seja, a substituição dos grupos hidroxila por íons sulfato [78]. Beck-Candanedo, Roman e

Gray [67] estudaram o efeito da razão no teor de enxofre de suspensões de celulose nanocristalina extraídas a partir de madeira, mas não constataram um efeito significativo. Porém, Roman e Winter [79] verificaram que o teor de enxofre da celulose bacteriana aumentou com a razão fibra/ácido ou com o tempo de hidrólise. Sendo que, o efeito do tempo de hidrólise foi mais pronunciado.

O aumento da severidade das condições de reação (através da combinação dos parâmetros: concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de hidrólise) proporciona o aumento da sulfatação, mas com redução do rendimento [77].

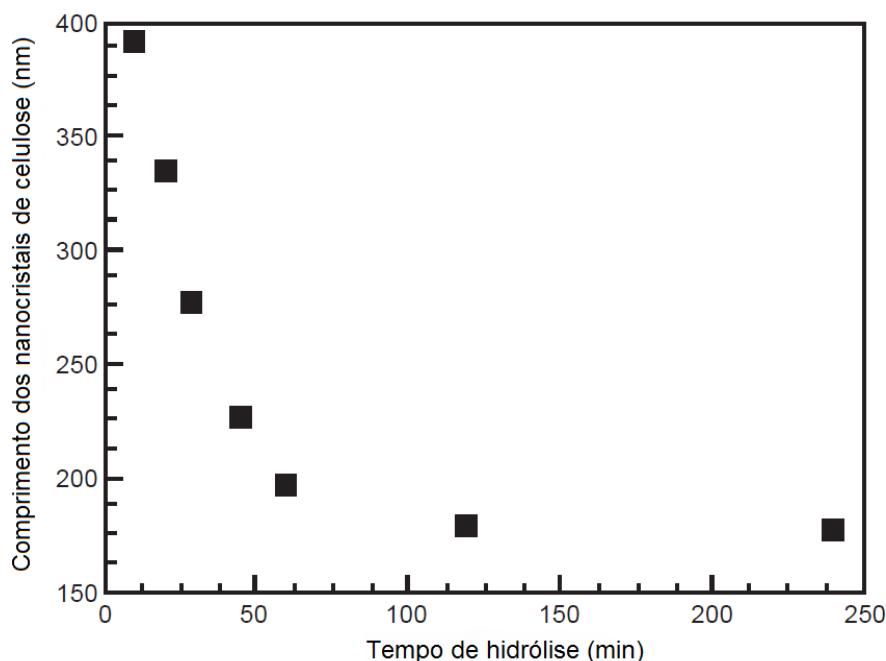
No trabalho de Hamad e Hu [69] verificou-se os efeitos da concentração de ácido sulfúrico e da temperatura no grau de sulfatação e no rendimento. O procedimento de hidrólise foi realizado para uma fibra comercial de madeira conífera. O parâmetro razão fibra/ácido de 1:8,75 g/mL foi mantido constante, enquanto que a temperatura (45, 65 e 85 °C) e a concentração de ácido [16,0; 40,0 e 64,0 % (m/m)] foram variadas. Para as concentrações de 16,0 e 40,0 %, nas três temperaturas de hidrólise, foram obtidos rendimentos entre 87,4 e 93,7 % e, nestes casos, os grupos sulfatos não foram detectados. Sendo assim, pode-se concluir que estas condições de hidrólise foram insuficientes para a extração de celulose nanocristalina. Para a concentração de 64,0 % foi possível a introdução de grupos sulfatos na superfície da celulose e, neste caso, foram obtidos rendimentos entre 20,9 e 32,9 %. Estes resultados demonstraram que a concentração de ácido sulfúrico possui grande importância na sulfatação e no rendimento. Adicionalmente, para a concentração de ácido sulfúrico de 64,0 % e temperatura de 65 °C o efeito do tempo foi investigado. Sendo que, o melhor rendimento (38,5 %) foi para 5 minutos de reação. Complementarmente, para esta condição, o grau de cristalinidade da nanocelulose foi de 80,9 %.

No trabalho de Dong, Revol e Gray [65] o pó de papel filtro (constituído por 98 % de fibras de algodão) foi utilizado como fonte de celulose e as condições de temperatura e tempo de hidrólise foram variadas, mantendo-se constante a concentração de ácido sulfúrico em 64,0 % (m/m) e a razão fibra/ácido em 1:8,75 g/mL. A suspensão obtida ao final do processo de hidrólise foi avaliada em termos da coloração, viscosidade e formação de fase nemática quiral. Para a temperatura de 65 °C e tempo de 15 minutos, obteve-se uma suspensão com viscosidade muito elevada, indicando que a hidrólise foi insuficiente. Em comparação com o trabalho de Hamad e Hu [69] foram observadas discrepâncias quanto ao tempo de reação

necessário para a extração de celulose nanocristalina, o que foi decorrente das diferentes matérias-primas utilizadas. Ainda, com relação ao trabalho de Dong, Revol e Gray [65], o aumento do tempo de 15 para 60 minutos ocasionou a degradação da celulose. Já, em temperaturas menores (26 °C), foram necessários tempos prolongados (18 horas) para a extração dos nanocristais. Para 45 °C e 1 hora de reação, a suspensão apresentou uma coloração branco-marfim e um rendimento de 44,0 %. Nesta condição, a formação de fase nemática quiral foi alcançada. Portanto, pode-se afirmar que a temperatura interfere na cinética da hidrólise ácida da seguinte forma: quando esta é inferior a 42 °C o tempo de extração é muito prolongado e, para temperaturas superiores a 50 °C, o controle da reação é dificultado e a celulose acaba sendo facilmente degradada [65, 67].

Dong, Revol e Gray [65], estudaram a influência do tempo de hidrólise (a temperatura de 45 °C) no comprimento dos nanocristais, o qual é ilustrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 – Relação entre o comprimento dos nanocristais e o tempo de hidrólise ácida para a temperatura de 45 °C.



Fonte: Adaptado de DONG, X. [65].

Verificou-se que no estágio inicial de hidrólise a redução do comprimento foi mais significativa e, posteriormente, atenuada para tempos maiores do que 100 minutos.

Fan e Li [80], investigaram a influência da concentração de ácido sulfúrico no rendimento da celulose nanocristalina obtida a partir da fibra de algodão, considerando-se o tempo de reação de 5 horas e a temperatura de 50 °C. O rendimento aumentou quando a concentração de ácido sulfúrico passou de 50,0 para 64,0 %-p. Para esta última, foi atingido um valor máximo de 63,6 %. Para concentrações superiores a 64,0 %-p o rendimento diminuiu significativamente e, neste caso, a celulose foi degradada em moléculas de açúcar. Sendo assim, há um intervalo bastante estreito da concentração de ácido sulfúrico que irá resultar em uma suspensão de nanocristais bem dispersos e com rendimento adequado.

Resumidamente, quando a concentração de ácido sulfúrico encontra-se acima de 65,0 % (m/m) a celulose é completamente degradada e, para concentrações inferiores a 50,0 % (m/m), a remoção das regiões amorfas da celulose não é possível [60, 67].

3.2.3. Modificação com surfactante

Quando os nanocristais de celulose são empregados como agentes de reforço em matrizes poliméricas apolares, a dispersão homogênea e a compatibilização representam um grande desafio para a produção de biocompósitos. Para tornar os nanocristais mais compatíveis, uma alternativa é a modificação superficial com surfactantes [81-88].

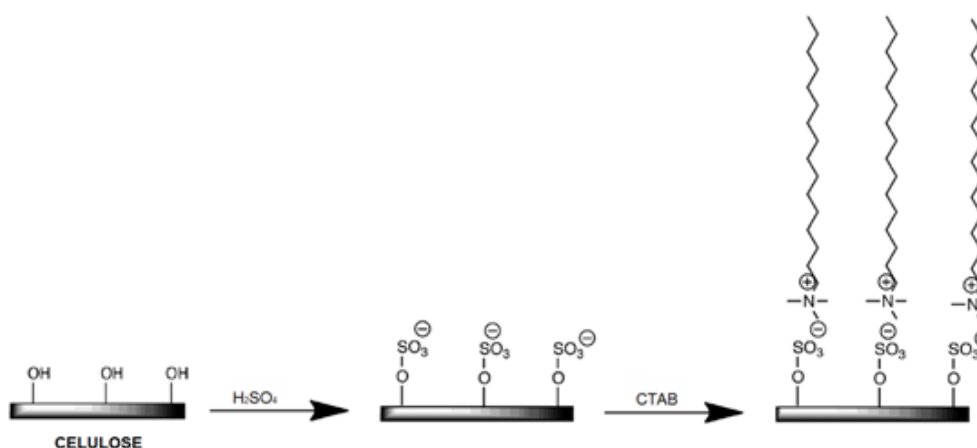
A literatura cita os seguintes surfactantes para incorporação na suspensão de celulose nanocristalina: nonilfenol etoxilado de éster fosfato [89-91], brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) [92-94] e o brometo de tetradecil trimetil amônio (TTAB) [95].

Bondeson e Oksman [89] produziram nanocompósitos de poliácido láctico (PLA) com 5 %-p de *whiskers* de celulose utilizando um misturador interno Haake de rosca dupla, co-rotacional e interpenetrante. Neste caso, a suspensão de celulose nanocristalina foi modificada com o surfactante aniônico nonilfenol etoxilado de éster fosfato seguindo-se de secagem por liofilização. A adição do surfactante promoveu uma melhor dispersão dos *whiskers* na matriz. No entanto, a degradação do PLA durante o processamento foi maior do que o efeito de reforço dos *whiskers* e, por isso, os compósitos apresentaram propriedades mecânicas inferiores em relação ao PLA puro.

No trabalho de Abitbol, Marway e Cranston [92], a modificação da suspensão de nanocelulose com o surfactante catiônico CTAB levou à formação de nanocristais mais estáveis termicamente. Neste caso, a temperatura inicial de degradação térmica foi acrescida de 277 para 307 °C. Adicionalmente, através do aumento da porção hidrofóbica do surfactante e/ou da densidade de carga na superfície da celulose, foi possível dispersar a nanocelulose em solventes de menor polaridade.

O brometo de cetil trimetil amônio ($C_{19}H_{42}BrN$) possui uma cadeia hidrocarbônica com 16 átomos de carbono que pode interagir com matrizes apolares. Já, a presença de um grupo polar amônio, possibilita a interação eletrostática com os nanocristais de celulose que foram sulfatados durante o processo de hidrólise ácida [26, 93], conforme o esquema da Figura 3.9.

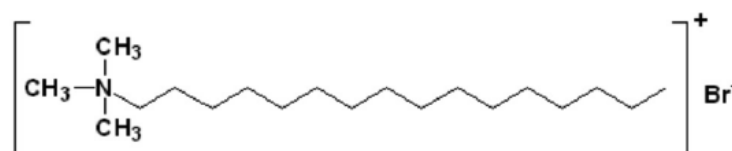
Figura 3.9 – Adsorção eletrostática do CTAB pelos nanocristais de celulose sulfatados.



Fonte: Adaptado de MOON, R. J. [26].

O CTAB, cuja estrutura química é mostrada na Figura 3.10, pode ser considerado um surfactante muito promissor para a modificação da suspensão de celulose nanocristalina, principalmente, devido as seguintes características: aumento da temperatura inicial de degradação térmica e redução do caráter polar da celulose nanocristalina.

Figura 3.10 – Estrutura química do CTAB.



Fonte: NEGM, N. A. [96].

3.2.4. Técnicas de secagem

Em algumas aplicações a utilização dos nanocristais de celulose em suspensão não é favorável. Nestes casos, é necessário a realização de um procedimento de secagem. Os *whiskers* apresentam forte tendência de aglomeração devido a elevada área superficial específica e a formação de pontes de hidrogênio e, por isso, o tamanho nanométrico acaba sendo perdido. Contudo, a possibilidade de utilizar o material no estado seco é interessante porque pode facilitar o processamento por fusão de polímeros termoplásticos. Além disso, o transporte de nanocelulose no estado seco apresentaria um menor custo, diante da possibilidade da sua redispersão [97].

Peng, Gardner e Han [98] avaliaram quatro métodos de secagem da suspensão de celulose nanocristalina: em estufa, liofilização, supercrítica e por atomização (*spray-drying*). Neste estudo, não foi obtido sucesso para a secagem supercrítica porque este procedimento requer a troca de solvente da suspensão (de água para álcool), o que foi impraticável para a celulose nanocristalina.

As diferentes técnicas de secagem de suspensão de celulose nanocristalina forneceram produtos com características distintas, conforme mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Comparação entre diferentes técnicas de secagem de suspensão de celulose nanocristalina.

Técnica de secagem	Tamanho de partícula	Morfologia
Secagem em estufa	Tamanho na faixa de centenas de micrômetros a milímetros	Rede de fibras contínuas
Liofilização	Espessura em nanoescala e comprimento ou largura na faixa de micrômetros a milímetros	Estrutura semelhante a uma esponja
<i>Spray-drying</i>	Tamanho na faixa de nano a micrômetros	Esférica

Fonte: Adaptado de PENG, Y. [98].

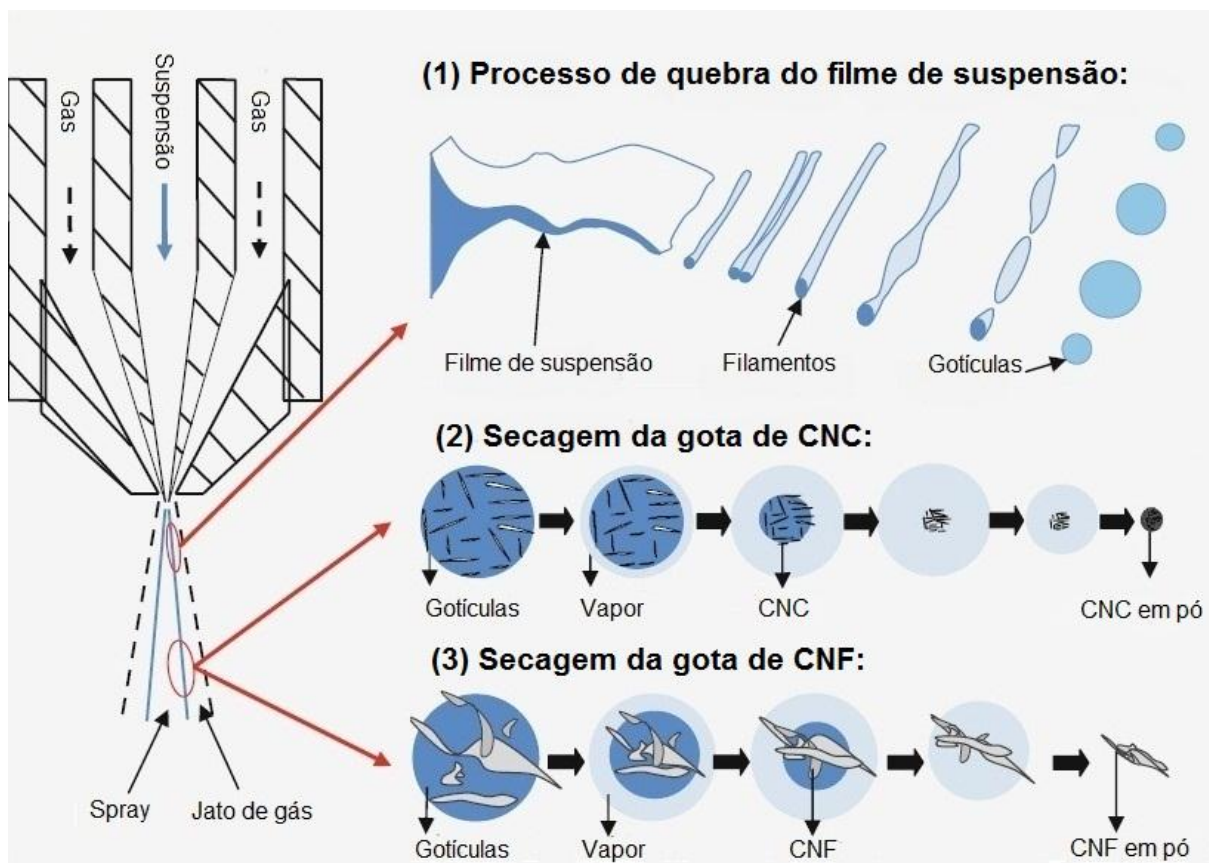
Apenas a técnica de *spray-drying* produziu partículas de celulose com tamanho na faixa de nano a micrômetros. Adicionalmente, a liofilização foi considerada de 5 a 10 vezes mais cara do que o processamento por *spray-drying*.

Diante do exposto, o processo de *spray-drying* mostrou ser a técnica mais promissora para a secagem de suspensão de celulose nanocristalina. Neste

processo, a suspensão é bombeada através de um bico pulverizador e atomizada dentro de uma câmara submetida ao fluxo de ar aquecido [97, 98].

Peng, Gardner e Han [98], propuseram um mecanismo para a secagem por atomização de suspensão de celulose nanocristalina ou de celulose nanofibrilada, o qual é ilustrado na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Mecanismo de secagem por atomização.



Fonte: Adaptado de PENG, Y. [98].

Em (1), ocorre a quebra do filme de suspensão e a formação de gotículas com diâmetro na faixa de micrômetros. O mecanismo de secagem da celulose nanocristalina é mostrado em (2). Como o diâmetro das gotículas é maior do que o comprimento dos nanocristais, a tensão superficial contribui para a formação de micropartículas com morfologia aproximadamente esférica ou “colabada”. Em (3), é apresentado o processo de secagem para a celulose nanofibrilada, onde ocorre a formação de uma morfologia acicular por causa do maior comprimento das nanofibras em relação ao diâmetro das gotículas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

No presente trabalho, as seguintes matérias-primas foram escolhidas para a extração de celulose nanocristalina: a celulose microcristalina comercial PA (50 µm, Synth, Brasil), a madeira de pinus e o sabugo de milho. A madeira de pinus foi fornecida pela empresa Pinho Pó (Ponta Grossa, Paraná, Brasil) na forma de um pó com tamanho de partícula passante na malha de 80 mesh. O sabugo de milho foi disponibilizado pela Cooperativa Agrícola Cooperponta (Ponta Grossa, Paraná, Brasil), o qual foi submetido a um processo de moagem e classificação do material passante na malha de 80 mesh. Os principais reagentes utilizados foram: ácido sulfúrico PA (95,0 %, Synth, Brasil), brometo de cetil trimetil amônio (Neon, Brasil), ácido acético (99,7 %, Synth, Brasil), ácido clorídrico (37,0 %, Vetec, Brasil), hidróxido de sódio PA (Biotec, Brasil), peróxido de hidrogênio (50,0 %, Rea-Tech, Brasil) e ácido fosfotúngstico PA (Dinâmica, Brasil).

4.2. Métodos

A celulose microcristalina comercial foi utilizada em estudos para avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise ácida, por ser uma fonte menos susceptível a variações. Além disso, para este material não é necessária a realização de etapas de polpação e de branqueamento para o isolamento de celulose.

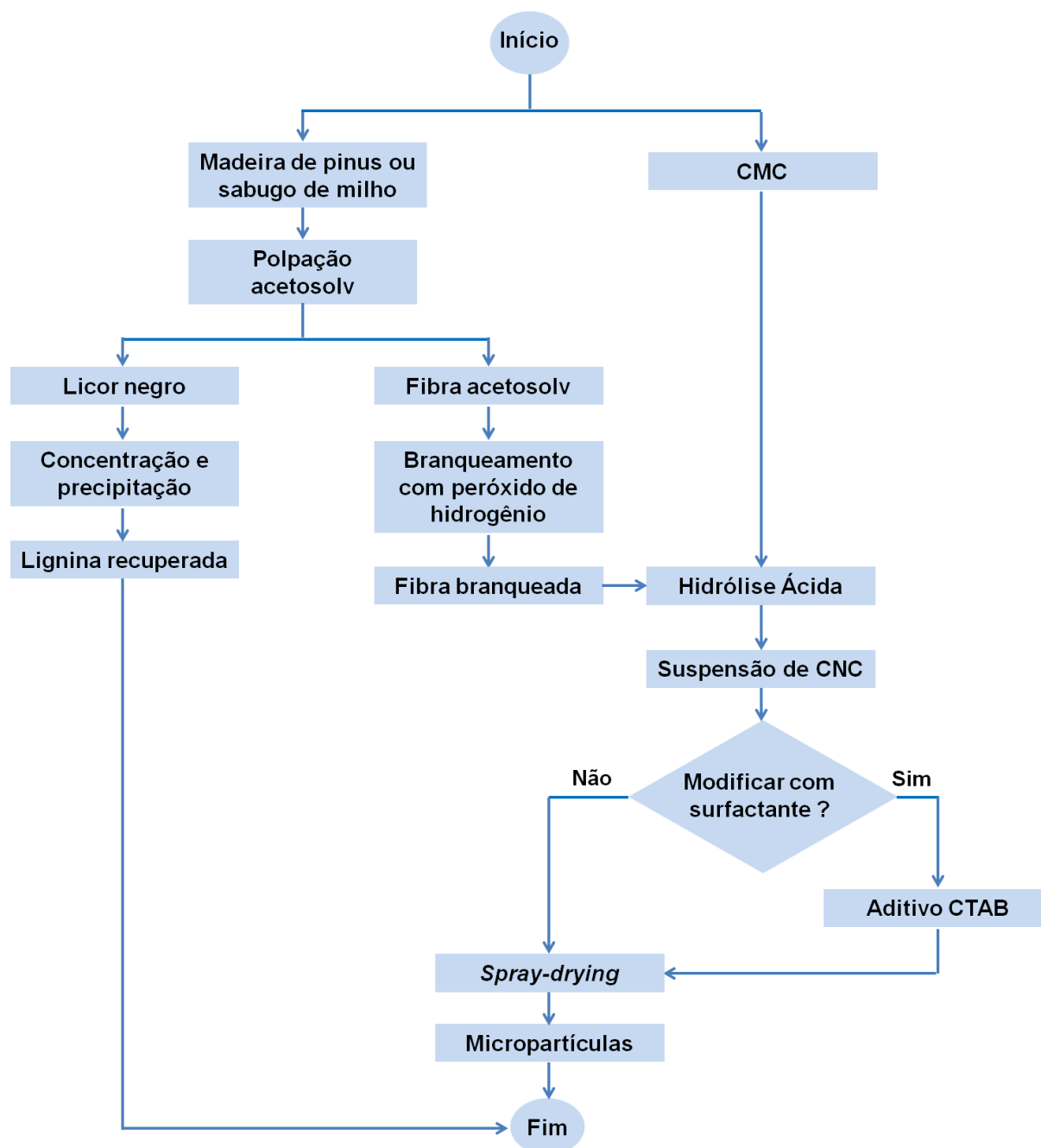
A suspensão de celulose nanocristalina extraída a partir da celulose microcristalina foi modificada utilizando-se o surfactante catiônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Posteriormente, a suspensão resultante foi submetida ao processo de secagem por atomização (*spray-drying*) para a produção de micropartículas.

A madeira de pinus e o sabugo de milho foram selecionados para a extração de celulose nanocristalina a partir de resíduos lignocelulósicos. Para isto, foi realizado um pré-tratamento para o isolamento de celulose, o qual foi composto por polpação acetosolv e branqueamento com peróxido de hidrogênio.

Finalmente, o licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus foi utilizado para a recuperação de lignina e, para isto, foram realizados os processos de concentração e precipitação.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma das atividades que foram realizadas.

Figura 4.1 – Fluxograma de atividades.



Fonte: A autora.

4.2.1. Procedimento para extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida

Nesta seção, é descrito o procedimento de hidrólise ácida que foi utilizado para a extração de celulose nanocristalina a partir das diferentes fontes de celulose.

A hidrólise ácida foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Bondeson, Mathew e Oksman [60]. Em um reator, uma determinada quantidade de fibra celulósica foi misturada com água deionizada. Em seguida, o ácido sulfúrico foi adicionado por gotejamento até a concentração desejada, sendo esta etapa realizada em um banho de água gelada. Ao final, o banho foi aquecido até uma temperatura pré-determinada e mantido até o término do tempo de reação. Adicionalmente, todo o procedimento de hidrólise foi realizado sob agitação mecânica constante.

A Figura 4.2 mostra o sistema experimental que foi utilizado, o qual consistiu de um erlenmeyer, um agitador mecânico (RW 20, IKA, Alemanha), um banho de aquecimento (316-1 ND, Ethik Technology, Brasil), um funil de alimentação e uma bureta para o gotejamento do ácido.

Figura 4.2 – Sistema experimental utilizado para a realização do procedimento de hidrólise ácida.



Fonte: A autora.

Ao término da reação de hidrólise, esta foi interrompida pela adição de água deionizada gelada em excesso de 5x o volume inicial. Para a remoção do ácido, a

suspensão obtida foi centrifugada (Rotina 420 R, Hettich, Alemanha) a 9500 rpm por 5 minutos. Posteriormente, o sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado com água deionizada. Esta etapa foi concluída quando o sobrenadante apresentou um aspecto túrbido (comumente após três centrifugações). Ao final, a suspensão foi homogeneizada a 1000 rpm por 5 minutos e dialisada contra água corrente em membrana de celulose regenerada (14.000 Daltons, Sigma-Aldrich, Estados Unidos), até a obtenção de pH neutro.

4.2.2. Avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise ácida

Diante da influência significativa dos parâmetros do processo de hidrólise ácida nas características dos nanocristais de celulose, no presente trabalho, estes foram avaliados utilizando-se a celulose microcristalina como matéria-prima para extração de celulose nanocristalina. O objetivo principal foi determinar a condição mais promissora de ajuste dos parâmetros: razão fibra/ácido, concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação para a obtenção de suspensões de celulose nanocristalina com máximo rendimento ou com elevado índice de cristalinidade ou com superior valor de potencial zeta.

A análise do processo de hidrólise ácida (seções 4.2.2.1 e 4.2.2.2) foi realizada conforme a metodologia de Taguchi, a qual permite identificar os parâmetros que influenciam significativamente uma determinada característica de interesse. Para tanto, é utilizada uma matriz ortogonal onde todos os parâmetros variam simultaneamente. Uma vantagem desta metodologia é o menor número de experimentos para se alcançar uma condição otimizada [99-101].

Com base nos resultados obtidos foram confeccionados gráficos de resposta média para cada parâmetro avaliado. A resposta média corresponde ao valor calculado a partir da média dos três níveis de variação que foram testados. Para verificar a significância estatística das tendências observadas nos gráficos de resposta média foi realizado o Teste F de Snedecor, o qual é utilizado para comparação da variância entre duas populações [102]. Para que o parâmetro avaliado seja significativo, um determinado valor calculado com base na variância dos resultados obtidos ($F_{\text{calculado}}$) precisa ser superior ao de uma constante definida com base no intervalo de confiança desejado (F_{tabelado}). No presente trabalho, o intervalo de confiança considerado foi de 95 %.

4.2.2.1. Análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação

Para a análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação, uma matriz ortogonal L9 foi definida, sendo que cada parâmetro foi testado para três diferentes níveis de variação. Adicionalmente, a razão fibra/ácido permaneceu constante em 1:20 g/mL e a massa de CMC foi de 10 gramas. Desta forma, foi definido o planejamento experimental apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Planejamento experimental para análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação.

Experimento	% H ₂ SO ₄ (m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
1	66,36 mL de H ₂ SO ₄ 77,90 mL de H ₂ O	58	40	60
2		58	45	90
3		58	50	120
4	70,93 mL de H ₂ SO ₄ 69,48 mL de H ₂ O	62	40	90
5		62	45	120
6		62	50	60
7	73,23 mL de H ₂ SO ₄ 65,26 mL H ₂ O	64	40	120
8		64	45	60
9		64	50	90

Fonte: A autora.

As suspensões obtidas foram avaliadas quanto ao tamanho médio de partícula e o aspecto visual.

4.2.2.2. Análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação

A análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação no processo de hidrólise ácida foi realizada por meio de dois planejamentos experimentais, onde a concentração de ácido sulfúrico foi mantida constante. No primeiro, o volume da solução de ácido foi fixado em 70,93 mL de H₂SO₄ e 69,48 mL de H₂O e, no segundo, a massa inicial de celulose microcristalina foi fixada em 25 gramas. A Tabela 4.2 apresenta o planejamento experimental que foi definido para a condição de volume constante.

Tabela 4.2 – Planejamento experimental para análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação, mantendo-se o volume da solução de ácido sulfúrico constante.

Experimento	Razão (g/mL)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
10	20,00 g de CMC	1:10	42	60
11		1:10	44	90
12		1:10	46	120
13	13,34 g de CMC	1:15	42	90
14		1:15	44	120
15		1:15	46	60
16	10,00 g de CMC	1:20	42	120
17		1:20	44	60
18		1:20	46	90

Fonte: A autora.

A análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação, para concentração de ácido sulfúrico e massa inicial de celulose microcristalina constantes foi realizada conforme o planejamento da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Planejamento experimental para análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação, mantendo-se a massa de celulose microcristalina constante.

Experimento	Razão (g/mL)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
19	70,93 mL de H ₂ SO ₄ 69,48 mL de H ₂ O	1:8	42	50
20		1:8	45	70
21		1:8	48	90
22	77,58 mL de H ₂ SO ₄ 76,00 mL de H ₂ O	1:8,75	42	70
23		1:8,75	45	90
24		1:8,75	48	50
25	84,24 mL de H ₂ SO ₄ 82,50 mL de H ₂ O	1:9,5	42	90
26		1:9,5	45	50
27		1:9,5	48	70

Fonte: A autora.

Para as suspensões obtidas nos planejamentos apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 foram avaliadas as seguintes características: o potencial zeta, o índice de cristalinidade, a concentração e a distribuição de tamanho de partículas.

4.2.3. Produção de micropartículas a partir da secagem por atomização de suspensão de celulose nanocristalina

Nesta seção, são descritos os procedimentos para a modificação e a produção de micropartículas a partir da secagem por atomização de suspensão de celulose nanocristalina.

4.2.3.1. Modificação da suspensão de celulose nanocristalina com surfactante catiônico

A condição para a extração de celulose nanocristalina com máximo rendimento, selecionada através da análise dos parâmetros do processo de hidrólise ácida, foi utilizada para a modificação da suspensão de celulose nanocristalina com o surfactante catiônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB).

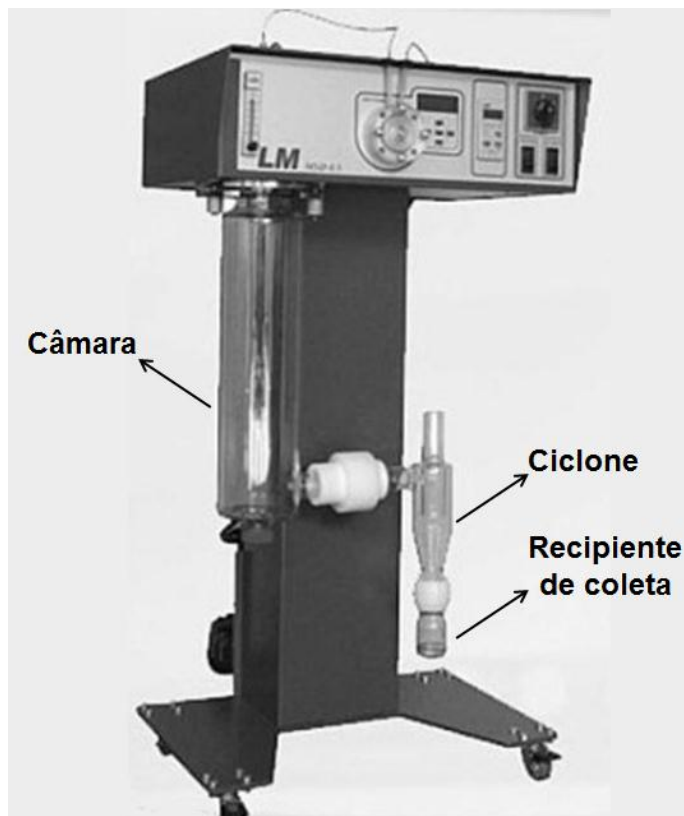
Uma suspensão aquosa de CTAB 1,0 % (m/v) foi preparada sob agitação mecânica por 10 minutos em temperatura ambiente, a qual foi filtrada a vácuo, usando papel filtro com tamanho de poro de 14 μm . As suspensões de celulose nanocristalina e de CTAB foram misturadas na proporção de 1:1 (v/v) e, ao final, procedeu-se um tratamento de ultrassonificação por 3 minutos a 300 W em um ultrassom de ponteira (VC 505, Sonics & Materials, Estados Unidos). A suspensão de celulose nanocristalina modificada com o surfactante foi submetida ao processo de secagem por atomização, conforme a seção 4.2.3.2, para a produção de micropartículas. Estas foram denominadas SD – CMC_{CTAB} e caracterizadas nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho médio. Para este último, os espectros individuais das micropartículas obtidas a partir da secagem por atomização da suspensão de celulose nanocristalina sem modificação (SD – CMC) e do próprio CTAB foram utilizados para comparação.

4.2.3.2. Secagem por atomização (*spray-drying*)

O processo de secagem por atomização foi utilizado para a produção de micropartículas a partir da suspensão de celulose nanocristalina. Para este

processo, foi utilizado um *spray dryer* (MSD 0.5, Labmaq, Brasil), conforme mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3 – *Spray dryer* (MSD 0.5, Labmaq, Brasil).



Fonte: A autora.

Neste processo, a suspensão de celulose nanocristalina é bombeada através de um bico pulverizador e atomizada dentro de uma câmara, submetida ao fluxo de ar aquecido. As micropartículas formadas na câmara são transportadas por um fluxo de ar, para então, serem separadas em um ciclone. Finalmente, as micropartículas são depositadas em um recipiente de coleta.

As condições de operação do equipamento foram as seguintes: taxa de fluxo de ar de $0,3 \text{ m}^3/\text{min}$, taxa de alimentação da suspensão de $0,28 \text{ L/h}$ e temperatura da câmara de saída de $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.4. Extração de celulose nanocristalina a partir dos resíduos lignocelulósicos provenientes da madeira de pinus e do sabugo de milho

A extração de celulose nanocristalina a partir dos resíduos lignocelulósicos provenientes da madeira de pinus e do sabugo de milho consistiu da realização de

um pré-tratamento para o isolamento de celulose e, posteriormente, da hidrólise com ácido sulfúrico. A seguir, é descrito o procedimento de pré-tratamento, o qual foi composto por polpação acetosolv e branqueamento com peróxido de hidrogênio.

Os procedimentos de polpação acetosolv e de branqueamento com peróxido de hidrogênio foram adaptados dos trabalhos de Souza [45] e Moreira [49].

A madeira de pinus e o sabugo de milho foram secos em estufa aquecida a 50 °C por 24 horas e, posteriormente, submetidos a etapa de polpação. Esta consistiu em adicionar 25 gramas de madeira de pinus (MP) ou 16,67 gramas de sabugo de milho (SM) em 250 mL de solução acetosolv constituída por 93,0 % (m/m) de ácido acético; 0,3 % (m/m) de ácido clorídrico e 7,0 % (m/m) de água deionizada. Para isto, foi utilizada uma razão fibra/solução de 1:10 g/mL para a madeira de pinus e de 1:15 g/mL para o sabugo de milho. A reação foi realizada, sob agitação magnética constante, a 115 °C por 3 horas em um sistema de refluxo em balão de fundo chato. Para isto, foi utilizado um banho de óleo de silicone, conforme mostra a Figura 4.4.

Figura 4.4 – Sistema experimental utilizado para a polpação acetosolv.



Fonte: A autora.

Posteriormente, as fibras foram lavadas com ácido acético a quente até que o líquido de lavagem apresentasse um aspecto incolor, indicando a remoção parcial

de lignina da superfície. Em seguida, as fibras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa aquecida a 50 °C por 24 horas. Os materiais resultantes foram denominados madeira de pinus acetosolv (MPA) e sabugo de milho acetosolv (SMA). Finalmente, os licores da lavagem com ácido acético foram armazenados para recuperação.

A partir do licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus foi realizada a recuperação de lignina, cujo procedimento foi adaptado dos trabalhos de Benar [38] e Souza [45]. Para isto, o licor negro foi concentrado até que cerca de 90,0 % do solvente fosse evaporado. Posteriormente, para a precipitação de lignina e dissolução de polioses e açúcares residuais, o licor concentrado foi adicionado em água deionizada aquecida a 80 °C, mantendo-se uma razão licor/água deionizada de 1:10 (v/v) e agitação mecânica constante por 30 minutos. A suspensão obtida foi deixada em repouso por um período de aproximadamente 18 horas e, finalmente, a lignina precipitada foi filtrada e lavada com 1250 mL de água deionizada a 60 °C. O material resultante foi seco em estufa aquecida a 50 °C por 24 horas e caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia na região do infravermelho médio.

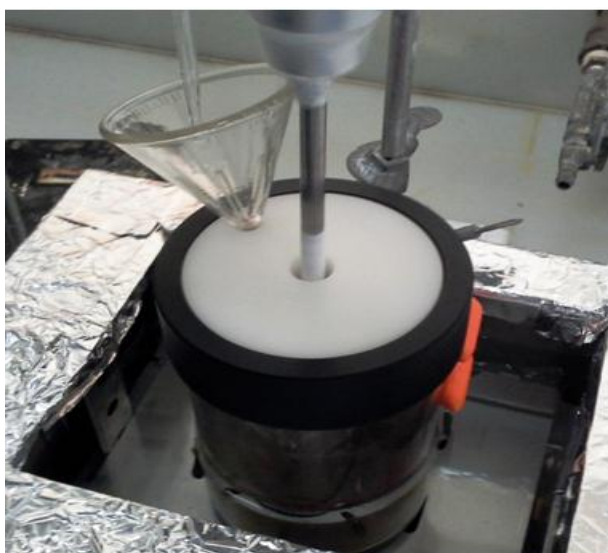
Para o branqueamento de MPA e SMA foi utilizada uma solução alvejante constituída por 1:1 (v/v) de NaOH 4,0 % (m/v) e H₂O₂ 24,0 % (v/v). As fibras foram suspensas na solução de hidróxido de sódio e, posteriormente, o peróxido de hidrogênio foi introduzido por gotejamento. Neste procedimento, foi mantida uma razão fibra/solução de 1:40 g/mL. Todo o volume de peróxido foi adicionado em até 120 minutos de reação para MPA ou em até 180 minutos para SMA, sendo que a reação prosseguiu por mais 30 minutos em ambos os casos. Desta forma, o tempo total foi de 150 minutos para MPA e de 210 minutos para SMA. Todo, o procedimento de branqueamento foi realizado na temperatura de 50 °C, sob agitação mecânica constante.

As fibras branqueadas foram filtradas a vácuo (usando papel filtro com tamanho de poro de 14 µm) e lavadas com água deionizada até a obtenção de pH neutro. Após isto, procedeu-se a secagem em estufa aquecida a 50 °C por 24 horas. Os materiais resultantes foram denominados madeira de pinus branqueada (MPB) e sabugo de milho branqueado (SMB).

Para a realização do procedimento de branqueamento, conforme a Figura 4.5, foi utilizado um sistema composto por um agitador mecânico (RW 20, IKA,

Alemanha), um banho de aquecimento com água (316-1 ND, Ethik Technology, Brasil), um funil de alimentação e uma bureta para o gotejamento do peróxido de hidrogênio.

Figura 4.5 – Sistema experimental utilizado para o branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino.



Fonte: A autora.

As fibras MP, MPA, MPB, SM, SMA e SMB foram caracterizadas nos ensaios de espectroscopia na região do infravermelho médio e difratometria de raios X. Complementarmente, para as fibras da madeira de pinus (MP, MPA e MPB) foi realizada a análise termogravimétrica.

A extração de celulose nanocristalina a partir da madeira de pinus branqueada (MPB) e do sabugo de milho branqueado (SMB) foi realizada através da hidrólise com ácido sulfúrico (conforme o procedimento descrito na seção 4.1), utilizando-se as condições mais promissoras que foram definidas na análise do processo de hidrólise ácida (seção 4.2.2).

As suspensões de celulose nanocristalina obtidas a partir da madeira de pinus branqueada e do sabugo de milho branqueado foram denominadas CNC – MPB e CNC – SMB, respectivamente. Estas foram caracterizadas quanto ao tamanho de partícula, potencial zeta, concentração de nanocelulose e análise por microscopia eletrônica de transmissão. Adicionalmente, as suspensões CNC – MPB e CNC – SMB foram submetidas ao processo de secagem por atomização, conforme as condições descritas na seção 4.2.3.2. As micropartículas obtidas, SD – MPB e

SD – SMB, foram caracterizadas nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X.

4.2.5. Técnicas de caracterização

4.2.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio

A espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro (IR Prestige – 21, Shimadzu, Japão), para uma faixa de comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com 64 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram maceradas em KBr 1 % (m/m) e prensadas para obtenção de pastilhas.

4.2.5.2. Difratometria de raios X

O ensaio de difratometria de raios X foi realizado em um difratômetro (Ultima IV, Rigaku, Japão) a uma velocidade de 0,5 $^{\circ}/\text{min}$, potência de 40 KV/30mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$) e intervalo de ângulos 2θ de 3 a 50 $^{\circ}$. Com base no difratograma obtido, o índice de cristalinidade (IC) foi calculado conforme o método empírico de Segal et al. [103] (Equação 1).

$$IC = \left(1 - \frac{I_{(am)}}{I_{(200)}}\right) \times 100 \quad (1)$$

onde, $I_{(200)}$ é a intensidade máxima referente ao plano (2 0 0) e $I_{(am)}$ é a mínima intensidade de difração entre os planos (2 0 0) e (1 1 0). Adicionalmente, $I_{(200)}$ representa as regiões amorfa e cristalina e $I_{(am)}$ apenas a parte amorfa [2, 6, 54].

Para a análise de difratometria de raios X das suspensões de celulose nanocristalina foi necessária a utilização do processamento por *spray-drying* para a produção de amostras em pó, conforme as condições apresentadas na seção 4.2.3.2.

4.2.5.3. Análise termogravimétrica

Para avaliar a estabilidade térmica das micropartículas obtidas a partir da secagem por atomização da suspensão de celulose nanocristalina modificada com o surfactante CTAB, foi realizado o ensaio de análise termogravimétrica (ATG) em um equipamento (DTG – 60 System, Shimadzu, Japão). Para isto, um aquecimento de 50 até 400 °C foi realizado sob uma taxa de 10 °C/min em atmosfera oxidativa.

Para a detecção de alterações na estabilidade térmica das fibras da madeira de pinus (MP, MPA e MPB), a análise de ATG foi realizada em um equipamento (Labsysevo, Setaram, França). As condições de ensaio foram as seguintes: temperatura de 25 a 725 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de argônio.

4.2.5.4. Distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta

As medidas de distribuição de tamanho de partículas e de potencial zeta (ζ) foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano (ZS90, Malvern, Reino Unido). Para isto, as suspensões de celulose nanocristalina foram inicialmente filtradas a vácuo, utilizando-se papel filtro com tamanho de poro de 14 μm . Somente para o ensaio de potencial zeta, as amostras filtradas foram diluídas em água deionizada na proporção de 1:50 (v/v). Posteriormente, as suspensões obtidas foram ultrassonificadas por três minutos a 300 W em um ultrassom de ponteira (VC 505, Sonics & Materials, Estados Unidos), utilizando-se um banho de gelo para evitar um possível aquecimento da amostra.

O tamanho de partícula dos nanocristais de celulose em suspensão foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Conforme Morais et al. [71], é importante ressaltar que a técnica de DLS não pode ser plenamente relacionada com o comprimento dos nanocristais porque se baseia em uma medida de diâmetro médio equivalente.

4.2.5.5. Concentração de celulose nanocristalina em suspensão

A concentração de celulose nanocristalina em suspensão foi determinada por gravimetria. Uma alíquota da suspensão (com volume conhecido) foi coletada e

submetida a secagem em estufa (TE-394/2, Tecnal, Brasil) aquecida a 40 °C por 24 horas.

4.2.5.6. Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização morfológica dos nanocristais de celulose foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para isto, 10 mL da suspensão de celulose nanocristalina foram diluídos em água deionizada na proporção de 1:5 (v/v) e, posteriormente, a suspensão diluída foi submetida ao tratamento com ultrassom de ponteira (VC 505, Sonics & Materials, Estados Unidos) por 1 minuto. Então, esta foi misturada em partes iguais com uma solução 1 % (m/v) de ácido fosfotúngstico. Ao final, a suspensão resultante foi gotejada em uma grade de cobre de 200 mesh recoberta com filme de carbono, a qual foi seca por 24 horas em temperatura ambiente. A grade foi examinada em um microscópio (Tecnai G²F20 FEI – TEM, Phillips, Estados Unidos), utilizando-se uma tensão de aceleração de 200 kV.

4.2.5.7. Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliação da morfologia das micropartículas que foram produzidas por *spray-drying*. As imagens de MEV foram realizadas em um equipamento (SSX 550, Shimadzu, Japão), utilizando-se uma tensão de aceleração de 15 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida

5.1.1. Análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para os testes que avaliaram a influência dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação no processo de hidrólise ácida.

Tabela 5.1 – Resultados de tamanho médio de partícula para os testes que avaliaram a influência dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação.

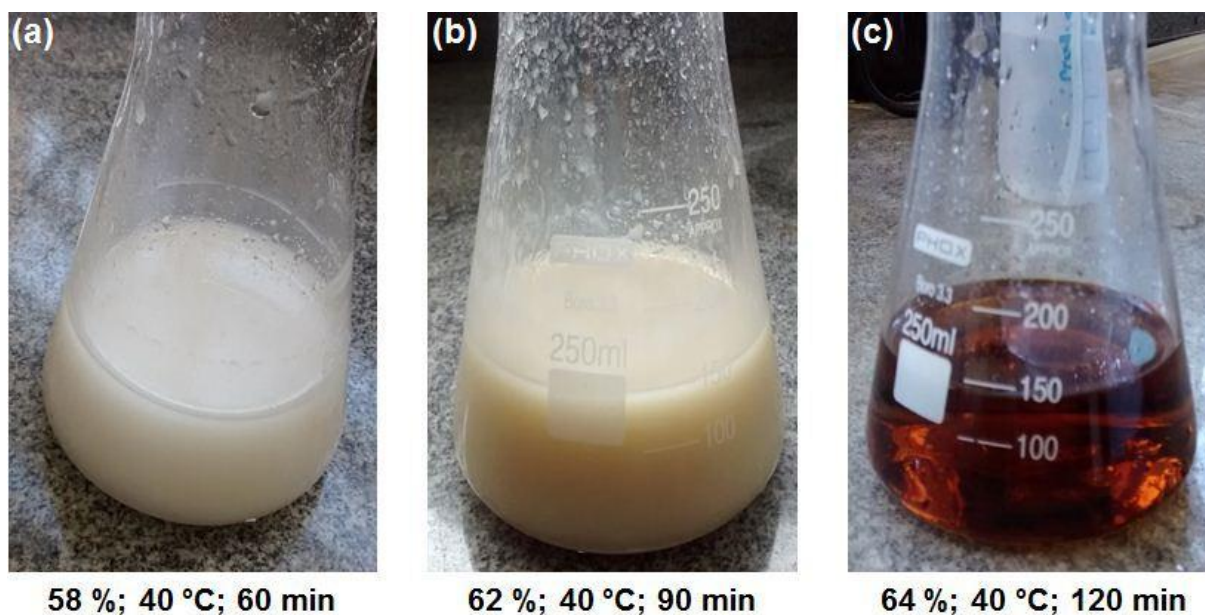
Experimento	Tamanho médio de partícula (nm)
58 %; 40 °C; 60 min.	2100,5
58 %; 45 °C; 90 min.	1249,4
58 %; 50 °C; 120 min.	1357,2
62 %; 40 °C; 90 min.	463,0
62 %; 45 °C; 120 min.	335,6
62 %; 50 °C; 60 min.	160,1
64 %; 40 °C; 120 min.	Ocorreu degradação completa da celulose
64 %; 45 °C; 60 min.	
64 %; 50 °C; 90 min.	

Fonte: A autora.

Os resultados indicaram que nas condições em que a concentração de ácido sulfúrico foi 58 % (m/m) a extração de celulose nanocristalina não ocorreu porque o tamanho médio de partícula ficou em escala micrométrica. Para a concentração de 62 % (m/m) foi possível extrair celulose nanocristalina com tamanho médio na faixa de 100 a 600 nm. Finalmente, para a concentração de ácido sulfúrico de 64 % (m/m), houve a degradação completa da celulose microcristalina.

O aspecto visual das suspensões obtidas ao final da hidrólise ácida é apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina ao final do processo de hidrólise ácida para os testes que avaliaram a influência dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação.



Fonte: A autora.

Na Figura 5.1 (a), em que as condições de reação foram insuficientes, obteve-se uma suspensão com coloração branca. Para a condição em que foi possível extrair celulose nanocristalina, conforme a Figura 5.1 (b), a suspensão apresentou uma coloração branco-marfim. Com o aumento da concentração de ácido sulfúrico e do tempo de reação, Figura 5.1 (c), a coloração caramelo escuro caracterizou a decomposição completa da celulose em moléculas de açúcar.

Diante do exposto, os resultados demonstraram que o parâmetro concentração de ácido sulfúrico apresentou grande influência para o êxito do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida, sendo que somente para a concentração de 62,0 % (m/m) o isolamento de nanocristais de celulose foi possível.

A análise estatística não foi realizada para os experimentos que avaliaram a influência dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação no processo de hidrólise ácida porque a caracterização das amostras degradadas não foi possível.

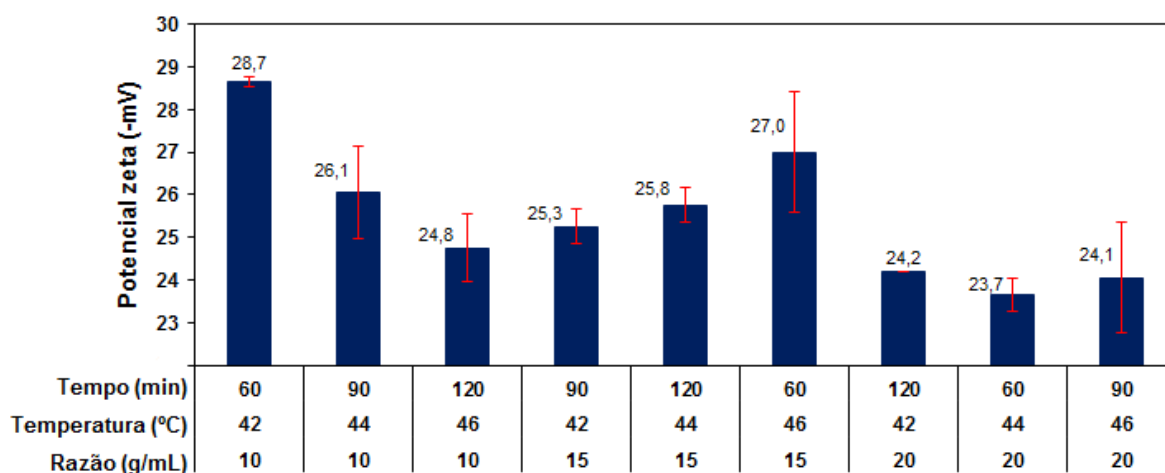
5.1.2. Análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação

Os resultados da análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação, mostraram que somente para a concentração de 62,0 % (m/m) foi possível extrair celulose nanocristalina. Sendo assim, esta foi mantida constante e os parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação foram testados para três níveis de variação.

5.1.2.1. Resultados dos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante

A Figura 5.2 apresenta os resultados individuais de potencial zeta para os testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

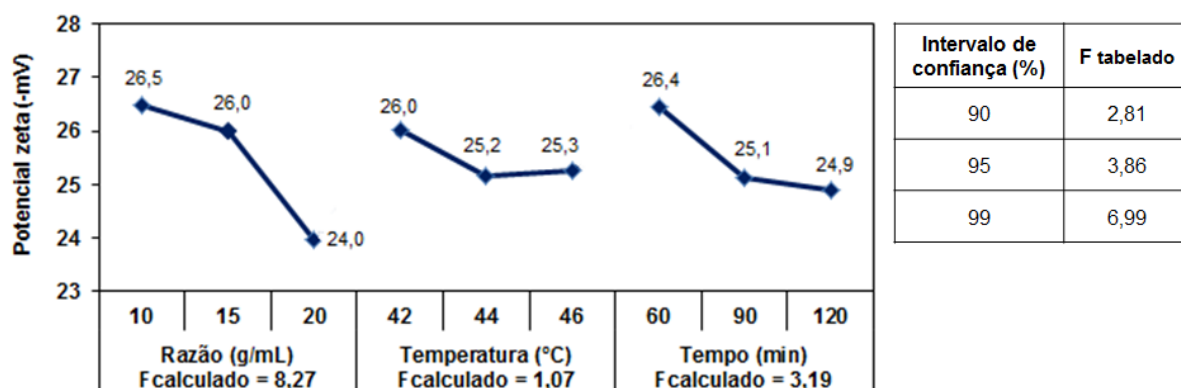
Figura 5.2 – Resultados individuais de potencial zeta nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.



Fonte: A autora.

Somente quando o potencial zeta foi maior (em módulo) do que -25 mV obteve-se uma suspensão coloidal estável. A Figura 5.3 mostra a influência dos diferentes parâmetros de reação no valor médio do potencial zeta.

Figura 5.3 – Gráfico de resposta média para o potencial zeta nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.



Fonte: A autora.

O gráfico de resposta média para cada parâmetro avaliado (razão fibra/ácido, temperatura e tempo) correspondeu ao valor médio calculado a partir dos resultados obtidos para os três níveis de variação que foram testados.

Para o intervalo de confiança de 95 %, os parâmetros que apresentaram influência significativa foram aqueles cujo valor de $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} .

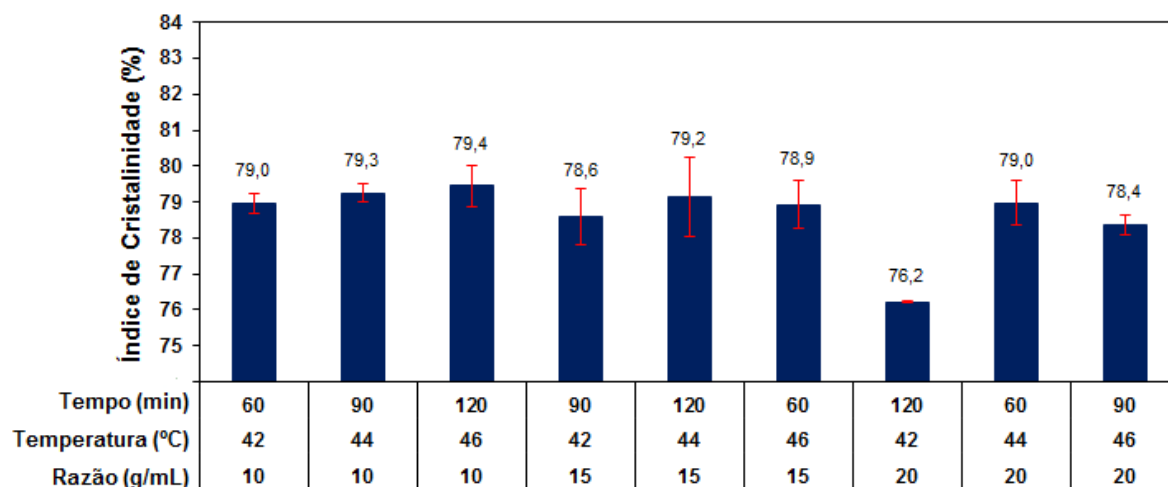
Verificou-se que a razão fibra/ácido influenciou o valor de potencial zeta e que a temperatura e o tempo não foram significativos, considerando-se os níveis de variação que foram testados.

Diante disto, a definição de uma razão fibra/ácido de 1:10 g/mL seria a condição mais adequada para a maximização do potencial zeta. Também foi possível verificar que a análise estatística foi coerente com o melhor resultado de potencial zeta, conforme apresentado na Figura 5.2.

Ainda, de acordo com a Figura 5.3, foi possível observar que, na média, o aumento do parâmetro razão fibra/ácido promoveu a redução do potencial zeta. Este comportamento foi oposto ao que é apresentado na literatura. Onde, o acréscimo da razão fibra/ácido comumente proporciona um aumento do valor de potencial zeta, em decorrência do maior grau de sulfatação dos nanocristais de celulose [79].

A Figura 5.4 apresenta os resultados individuais de índice de cristalinidade para os testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

Figura 5.4 – Resultados individuais de índice de cristalinidade nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

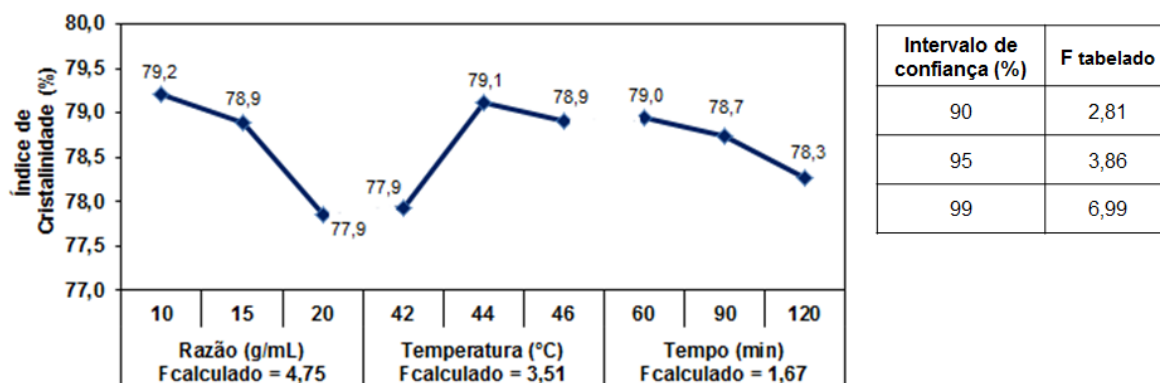


Fonte: A autora.

Verificou-se que os valores de índice de cristalinidade obtidos foram inferiores ao da celulose microcristalina ($IC = 83,3 \pm 0,4 \%$), indicando que em todos os experimentos houve uma degradação parcial de regiões cristalinas de celulose. Os resultados obtidos foram comparáveis aos do trabalho de Herrera, Mathew e Oksman [104], que obtiveram nanocristais de celulose com índice de cristalinidade de $(77,7 \pm 7,0) \%$ a partir de CMC. Neste trabalho, foi adotada a seguinte condição de hidrólise: razão de 1:10 g/mL, tempo de 130 minutos, temperatura de 44 °C e concentração de ácido sulfúrico de 63,5 % (m/m). Ainda, na Figura 5.4, foi constatado que os valores de índice de cristalinidade apresentaram pequenas variações. A única exceção foi a condição (1:20 g/mL; 42 °C; 120 min.), onde houve uma maior degradação de celulose.

A Figura 5.5 mostra a influência dos diferentes parâmetros no valor médio do índice de cristalinidade.

Figura 5.5 – Gráfico de resposta média para o índice de cristalinidade nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.



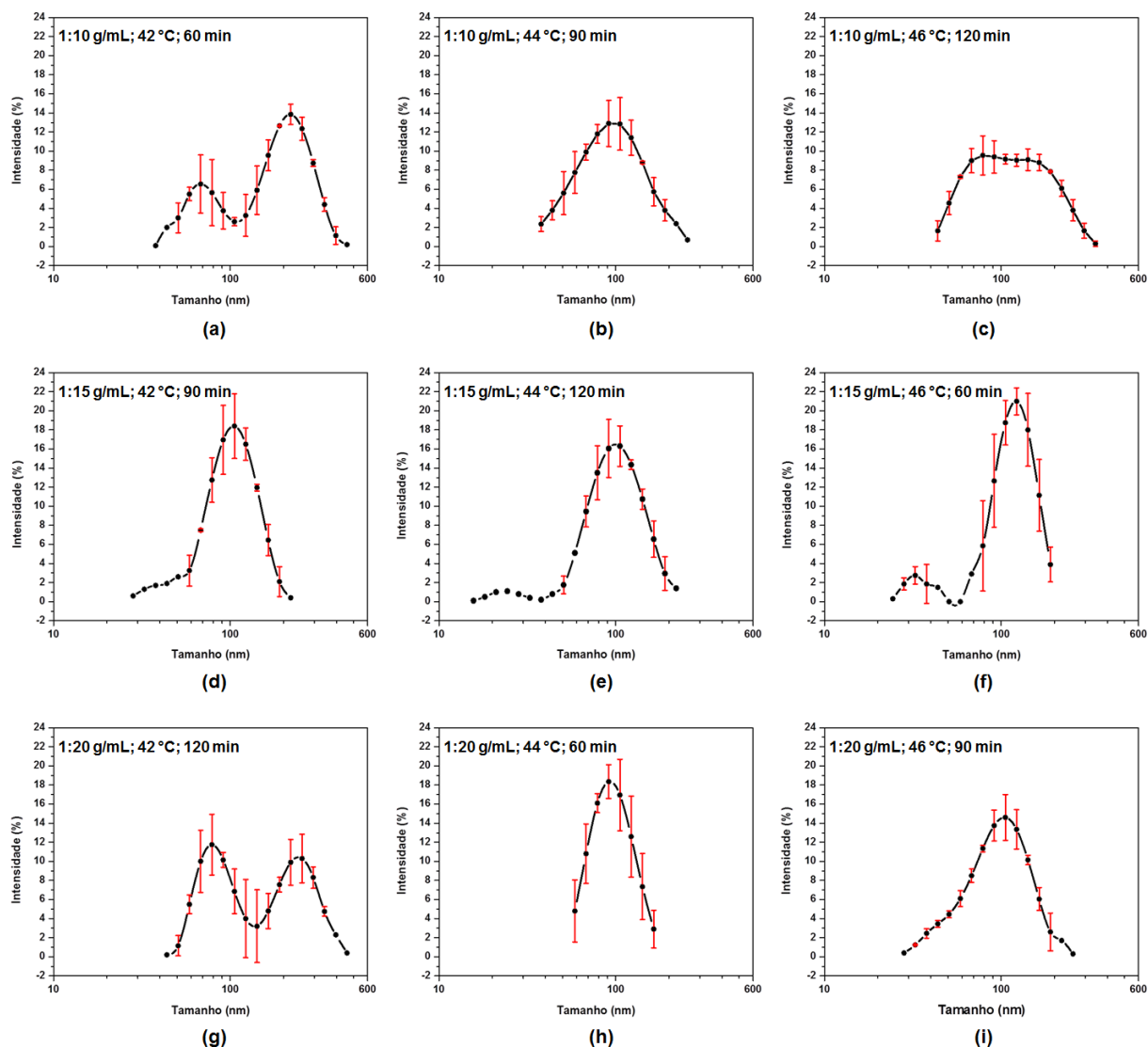
Fonte: A autora.

Pode-se afirmar com 95 % de confiança que, para os níveis de variação testados, apenas o parâmetro razão fibra/ácido influenciou significativamente o índice de cristalinidade. Além disso, conforme mostra a Figura 5.5, o aumento deste parâmetro (na média) proporcionou uma redução no valor do índice de cristalinidade. Em diferentes trabalhos da literatura [2, 19, 52, 54, 65, 86], este efeito foi relacionado com a destruição parcial de regiões cristalinas de celulose.

A análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação, para volume da solução de ácido sulfúrico constante, mostrou que apenas a razão fibra/ácido apresentou influência significativa no potencial zeta e no índice de cristalinidade.

A distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocristalina, nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante, é mostrada na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocrystalina nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

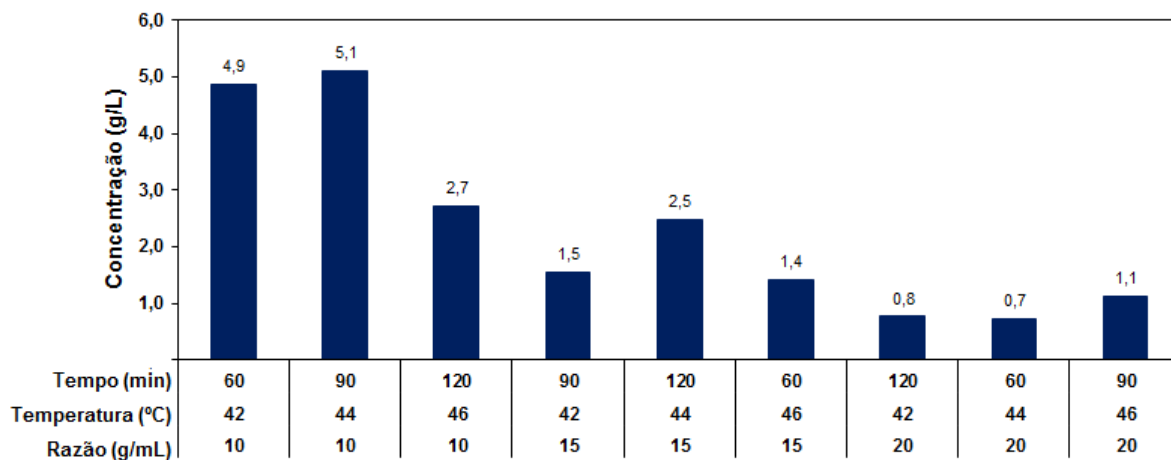


Fonte: A autora.

A suspensão de celulose nanocrystalina deve apresentar uma distribuição de tamanho de partículas monomodal, com tamanho médio na faixa de 100 a 600 nm. Sendo assim, considerando-se estes aspectos, as condições (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.) e (1:20 g/mL; 44 °C; 60 min.) apresentaram características adequadas.

A Figura 5.7 apresenta os resultados individuais de concentração de celulose nanocrystalina nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

Figura 5.7 – Resultados individuais de concentração de celulose nanocristalina nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.



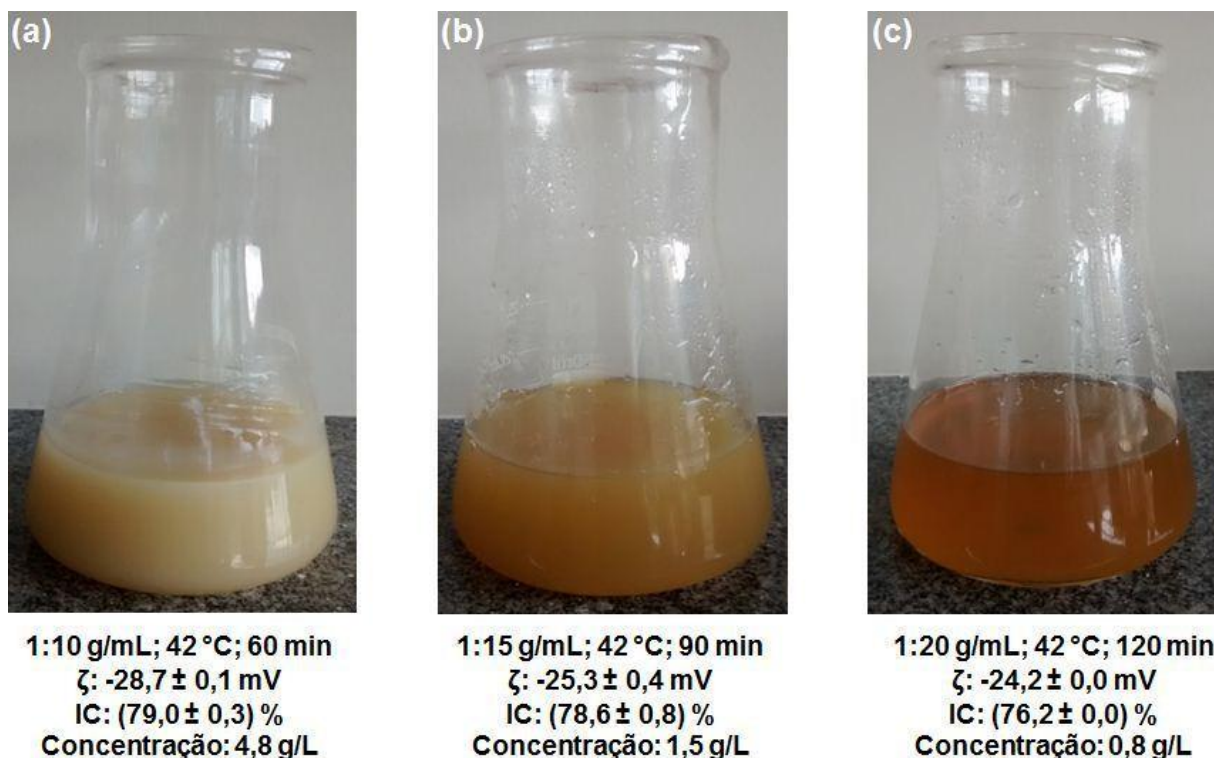
Fonte: A autora.

A análise estatística não foi conduzida para o resultado de concentração porque foram realizadas medidas individuais. No entanto, através da Figura 5.7, observou-se que houve uma nítida influência da razão fibra/ácido.

A redução deste parâmetro resultou em um aumento da concentração de celulose nanocristalina, sendo que o resultado mais promissor foi obtido para a razão 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos.

A Figura 5.8 mostra os diferentes aspectos visuais que foram verificados para as suspensões de celulose nanocristalina ao final do procedimento de hidrólise, considerando-se os testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

Figura 5.8 – Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina ao final do processo de hidrólise ácida nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante.

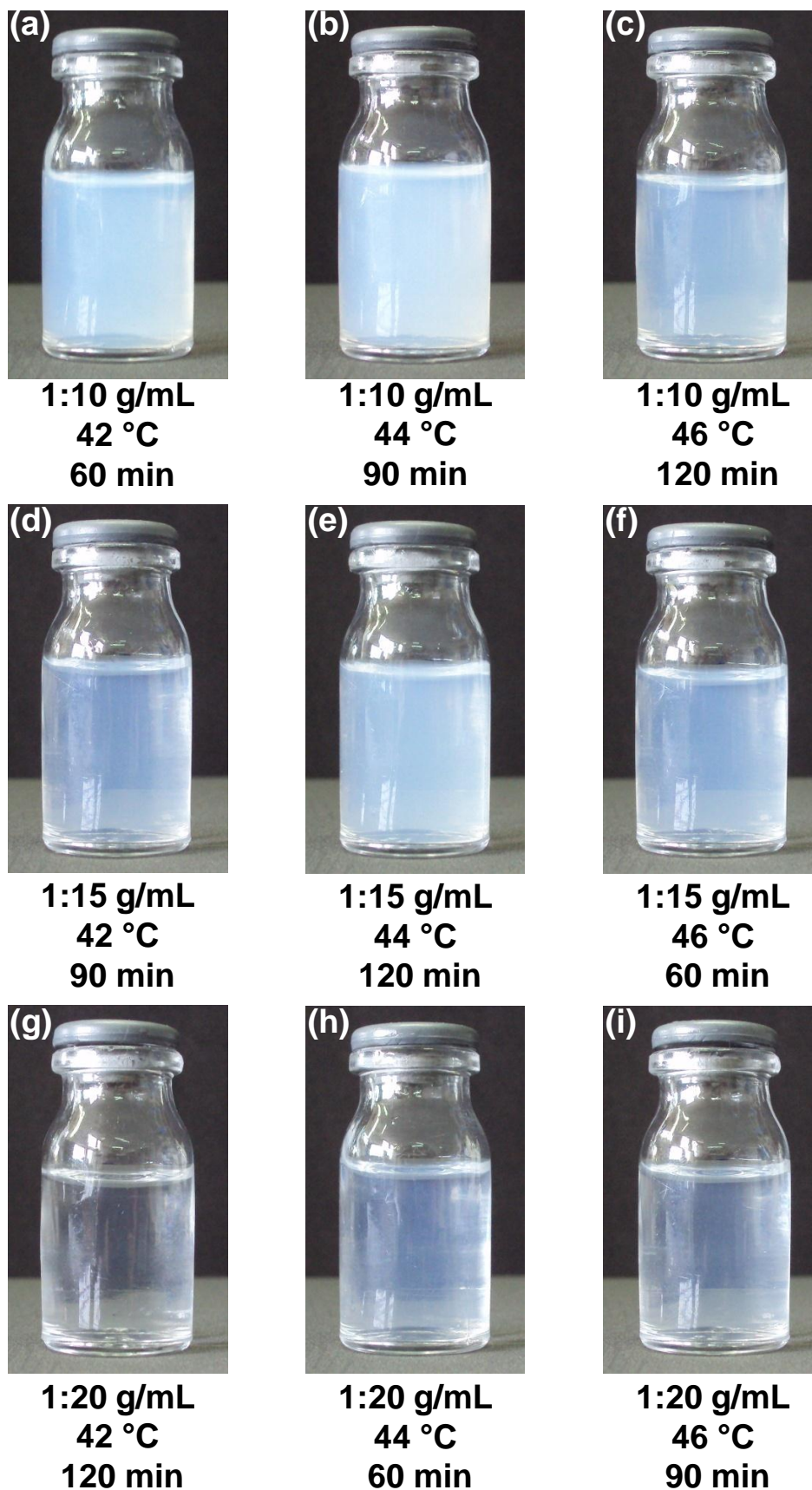


Fonte: A autora.

A coloração branco-marfim da suspensão da Figura 5.8 (a) foi relacionada com as condições de hidrólise mais adequadas para a extração de celulose nanocristalina, tal como foi observado na Figura 5.1 (b). Além disso, verificou-se que o aumento dos parâmetros razão fibra/ácido e tempo de reação ocasionaram o escurecimento da suspensão, o que foi coerente com a redução do potencial zeta, do índice de cristalinidade e da concentração.

O aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina, após o procedimento final de diálise, é apresentado na Figura 5.9. Onde, a diferença nos níveis de concentração pode ser verificada de acordo com o grau de translucidez das suspensões.

Figura 5.9 – Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina após o procedimento de diálise.

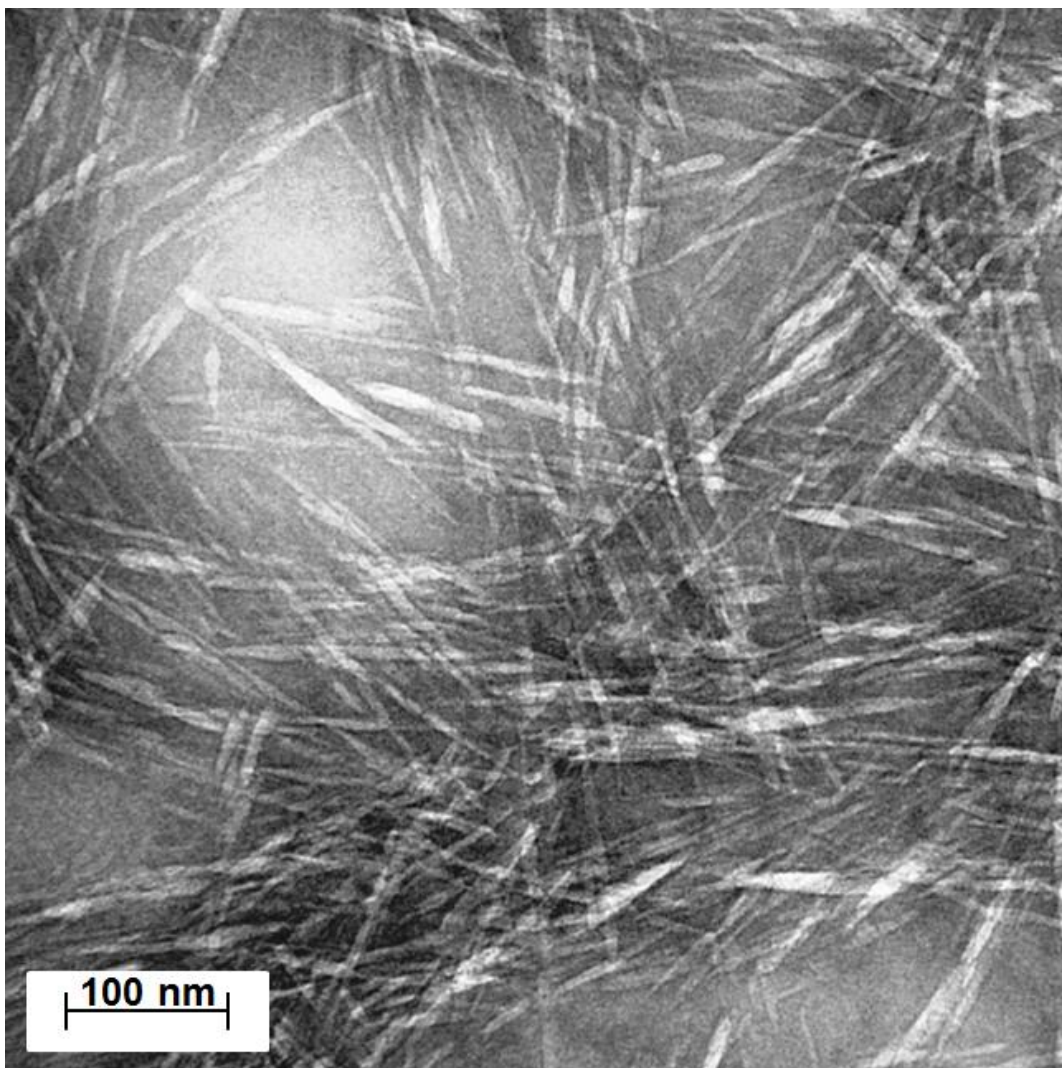


Fonte: A autora.

Os resultados obtidos nesta seção indicaram que a utilização da razão fibra/ácido de 1:10 g/mL proporcionou a obtenção dos melhores resultados. Além disso, ao se utilizar a razão de 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos obteve-se uma elevada concentração de celulose nanocristalina (5,1 g/L), potencial zeta de $(-26,1 \pm 1,1)$ mV e uma distribuição de tamanho de partículas monomodal com tamanho médio próximo a 100 nm, conforme mostra a Figura 5.6 (b). Desta forma, esta condição de hidrólise ácida foi a mais promissora.

A Figura 5.10, apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais extraídos na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).

Figura 5.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais extraídos na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).

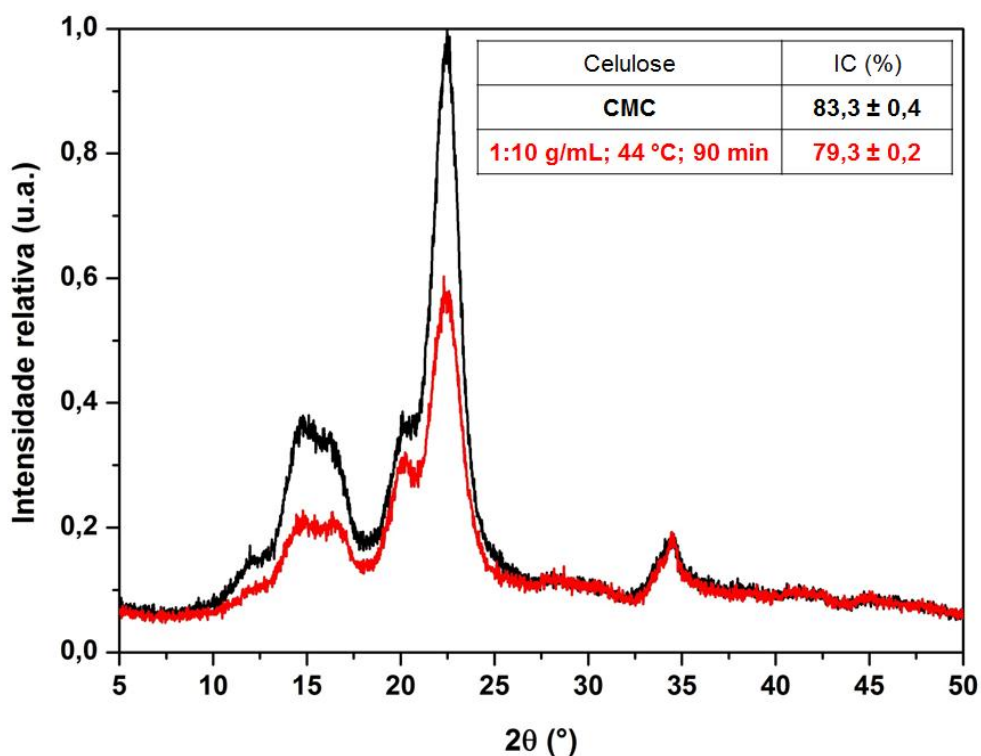


Fonte: A autora.

Através da microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar a típica morfologia acicular da celulose nanocristalina, com comprimento entre 100 e 250 nm e diâmetro inferior a 10 nm.

A Figura 5.11 apresenta o difratograma de raios X da celulose microcristalina e da celulose nanocristalina extraída na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).

Figura 5.11 – Difratograma de raios X da celulose microcristalina e da celulose nanocristalina extraída na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).



Fonte: A autora.

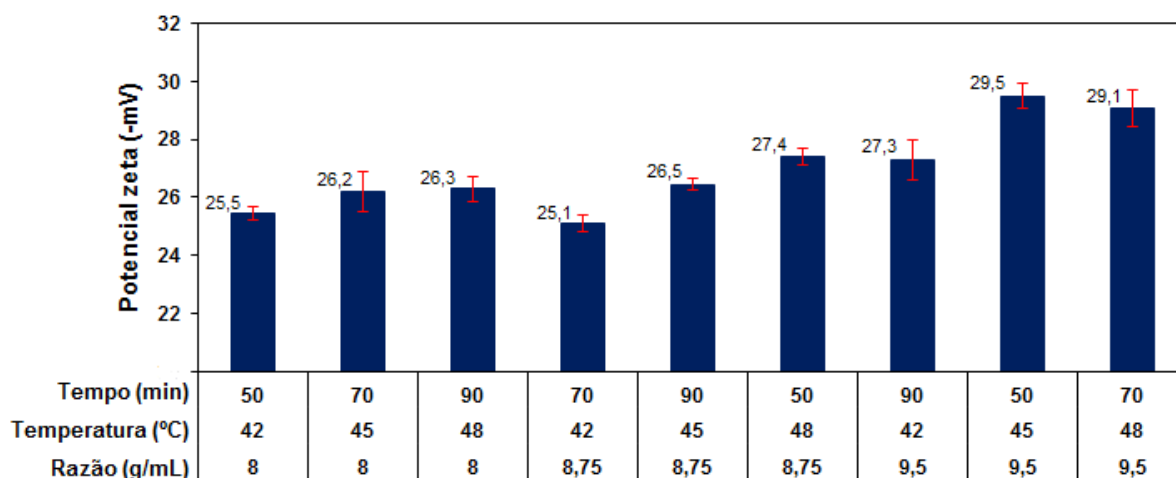
Verificou-se, uma redução da intensidade do pico principal de difração para a celulose nanocristalina, o que foi relacionado com a degradação parcial de regiões cristalinas de celulose. Apesar da predominância de celulose tipo I, a existência de um duplete na intensidade do pico principal de difração também indicou a existência de celulose tipo II. Esta última foi decorrente da própria celulose microcristalina utilizada como matéria-prima [17].

5.1.2.2. Resultados dos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante

Conforme os resultados da Figura 5.7, a redução da razão fibra/ácido possivelmente poderia proporcionar um aumento na concentração de celulose nanocristalina. Desta forma, optou-se por utilizar valores de razão fibra/ácido inferiores a 1:10 g/mL. Além disso, nos testes em que o volume da solução de ácido sulfúrico foi mantido constante, o comportamento do potencial zeta foi oposto ao reportado na literatura. Por isso, decidiu-se manter a massa de celulose microcristalina constante.

A Figura 5.12 mostra os resultados individuais de potencial zeta para os testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.

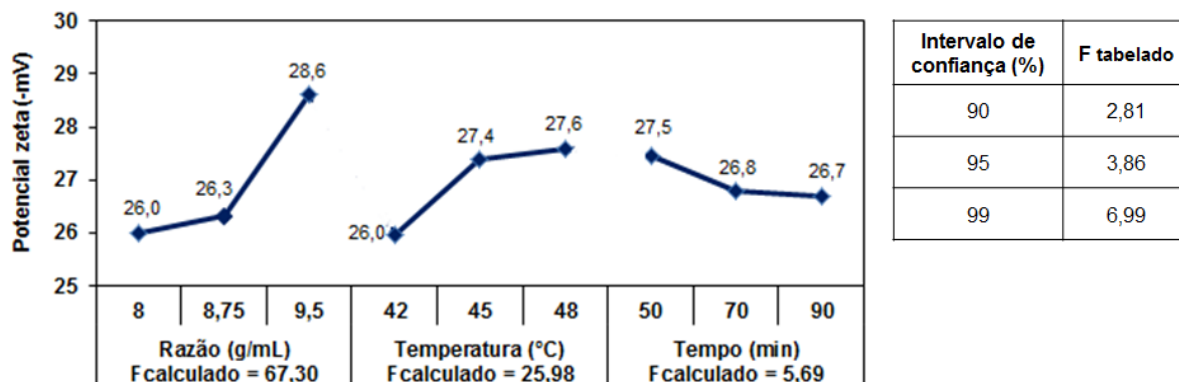
Figura 5.12 – Resultados individuais de potencial zeta nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.



Fonte: A autora.

Para todos os experimentos realizados uma suspensão coloidal estável foi obtida. A influência dos diferentes parâmetros no potencial zeta, considerando-se o gráfico de resposta média, é mostrada na Figura 5.13.

Figura 5.13 – Gráfico de resposta média para o potencial zeta nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.



Fonte: A autora.

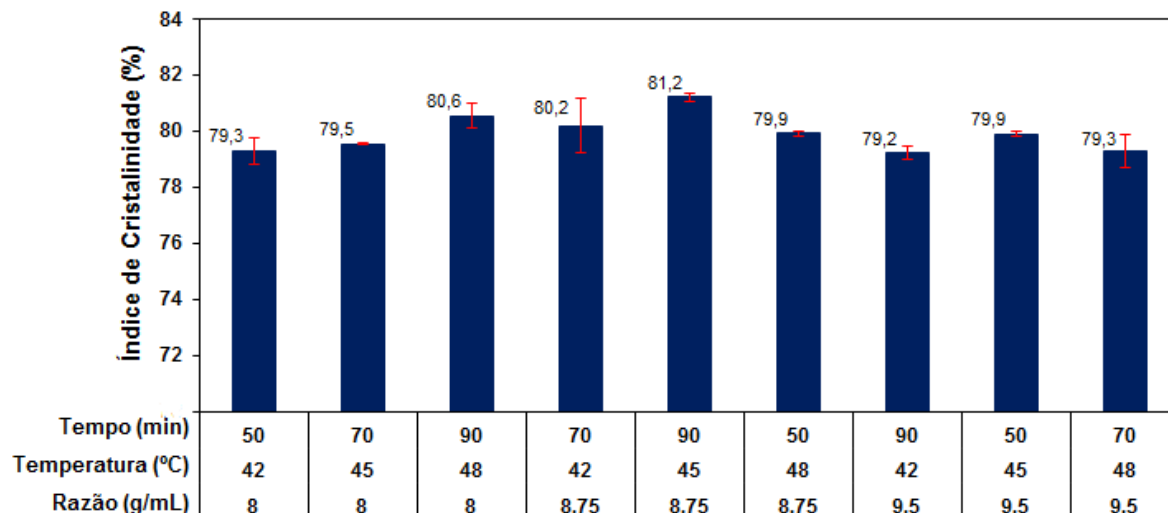
Pode-se afirmar com 95 % de confiança que, para os níveis de variação que foram testados, os três parâmetros estudados influenciaram significativamente o valor de potencial zeta. Também, verificou-se que o aumento da razão fibra/ácido e da temperatura (na média) causaram um acréscimo do potencial zeta. Contrariamente, o aumento do tempo de reação reduziu esta característica.

Quando a massa de celulose microcristalina foi constante, a influência do parâmetro razão fibra/ácido no potencial zeta foi similar aos resultados apresentados na literatura [79].

A condição mais adequada para a obtenção do maior valor de potencial zeta seria a seguinte: razão fibra/ácido de 1:9,5 g/mL, temperatura de 48 °C e tempo de reação de 50 minutos. A análise estatística foi coerente em comparação com os resultados experimentais, visto que o maior valor de potencial zeta foi para a condição (1:9,5 g/mL; 45 °C; 50 min.).

Os resultados individuais de índice de cristalinidade para os testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante são apresentados na Figura 5.14.

Figura 5.14 – Resultados individuais de índice de cristalinidade nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.

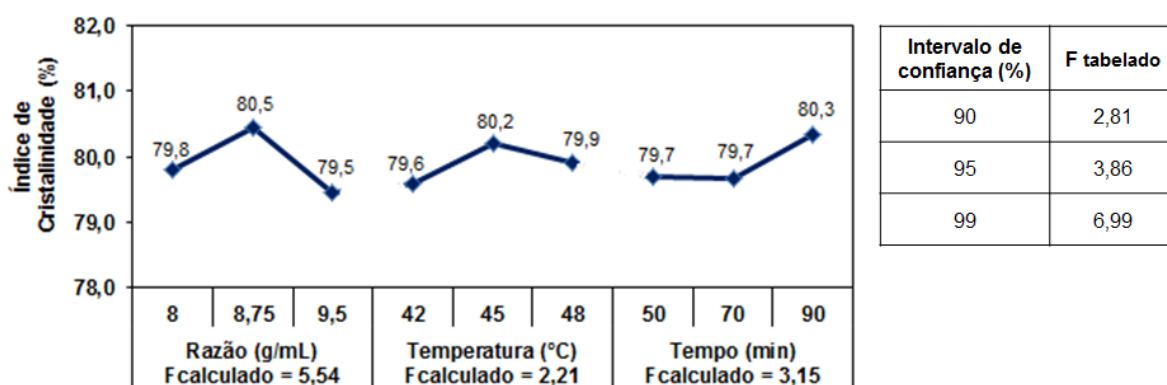


Fonte: A autora.

Os valores de índice de cristalinidade apresentaram pequenas variações. Além disso, todos os resultados obtidos foram inferiores ao da celulose microcristalina ($IC = 83,3 \pm 0,4 \%$), indicando uma degradação parcial de regiões cristalinas de celulose.

A influência dos diferentes parâmetros no índice de cristalinidade, considerando-se o gráfico de resposta média, é apresentada na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Gráfico de resposta média para o índice de cristalinidade nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.



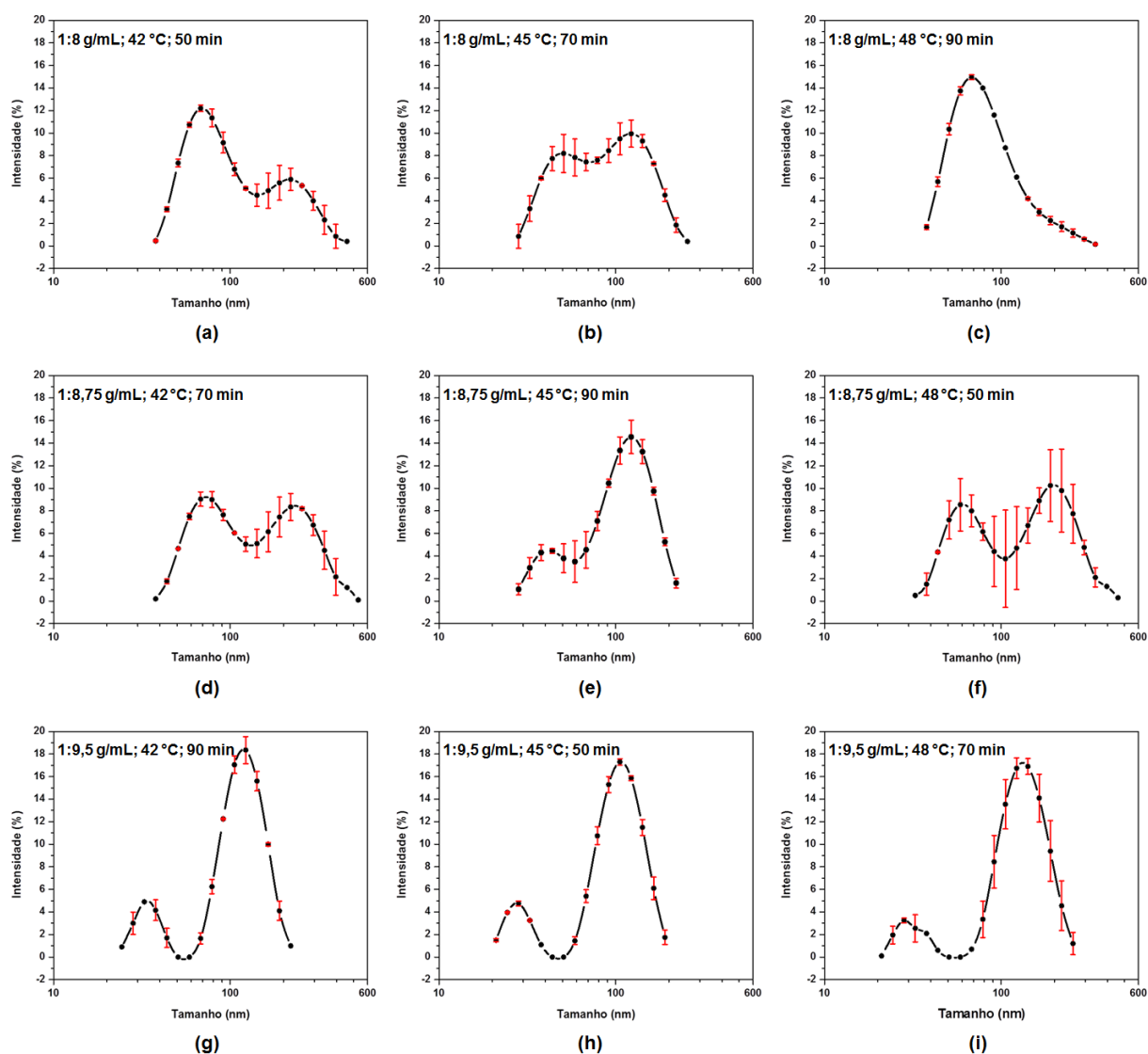
Fonte: A autora.

Pode-se afirmar com 95 % de confiança que, para os níveis de variação que foram testados, apenas o parâmetro razão fibra/ácido influenciou o índice de cristalinidade. Conforme a Figura 5.15, para se obter um elevado valor de IC deve-se utilizar uma razão de 1:8,75 g/mL. Nos testes que foram realizados, um IC de

(81,2 ± 0,2) % foi obtido ao se utilizar esta razão em combinação com uma temperatura de 45 °C e tempo de reação de 90 minutos.

A Figura 5.16 exibe a distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocrystalina nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.

Figura 5.16 – Distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocrystalina nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.

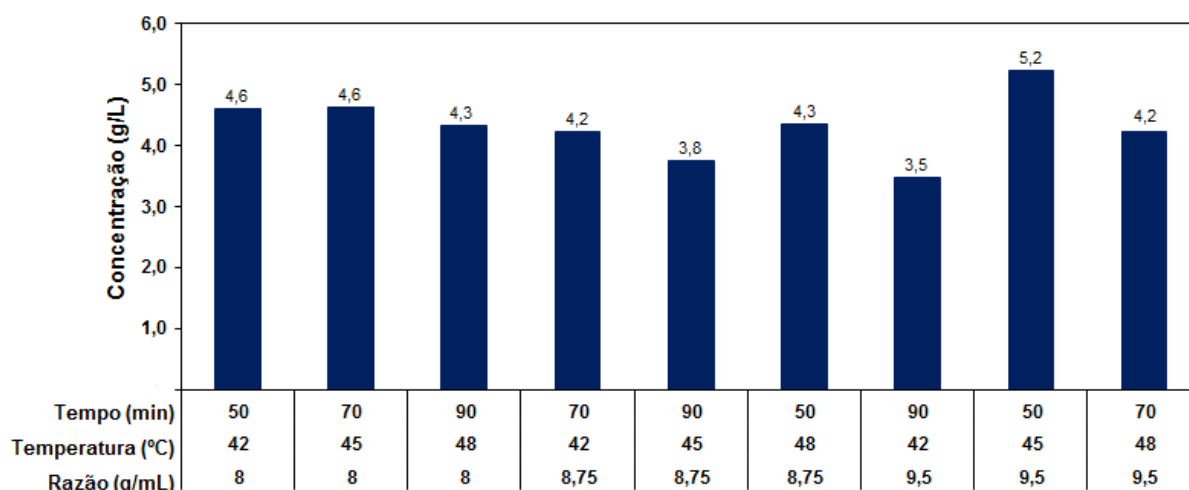


Fonte: A autora.

Apenas a suspensão de celulose nanocrystalina extraída na condição (1:8 g/mL; 48 °C; 90 min.) apresentou uma distribuição de tamanho de partículas monomodal e com tamanho médio na faixa de 100 a 600 nm.

A Figura 5.17 mostra os resultados individuais de concentração de celulose nanocristalina para os testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.

Figura 5.17 – Resultados individuais de concentração de celulose nanocristalina nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina foi mantida constante.



Fonte: A autora.

Observou-se que a maioria dos resultados de concentração de celulose nanocristalina ficaram na faixa de 3,5 a 4,6 g/L. Contudo, ao se utilizar a razão fibra/ácido de 1:9,5 g/mL em combinação com a temperatura de 45 °C e tempo de reação de 50 minutos foi possível atingir uma concentração de 5,2 g/L.

Adicionalmente, em contraste com a expectativa inicial do planejamento que foi elaborado, a redução da razão fibra/ácido não ocasionou um aumento na concentração de celulose nanocristalina.

5.1.3. Análise geral dos resultados obtidos nos testes que avaliaram o processo de hidrólise ácida

Os resultados da análise dos parâmetros concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação mostraram que no processo de extração de celulose nanocristalina existe um intervalo bastante estreito da concentração de ácido sulfúrico, na faixa de 58 a 64 % (m/m), em que o isolamento de nanocristais de celulose foi possível.

A Tabela 5.2 apresenta um resumo da influência dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação no processo de hidrólise ácida, considerando-se os comportamentos observados nos testes que foram realizados.

Tabela 5.2 – Influência dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida.

Condição	Parâmetro		Potencial zeta	Índice de Cristalinidade
Volume da solução de ácido sulfúrico constante	Razão fibra/ácido	↑	↓	↓
	Temperatura		●	●
	Tempo		●	●
Massa de celulose microcristalina constante	Razão fibra/ácido	↑	↑	^ 1:8,75 g/mL
	Temperatura		↑	●
	Tempo		↓	●

Fonte: A autora.

Nota: acréscimo (↑); redução (↓); não houve influência (●); ponto ótimo (^).

Quando o volume da solução de ácido sulfúrico foi constante, o potencial zeta e o índice de cristalinidade foram influenciados somente pela razão fibra/ácido. O aumento desta última ocasionou uma redução nos valores de potencial zeta e índice de cristalinidade.

Nos testes em que a massa inicial de celulose microcristalina permaneceu constante, o índice de cristalinidade foi influenciado apenas pela razão fibra/ácido e, neste caso, foi possível atingir um ponto ótimo para a razão 1:8,75 g/mL. O valor do potencial zeta foi influenciado positivamente pelos parâmetros razão e temperatura. Contudo, o aumento do tempo de reação causou a redução do potencial zeta.

Diante do exposto, o parâmetro razão fibra/ácido destacou-se por ter influenciado significativamente o potencial zeta e o índice de cristalinidade.

Além disso, através da análise dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação no processo de hidrólise com ácido sulfúrico, utilizando-se a metodologia de Taguchi, foram determinadas três condições promissoras para a obtenção de suspensão de celulose nanocristalina com máximo rendimento (razão percentual entre a massa de celulose nanocristalina e a massa inicial de celulose microcristalina) ou com elevado índice de cristalinidade ou com superior valor de potencial zeta, como mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Características das suspensões de celulose nanocristalina mais promissoras.

Condição	ζ (-mV)	IC (%)	M_i (g)	C (g/L)	R (%)
1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.	26,1 ± 1,1	79,3 ± 0,2	20	5,1	25,5
1:9,5 g/mL; 45 °C; 50 min.	29,5 ± 0,4	79,9 ± 0,1	25	5,2	20,9
1:8,75; 45 °C; 90 min.	26,5 ± 0,2	81,2 ± 0,2	25	3,8	15,2

Fonte: A autora.

Nota: potencial zeta (ζ); massa inicial de celulose microcristalina (M_i); concentração de celulose nanocristalina (C) e rendimento (R).

Ao se utilizar a razão fibra/ácido de 1:10 g/mL a suspensão de celulose nanocristalina apresentou o máximo rendimento (25,5 %). Entretanto, quando a preocupação é um elevado valor de índice de cristalinidade (81,2 %), pode-se empregar a razão fibra/ácido de 1:8,75 g/mL. Adicionalmente, a razão fibra/ácido de 1:9,5 g/mL permitiu a obtenção de suspensão de celulose nanocristalina com elevado valor de potencial zeta ($-29,5 \pm 0,4$) mV.

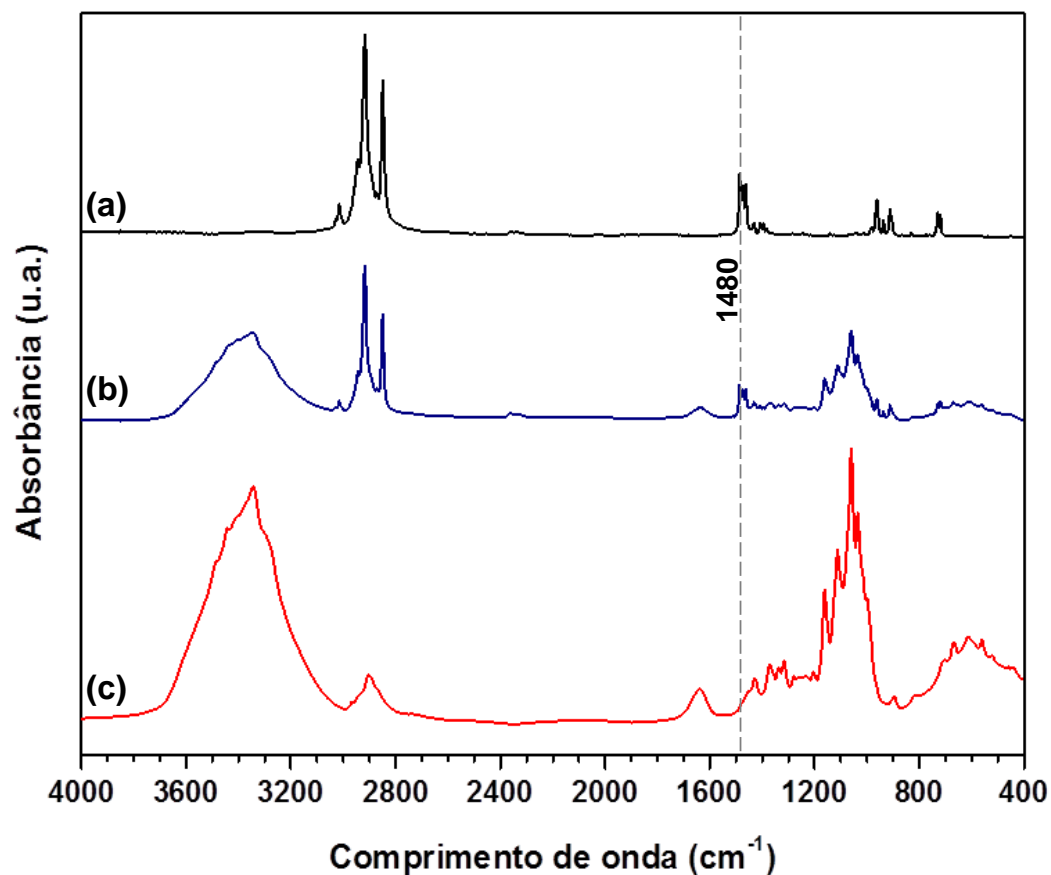
5.2. Modificação da suspensão de celulose nanocristalina com o surfactante catiônico e produção de micropartículas por *spray-drying*

De acordo com os resultados dos testes de avaliação dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida, verificou-se que a condição: concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos permitiu a obtenção do máximo rendimento (25,5 %). Desta forma, esta foi adotada para a produção de uma suspensão que foi modificada com o surfactante CTAB e, posteriormente, submetida ao processo de secagem por atomização (*spray-drying*) para a produção de micropartículas.

A adição de CTAB na suspensão de celulose nanocristalina alterou o valor do potencial zeta de ($-26,1 \pm 1,1$) mV para ($+6,9 \pm 0,9$) mV, indicando que os nanocristais de celulose adsorveram o surfactante.

A análise de FTIR das micropartículas SD – CMC_{CTAB} é apresentada na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Espectro de FTIR para o surfactante CTAB (a) e para as micropartículas SD – CMC_{CTAB} (b) e SD – CMC (c).

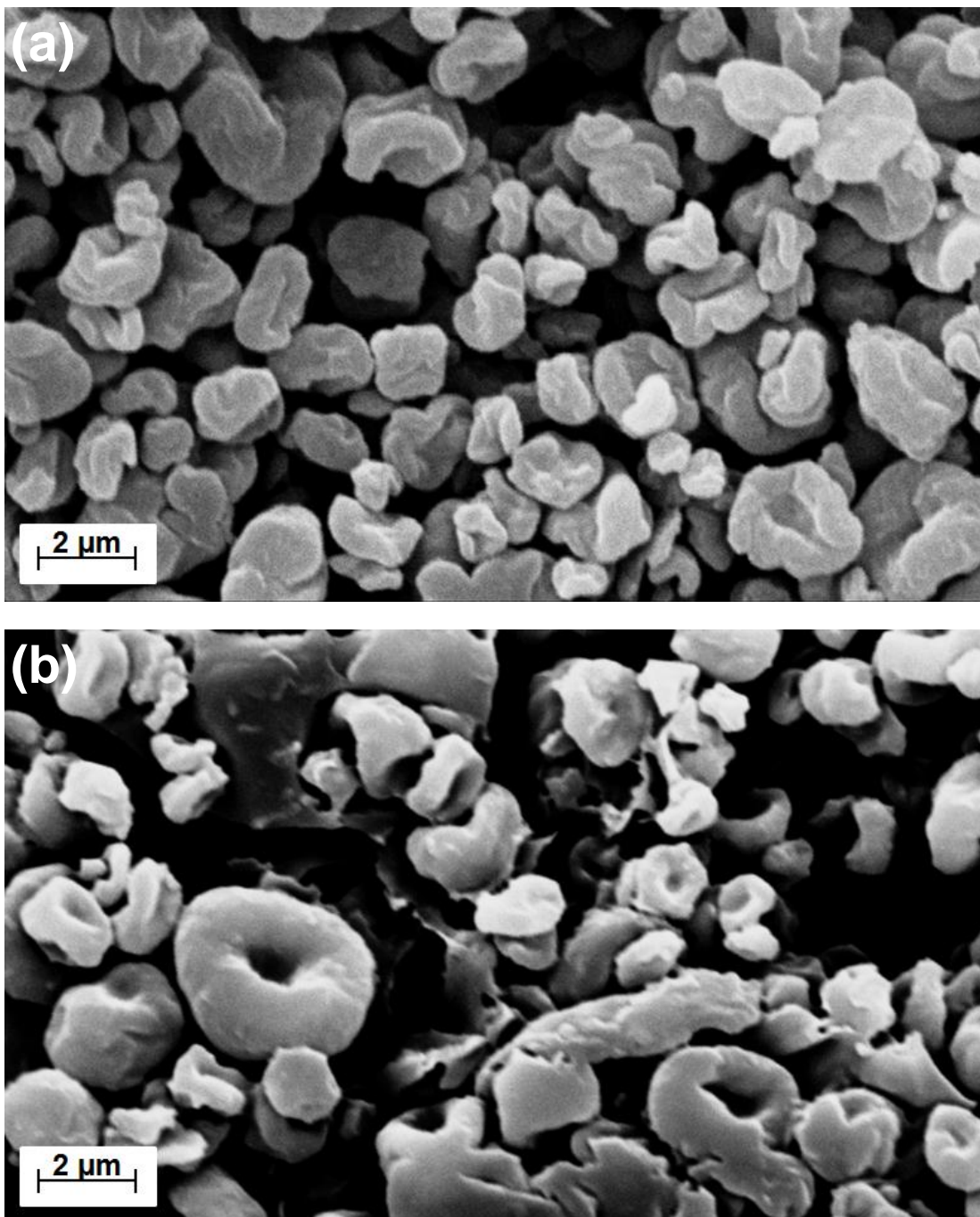


Fonte: A autora.

O pico em aproximadamente 1480 cm⁻¹ é atribuído ao grupo trimetil de amônio quaternário presente na estrutura do surfactante [92]. A sua presença comprovou que os nanocristais de celulose foram modificados pelo CTAB. Também, verificou-se que o espectro das micropartículas SD – CMC_{CTAB} foi intermediário aos espectros das micropartículas SD – CMC e do surfactante CTAB.

A Figura 5.19 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura das micropartículas SD – CMC_{CTAB} e SD – CMC.

Figura 5.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das micropartículas SD – CMC (a) e SD – CMC_{CTAB} (b) obtidas a partir da secagem por atomização.

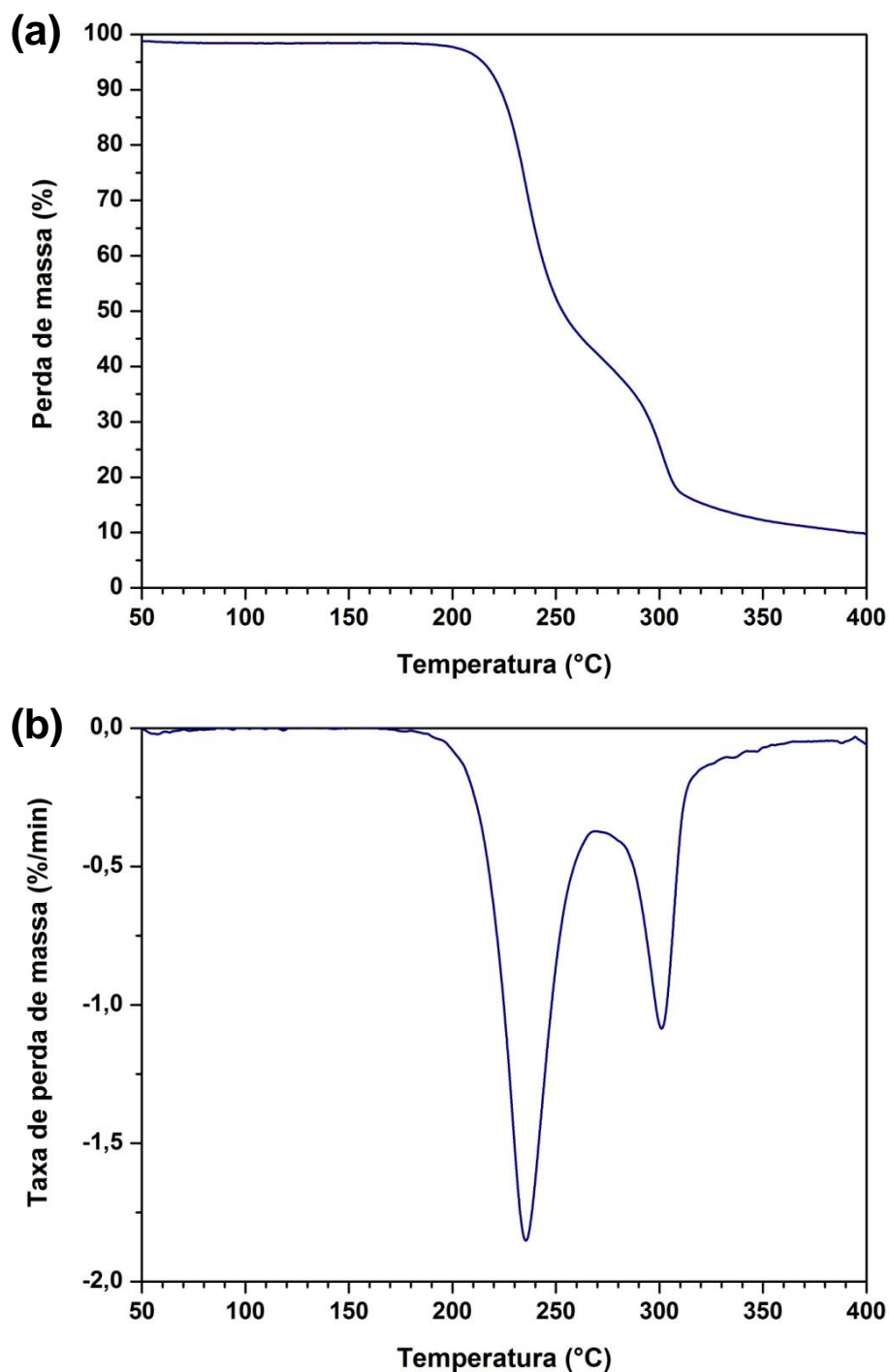


Fonte: A autora.

Verificou-se que as micropartículas SD – CMC_{CTAB} e SD – CMC apresentaram uma morfologia aproximadamente esférica e com tamanho médio de partícula de até 5 micrômetros. Adicionalmente, as micropartículas modificadas com o surfactante CTAB apresentaram uma pequena alteração na rugosidade superficial.

A estabilidade térmica das micropartículas SD – CMC_{CTAB} foi determinada pelo ensaio de análise termogravimétrica, conforme mostra a Figura 5.20.

Figura 5.20 – Perda de massa (a) e taxa de perda de massa (b) para as micropartículas SD – CMC_{CTAB}.



Fonte: A autora.

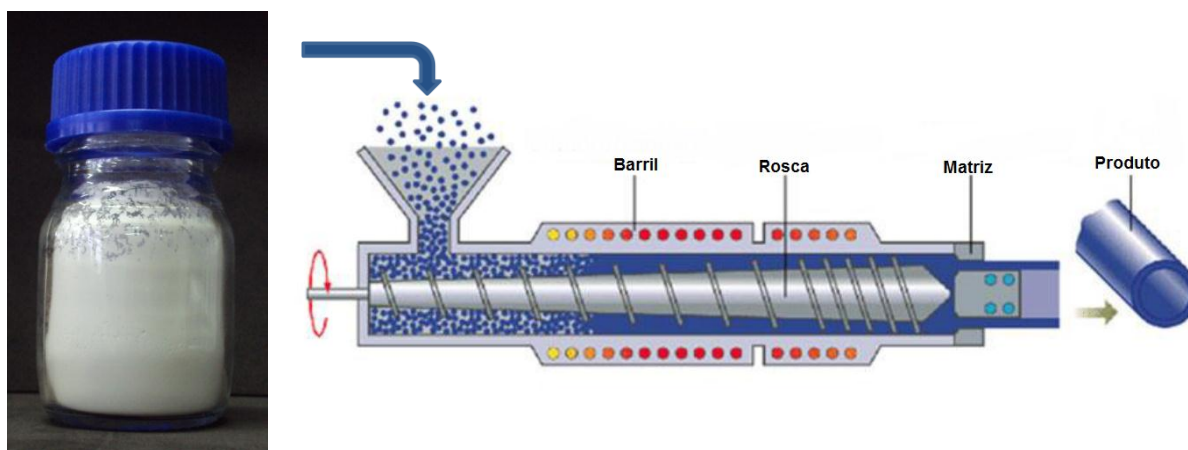
Verificou-se um primeiro evento na faixa de 190 a 260 °C, com máxima taxa de perda de massa a 235 °C, o qual correspondeu a decomposição de celulose altamente sulfatada. O segundo evento foi em temperatura superior (entre 270 e 320 °C), com máxima taxa de perda de massa a 300 °C, relacionando-se com a decomposição de celulose não sulfatada. Adicionalmente, o comportamento

observado na análise de termogravimetria foi semelhante ao apresentado no trabalho de Roman e Winter [79].

A temperatura de início de degradação térmica da nanocelulose modificada com o CTAB foi de aproximadamente 190 °C, superior ao valor de 155 °C para a celulose nanocristalina sem modificação [104].

As micropartículas de celulose obtidas por *spray-drying* podem ser utilizadas, por exemplo, no processamento por extrusão de compósitos de matriz polimérica termoplástica, como demonstrado na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Aspecto visual das micropartículas de celulose obtidas por *spray-drying* e o esquema de uma extrusora.



Fonte: A autora.

A extrusão é o processo mais adequado para a produção de compósitos em escala industrial [86]. Por isso, destaca-se a importância da realização de estudos para avaliar a incorporação das micropartículas de celulose durante o processamento por extrusão.

5.3. Extração de celulose nanocristalina a partir da madeira de pinus e do sabugo de milho

Os resíduos lignocelulósicos provenientes da madeira de pinus e do sabugo de milho foram selecionados para a extração de celulose nanocristalina. A fibra branqueada foi submetida ao processo de hidrólise ácida utilizando-se as condições mais promissoras que foram definidas na Tabela 5.3.

5.3.1. Isolamento de celulose

O aspecto visual da fibra de madeira de pinus após os tratamentos de polpação acetosolv e de branqueamento com peróxido de hidrogênio é apresentado na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Aspecto visual das fibras MP (a), MPA (b) e MPB (c).



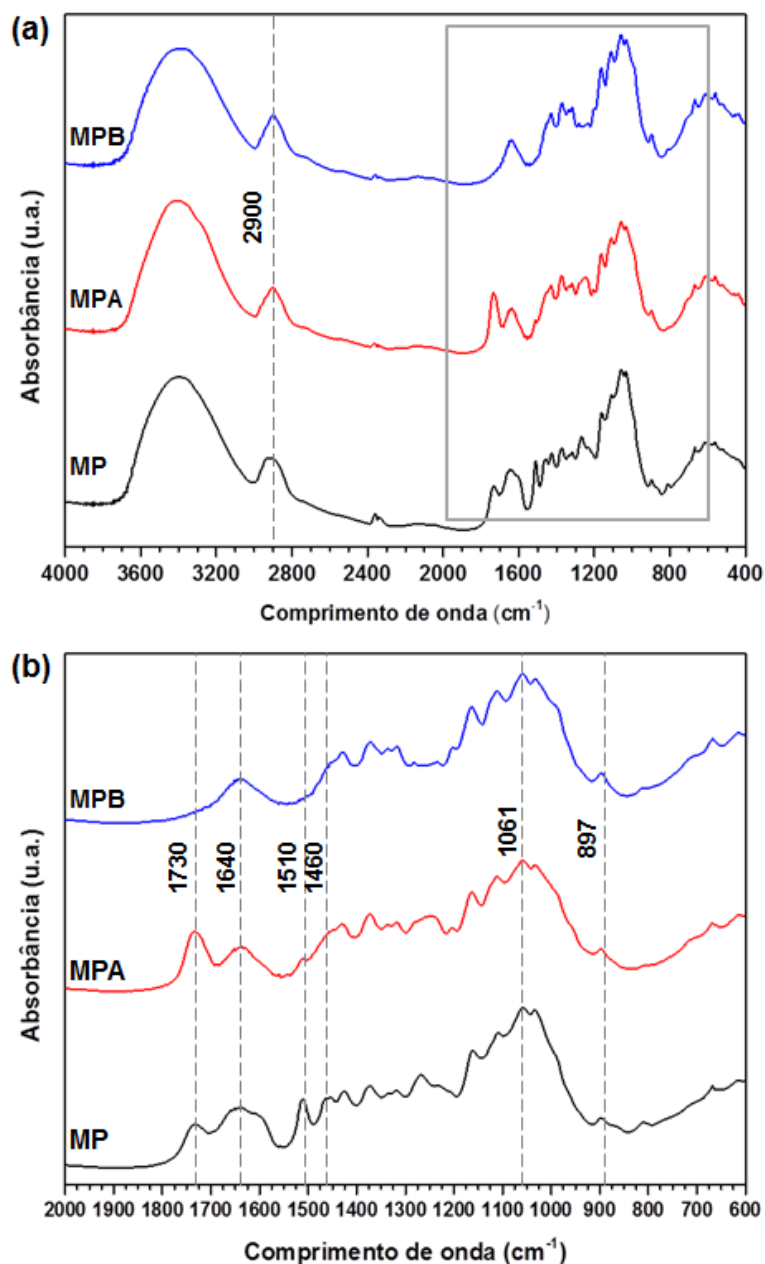
Fonte: A autora.

Verificou-se que os tratamentos aplicados modificaram a alvura da fibra de madeira de pinus. De acordo com a Figura 5.22 (b), a fibra MPA apresentou uma tonalidade marrom, devido a presença de lignina remanescente. A fibra MPB, conforme mostra a Figura 5.22 (c), apresentou uma cor amarelada, indicativa da remoção parcial dos componentes não celulósicos durante o procedimento de branqueamento. O tratamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino proporciona um efeito de oxidação da fibra [17], o que contribuiu para a tonalidade amarela.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio permitiu avaliar as modificações introduzidas pelos diferentes tratamentos na estrutura química das fibras lignocelulósicas MP, MPA e MPB.

Os espectros de FTIR (Figura 5.23) das fibras lignocelulósicas MP, MPA e MPB apresentaram duas regiões de absorção. A primeira, para baixos comprimentos de onda (entre 700 e 1800 cm^{-1}), e a segunda, para maiores comprimentos (entre 2700 a 3500 cm^{-1}) [16, 17]. Além disso, todas as fibras exibiram o pico de absorção entre 3175-3490 cm^{-1} , correspondente ao estiramento O-H das ligações de hidrogênio intramolecular para a celulose tipo I e, também, a vibração de estiramento C-H por volta de 2900 cm^{-1} [6, 16, 20, 21].

Figura 5.23 – Espectro de FTIR das fibras MP, MPA e MPB na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (a) e ampliação da região compreendida entre 2000 e 600 cm^{-1} (b).



Fonte: A autora.

O pico em 1730 cm^{-1} para MP foi referente tanto aos grupos éster acetil e urônico da hemicelulose ou a ligações éster de grupos carboxílicos dos ácidos ferúlico e p-cumarílico da lignina e/ou hemicelulose [4, 6, 20, 25, 72]. O espectro da MPA apresentou uma maior absorção em 1730 cm^{-1} . Conforme Rosa et al. [16], a presença deste pico foi decorrente da acetilação parcial da celulose. Adicionalmente, Benar [40] também observou o mesmo comportamento no espectro do bagaço de cana de açúcar e da madeira de eucalipto após a polpação acetosolv. No espectro

da MPB, este pico praticamente desapareceu, indicando que os componentes acetilados foram removidos durante o branqueamento.

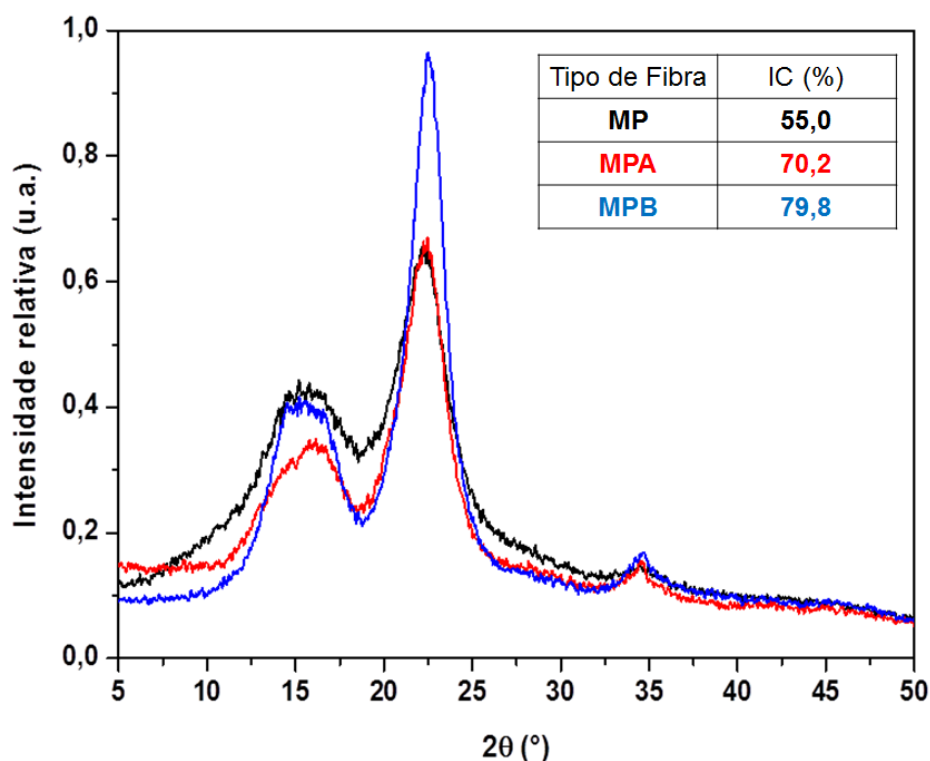
Em todos os espectros foi possível observar um pico em 1640 cm^{-1} , o qual é associado ao estiramento H-O-H da água absorvida [4, 6, 16, 21, 25].

Os picos em 1510 e 1460 cm^{-1} representam a vibração do anel aromático e a deformação C-H da lignina, respectivamente. Nos espectros da MPA e MPB, a intensidade destes picos foi reduzida, indicando a remoção parcial de lignina decorrente dos tratamentos de polpação acetosolv e branqueamento.

Finalmente, em todos os espectros foram observados os picos de 1061 e 897 cm^{-1} , os quais são associados com o estiramento C-O e deformação C₁-H da celulose [6, 25].

O difratograma de raios X para MP, MPA e MPB (Figura 5.24) apresentou um padrão de difração característico da estrutura cristalina de celulose tipo I, por causa da presença dos picos próximos a $16,5$; $22,5$ e $34,6^\circ$ [20, 59].

Figura 5.24 – Difratograma de raios X das fibras MP, MPA e MPB.



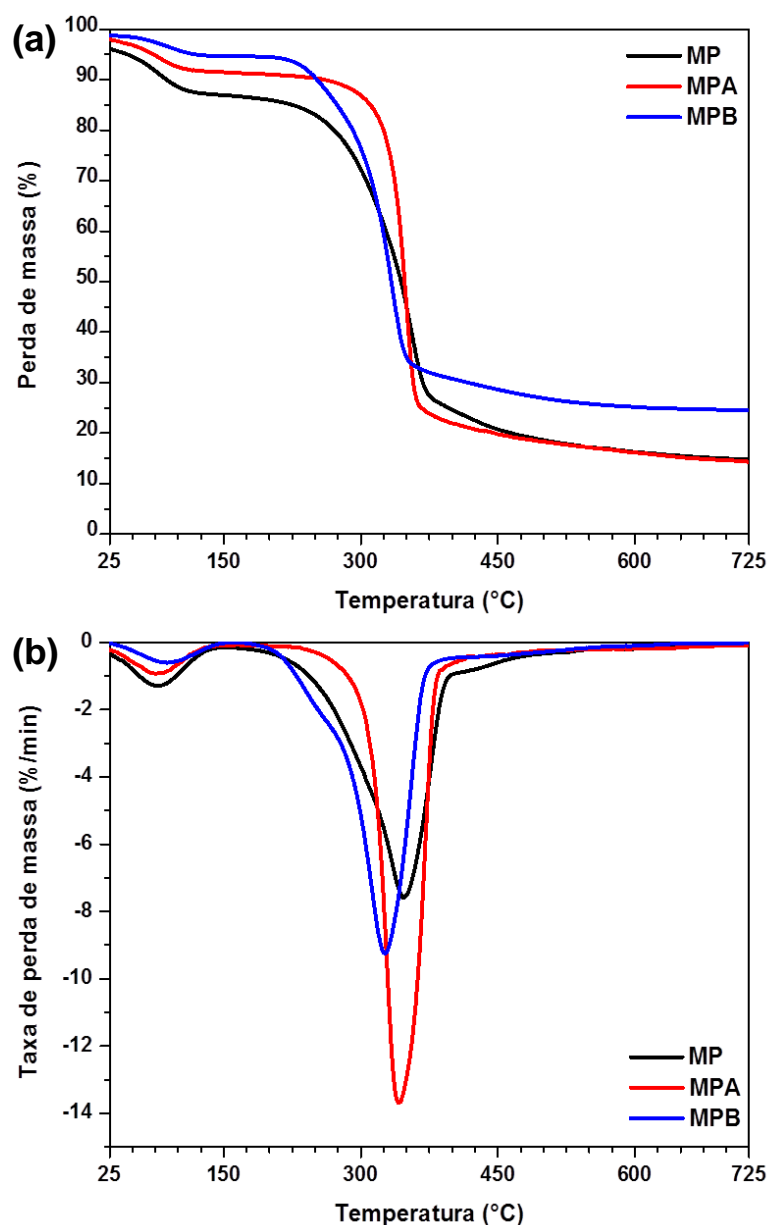
Fonte: A autora.

O aumento do índice de cristalinidade foi um indicativo da remoção parcial dos componentes não celulósicos (hemicelulose e lignina). No trabalho de Chen et al. [6], o tratamento de purificação do pó de madeira com clorito de sódio acidificado

e hidróxido de potássio resultou em um aumento do IC de 52,7 para 69,3 %. Já no trabalho de Li et al. [25], o tratamento para a remoção de lignina e hemicelulose da madeira de amoreira utilizou os reagentes NaOH, sulfito de sódio e clorito de sódio acidificado. Neste caso, o IC obtido foi de 63,7 %. Diante do exposto, os procedimentos utilizados no presente trabalho foram satisfatórios para o isolamento de celulose com elevada cristalinidade.

As alterações na estabilidade térmica da fibra, em decorrência dos tratamentos de polpação acetosolv e branqueamento com peróxido de hidrogênio, foram determinadas pelo ensaio de análise termogravimétrica (Figura 5.25).

Figura 5.25 – Perda de massa (a) e taxa de perda de massa (b) para MP, MPA e MPB.



Fonte: A autora.

Para todas as fibras foi observada uma pequena perda de massa, entre 25 e 140 °C, ocasionada pela evaporação de água [2, 16]. Na análise térmica em atmosfera inerte, a hemicelulose e a lignina sofrem degradação a partir de aproximadamente 200 °C. A hemicelulose é pirolisada completamente até 315 °C e a lignina apresenta uma ampla faixa de degradação, a qual pode se estender até a temperatura de 700 °C. Para a celulose, a sua decomposição ocorre entre 315 e 400 °C [17]. Sendo assim, devido a presença de hemicelulose e lignina, o perfil da taxa de perda de massa para a madeira de pinus (MP) apresentou um pequeno alargamento no lado esquerdo da curva do evento principal correspondente a pirólise da celulose [19, 25]. As temperaturas de início de degradação térmica e de máxima taxa de perda de massa para MP, MPA e MPB são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Temperatura de início ($T_{\text{início}}$) e de máxima taxa de perda de massa ($T_{\text{máx}}$) para as fibras lignocelulósicas MP, MPA e MPB.

Tipo de fibra	$T_{\text{início}}$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
MP	224	364
MPA	252	350
MPB	210	338

Fonte: A autora.

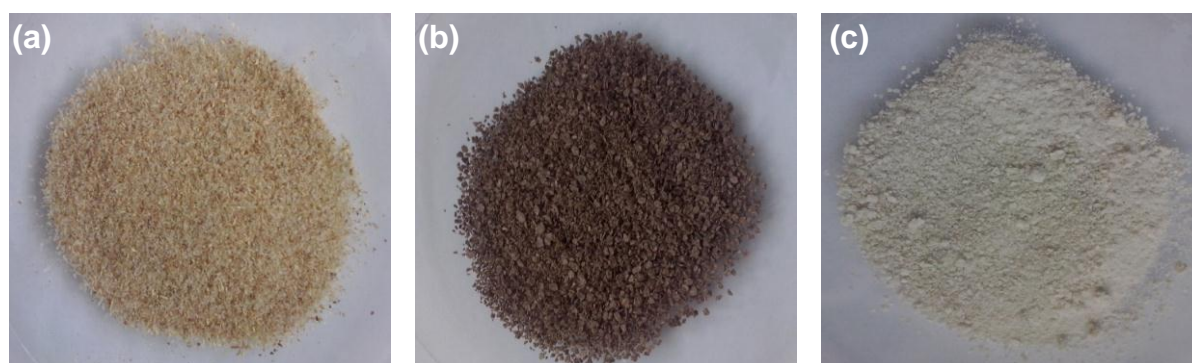
Observou-se que a fibra MPA apresentou uma temperatura de início de degradação térmica superior a de MP e MPB. No trabalho de Hu et al. [105] a acetilação da celulose bacteriana promoveu o aumento das temperaturas de início de degradação térmica e de máxima taxa de perda de massa, indicando que as fibras acetiladas apresentaram maior estabilidade térmica. Além disso, Zimmermann et al. [106] observou que as fibras de eucalipto tratadas com mistura de anidrido acético e ácido acético, apresentaram estabilidade térmica superior em relação as fibras não tratadas ou tratadas com outros reagentes (tratamento silano e glicidil metacrilato). Isto ocorreu porque a cadeia principal das fibras tratadas com anidrido acético tiveram uma polaridade inferior, devido ao oxigênio reduzido. Portanto, no presente trabalho, a maior temperatura de início de degradação para a fibra MPA pode ser relacionada com a acetilação da lignina. Adicionalmente, conforme a Figura 5.25 (b), o aumento da intensidade da taxa de perda de massa, foi resultante de uma sobreposição dos eventos de decomposição da celulose e da lignina acetilada.

A fibra MPB apresentou as menores temperaturas de início e de máxima taxa de perda de massa. Neste caso, é importante ressaltar que o branqueamento removeu os componentes que foram acetilados durante o procedimento de polpação acetosolv. Além disso, ainda foi possível observar um pequeno alargamento na curva da taxa de perda de massa para MPB a temperatura de 275 °C, demonstrando a remoção parcial dos componentes hemicelulose e lignina [19].

A perda de massa foi de 85,0 % para a madeira de pinus e de 75,0 % para a madeira de pinus branqueada. Sendo assim, a menor perda de massa para MPB pode ser relacionada com o seu superior índice de cristalinidade (79,8 %).

A Figura 5.26 mostra o aspecto visual das fibras do sabugo de milho após os tratamentos de polpação acetosolv e de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

Figura 5.26 – Aspecto visual das fibras SM (a), SMA (b) e SMB (c).

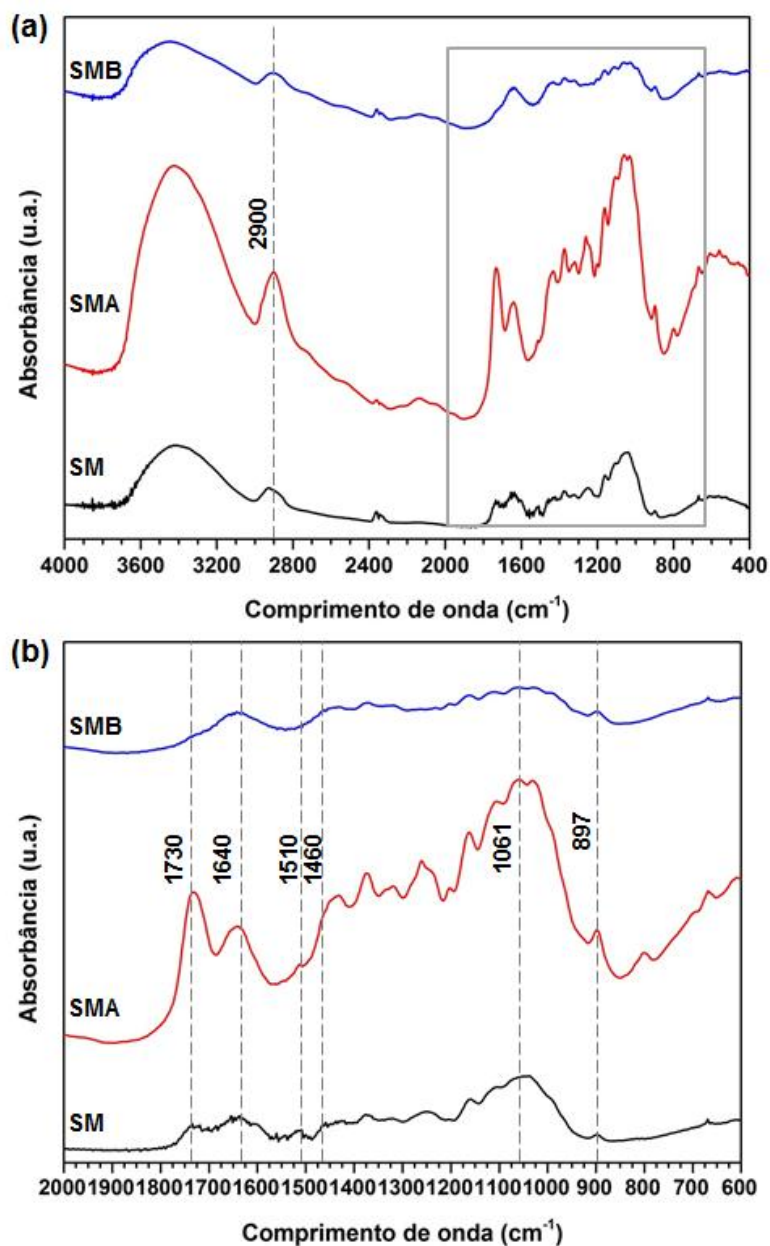


Fonte: A autora.

O sabugo de milho possui um teor de lignina inferior em comparação com a madeira de pinus, ($16,5 \pm 2,0$) %-p de lignina para o sabugo de milho [2] e ($21,5 \pm 1,2$) %-p para a madeira de pinus [107]. Desta forma, como o procedimento de polpação e branqueamento foi similar para as duas matérias-primas consideradas, a alvura obtida para o sabugo de milho branqueado (SMB) foi visualmente superior em comparação com a madeira de pinus branqueada (MPB).

Na análise de FTIR (Figura 5.27) para SM, SMA e SMB as modificações estruturais foram similares ao observado para a madeira de pinus e, portanto, estes resultados não foram discutidos.

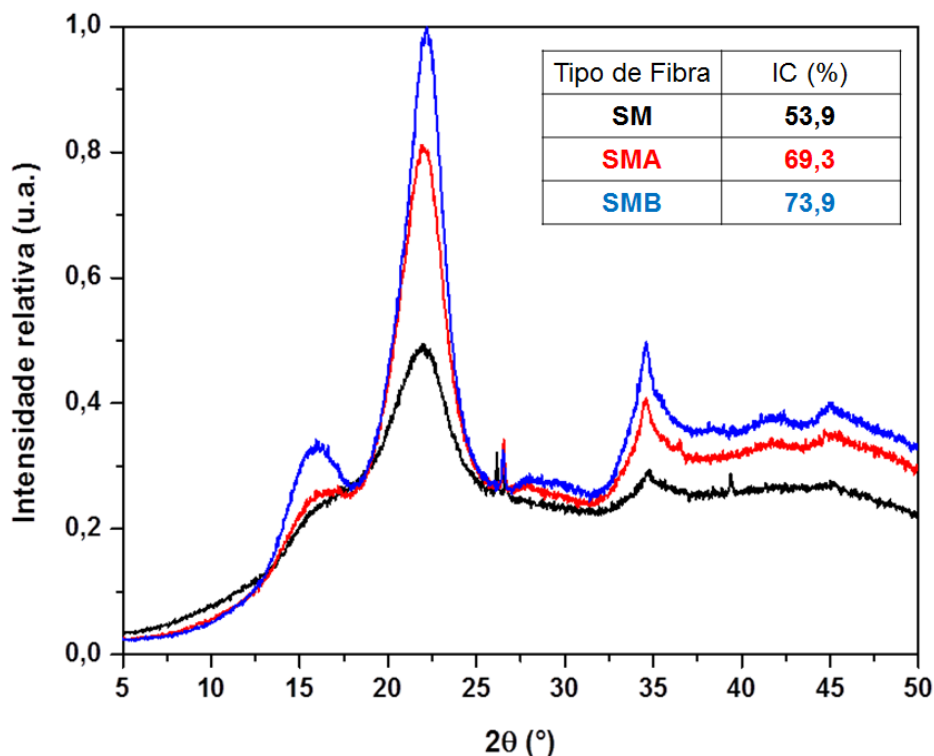
Figura 5.27 – Espectro de FTIR das fibras SM, SMA e SMB na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (a) e ampliação da região compreendida entre 2000 e 600 cm^{-1} (b).



Fonte: A autora.

A Figura 5.28 apresenta o difratograma de raios X das fibras SM, SMA e SMB.

Figura 5.28 – Difratoograma de raios X das fibras SM, SMA e SMB.



Fonte: A autora.

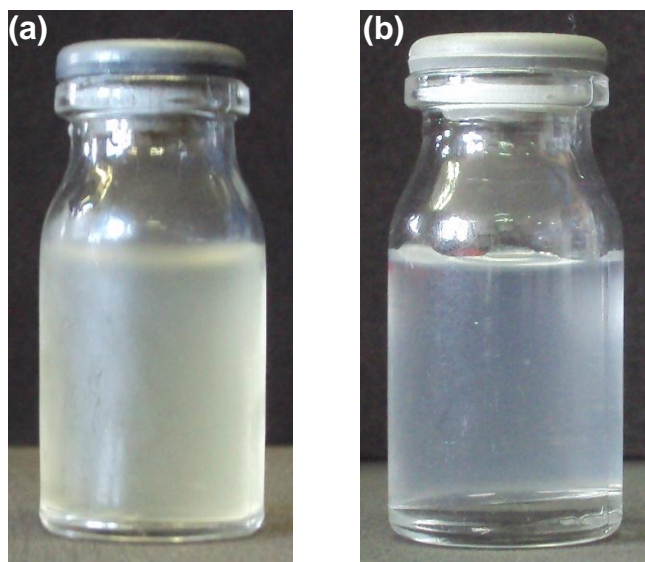
O padrão de difração foi característico da estrutura cristalina de celulose tipo I e o índice de cristalinidade de 73,9 % para o sabugo de milho branqueado (SMB) foi similar ao valor de 73,3 % obtido por Silvério et al. [2]. Onde, o sabugo de milho foi submetido ao pré-tratamento com hidróxido de sódio e clorito de sódio. Desta forma, a adoção de um procedimento totalmente livre de cloro proporcionou a obtenção de um resultado similar, com a vantagem de ser ambientalmente amigável.

5.3.2. Extração de celulose nanocristalina

Para a extração de celulose nanocristalina a partir das fibras branqueadas da madeira de pinus e do sabugo de milho, foi selecionada a condição de concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos. A qual foi adotada porque, na análise do processo de hidrólise ácida (conforme a Tabela 5.3), permitiu a obtenção de suspensão de celulose nanocristalina com máximo rendimento (25,5 %).

O aspecto visual da suspensão de celulose nanocristalina extraída a partir da fibra branqueada da madeira de pinus (CNC – MPB) e do sabugo de milho (CNC – SMB) é apresentado na Figura 5.29.

Figura 5.29 – Aspecto visual das suspensões de celulose nanocristalina CNC – MPB (a) e CNC – SMB (b).



Fonte: A autora.

A presença de lignina residual em MPB influenciou o aspecto visual da suspensão CNC – MPB [19]. Adicionalmente, a Tabela 5.5 apresenta uma comparação das características das suspensões de celulose nanocristalina para as duas fontes que foram consideradas.

Tabela 5.5 – Características das suspensões de celulose nanocristalina CNC – MPB e CNC – SMB.

Característica	CNC – MPB	CNC – SMB
Potencial zeta (-mV)	22,7 ± 0,9	24,7 ± 0,8
Concentração (g/L)	0,46	1,20
Rendimento (%)	2,3	6,0
IC (%)	67,8	70,9

Fonte: A autora.

Verificou-se que o potencial zeta, o índice de cristalinidade, a concentração e o rendimento (razão percentual entre a massa de celulose nanocristalina e a massa inicial de fibra branqueada) da suspensão CNC – MPB foi inferior ao da CNC – SMB. Além disso, a suspensão de celulose nanocristalina CNC – MPB não foi

considerada estável por possuir um valor de potencial zeta inferior (em módulo) a 25 mV [58, 71].

A baixa concentração de celulose nanocristalina na suspensão CNC – MPB em relação a CNC – SMB, foi relacionada a uma maior degradação da madeira de pinus branqueada durante a hidrólise. Este fato pode ser comprovado através da maior queda percentual no índice de cristalinidade após a hidrólise ácida. Para a madeira de pinus o valor foi 11,0 % superior ao do sabugo de milho.

Além disso, também houve uma influência do grau de deslignificação da fibra. Segundo Rosa et al. [19], a lignina remanescente na fibra branqueada dificulta o ataque ácido. Sendo assim, a maior presença de lignina residual para a madeira de pinus branqueada, o que pode ser confirmado pelo próprio aspecto visual da suspensão da Figura 5.29 (a), dificultou a reação de hidrólise. Como consequência disto, houve uma menor conversão de fibra branqueada em celulose nanocristalina.

Diante da baixa concentração da suspensão de celulose nanocristalina extraída a partir da madeira de pinus branqueada, utilizando-se a condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.), houve a necessidade da realização de ajustes nas condições de hidrólise ácida para a melhoria desta característica.

As seguintes condições (1:8,75 g/mL; 45 °C; 90 min.) e (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) foram selecionadas com base nos resultados obtidos nos testes de avaliação dos parâmetros do processo de hidrólise ácida (Tabela 5.3).

A Tabela 5.6 apresenta as características da celulose nanocristalina CNC – MPB, obtida em diferentes condições de hidrólise ácida.

Tabela 5.6 – Características da celulose nanocristalina CNC – MPB, extraída em diferentes condições de hidrólise ácida.

Característica	1:8,75 g/mL; 45 °C; 90 min.	1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.	1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.
Potencial zeta (-mV)	24,2 ± 0,6	28,3 ± 0,1	22,7 ± 0,9
Concentração (g/L)	1,50	1,70	0,46
Rendimento (%)	7,0	7,8	2,3
IC (%)	74,6	76,6	67,8

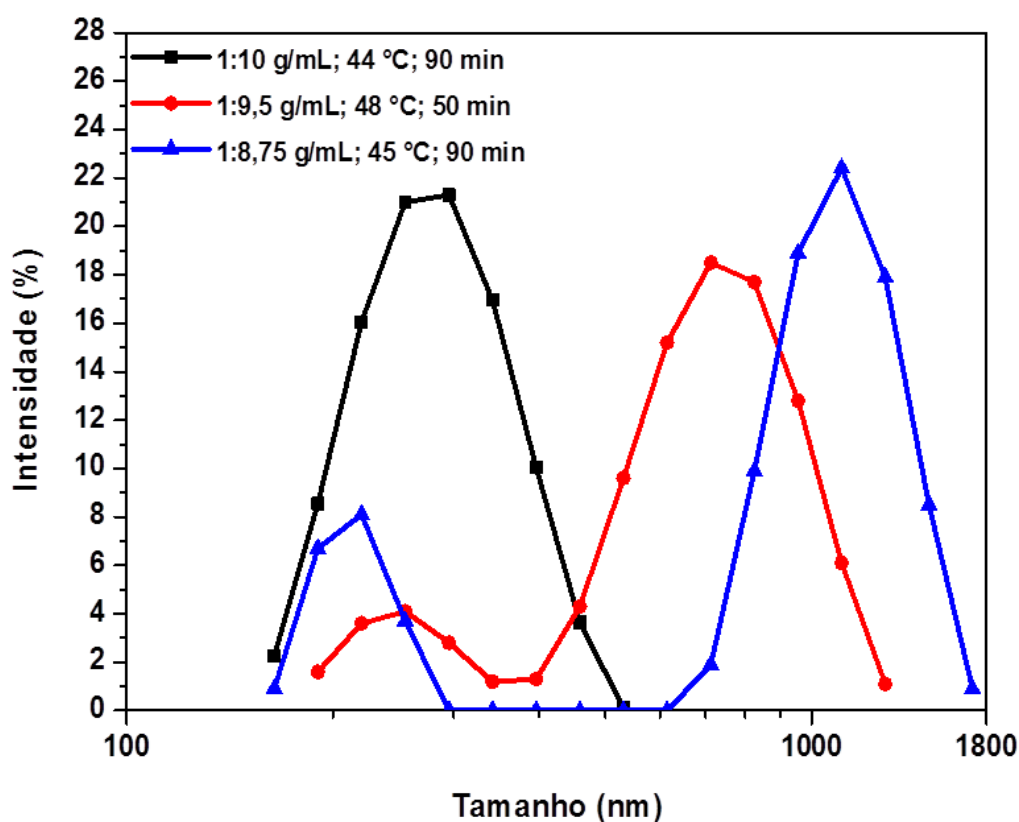
Fonte: A autora.

Verificou-se que as suspensões de celulose nanocristalina extraídas a partir da madeira de pinus branqueada nas condições (1:8,75 g/mL; 45 °C; 90 min.) e (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) apresentaram características superiores em

comparação com a condição inicial (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.). Principalmente, por causa do melhor resultado de concentração de nanocristais de celulose em suspensão. A suspensão obtida na condição (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) apresentou os maiores valores de potencial zeta, índice de cristalinidade e rendimento.

A Figura 5.30 apresenta a distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões de celulose nanocristalina extraídas a partir da madeira de pinus branqueada, considerando-se as diferentes condições de hidrólise ácida.

Figura 5.30 – Distribuição de tamanho de partículas contadas das suspensões de CNC – MPB, produzidas em diferentes condições de hidrólise ácida.



Fonte: A autora.

A suspensão obtida na condição (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.) apresentou uma distribuição unimodal, situada entre 164,0 e 532,0 nm, e com tamanho médio de 255,0 nm. Já, para (1:8,75 g/mL; 45 °C; 90 min.) e (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) verificou-se uma distribuição bimodal. Para a condição (1:8,75 g/mL; 45 °C; 90 min.) o primeiro grupo de partícula ficou situado entre 164,0 e 295,3 nm (com um tamanho médio de 220,2 nm) e, o segundo, de 615,1 a 1719,0 nm (com tamanho médio de 1106,0 nm). Para a condição (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.), o primeiro grupo de partículas ficou compreendido entre 190,0 e 342,0 nm (com tamanho médio de

255,0 nm) e, o segundo, na faixa de 396,1 a 1282,0 nm (com tamanho médio de 712,4 nm).

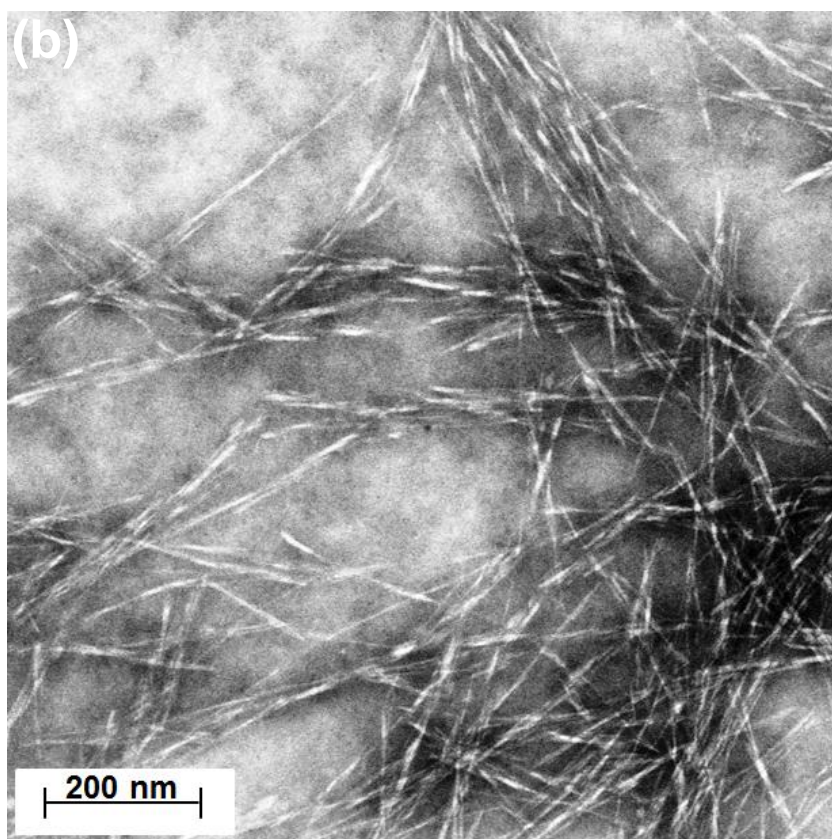
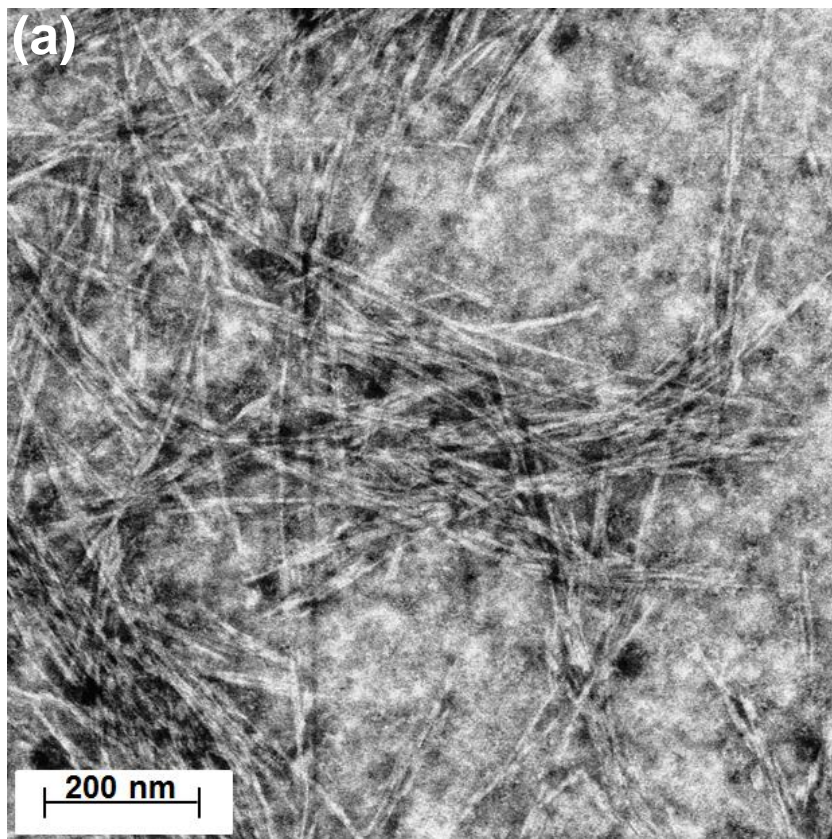
Para a condição (1:8,75 g/mL; 45 °C; 90 min.), verificou-se que a distribuição de tamanho do segundo grupo de partículas apresentou um tamanho médio de 1106 nm, indicando que as fibras branqueadas não foram completamente convertidas em celulose nanocristalina.

Para a condição (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.), o segundo grupo da distribuição de partículas apresentou um tamanho médio próximo a 712,4 nm (um pouco acima do limite superior de 600 nm para a celulose nanocristalina). Contudo, nesta condição obteve-se o maior rendimento. Desta forma, para a madeira de pinus branqueada, esta foi considerada a mais promissora.

Diante do exposto, para a fibra branqueada de cada resíduo lignocelulósico, foi necessário definir os parâmetros de hidrólise mais adequados. Para a madeira de pinus, o ajuste dos parâmetros razão fibra/ácido, temperatura e tempo de reação permitiu melhoria das características da suspensão de celulose nanocristalina.

A Figura 5.31 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais presentes nas suspensões CNC – MPB e CNC – SMB, os quais foram extraídos utilizando-se a seguinte condição de hidrólise ácida: concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra ácido de 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos.

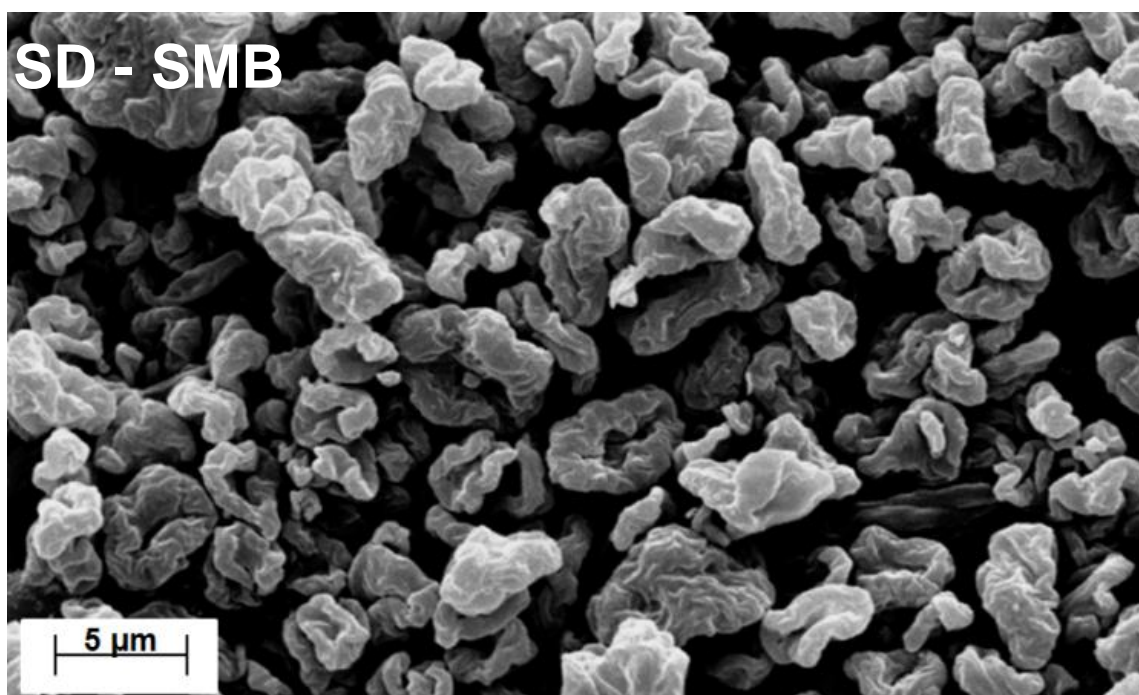
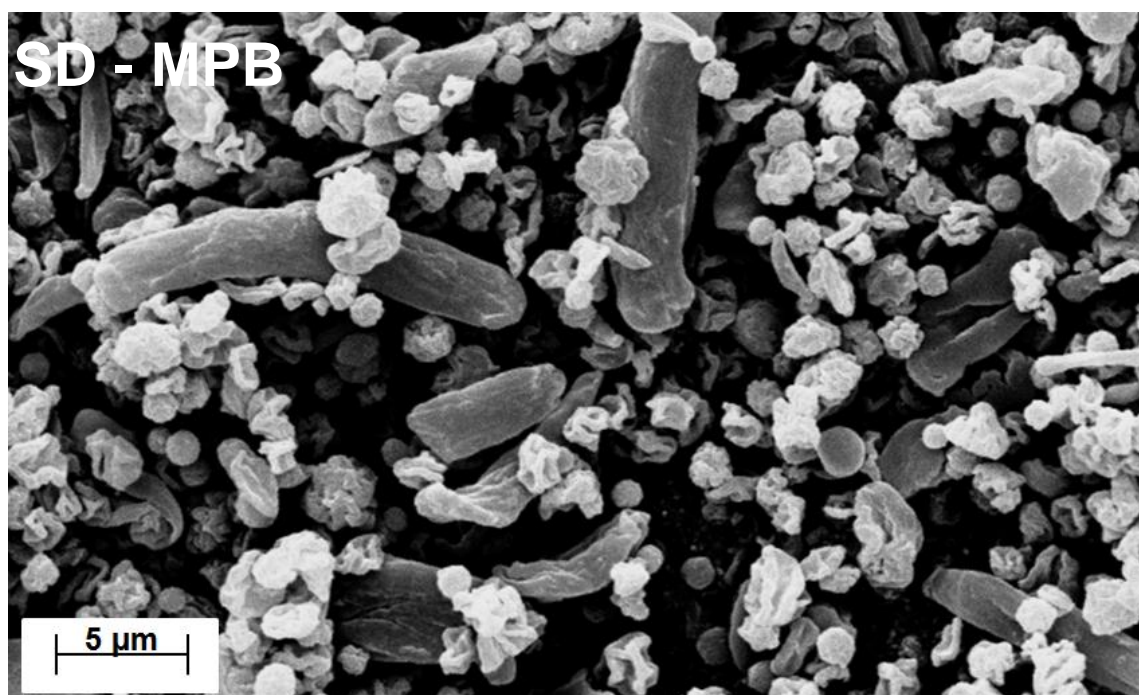
Figura 5.31 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose presentes nas suspensões CNC – MPB (a) e CNC – SMB (b).



Fonte: A autora.

A Figura 5.32 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura das micropartículas SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).

Figura 5.32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para as micropartículas SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).

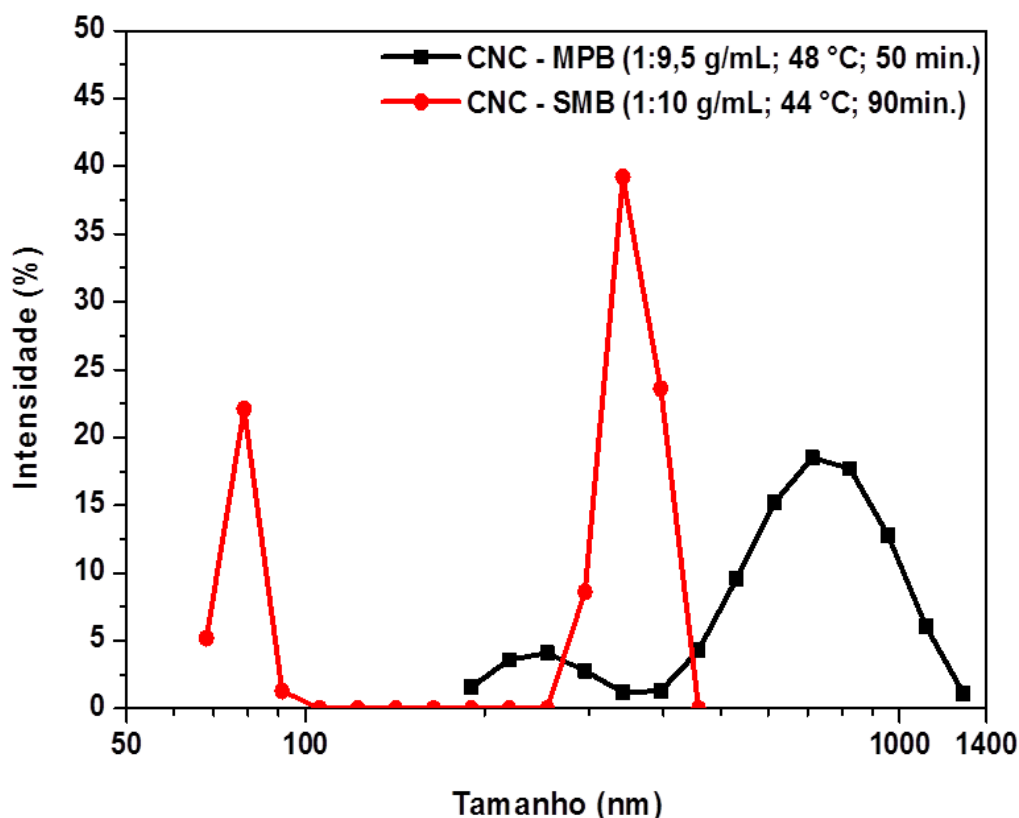


Fonte: A autora.

As micropartículas SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.) apresentaram uma morfologia esférica e com tamanho máximo de aproximadamente 5 micrômetros. Para SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) foi observada tanto a presença de partículas esféricas quanto de fibras individualizadas. Sendo que, estas últimas apresentaram um tamanho superior a 5 micrômetros.

As diferenças observadas na morfologia das micropartículas obtidas a partir da secagem por atomização foram relacionadas com a distribuição de tamanho de partículas contadas das suspensões de celulose nanocristalina (conforme a Figura 5.33). Para a suspensão CNC – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.), a existência de partículas com tamanho superior a 600 nm, ocasionou a formação de uma morfologia acicular.

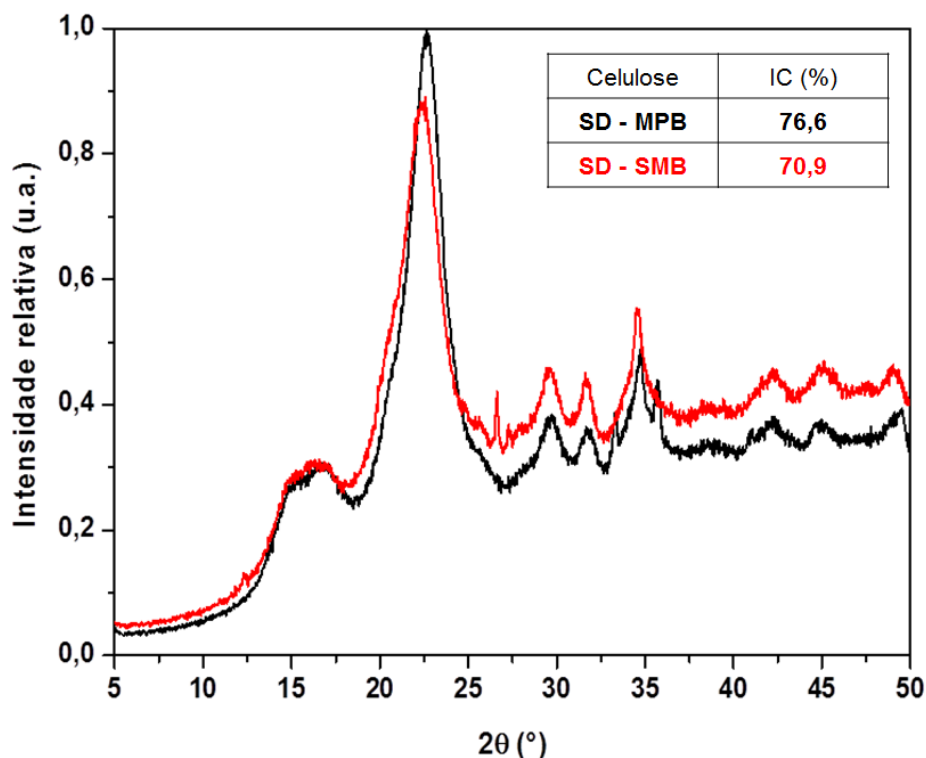
Figura 5.33 – Distribuição de tamanho de partículas contadas para as suspensões CNC – MPB e CNC – SMB.



Fonte: A autora.

O padrão de difração de raios X das micropartículas SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.) é apresentado na Figura 5.34.

Figura 5.34 – Difratograma de raios X das micropartículas SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.).



Fonte: A autora.

As micropartículas de SD – MPB (1:9,5 g/mL; 48 °C; 50 min.) e SD – SMB (1:10 g/mL; 44 °C; 90 min.) apresentaram picos característicos de celulose tipo I, similar ao que foi verificado para as respectivas fibras branqueadas (Figuras 5.24 e 5.28).

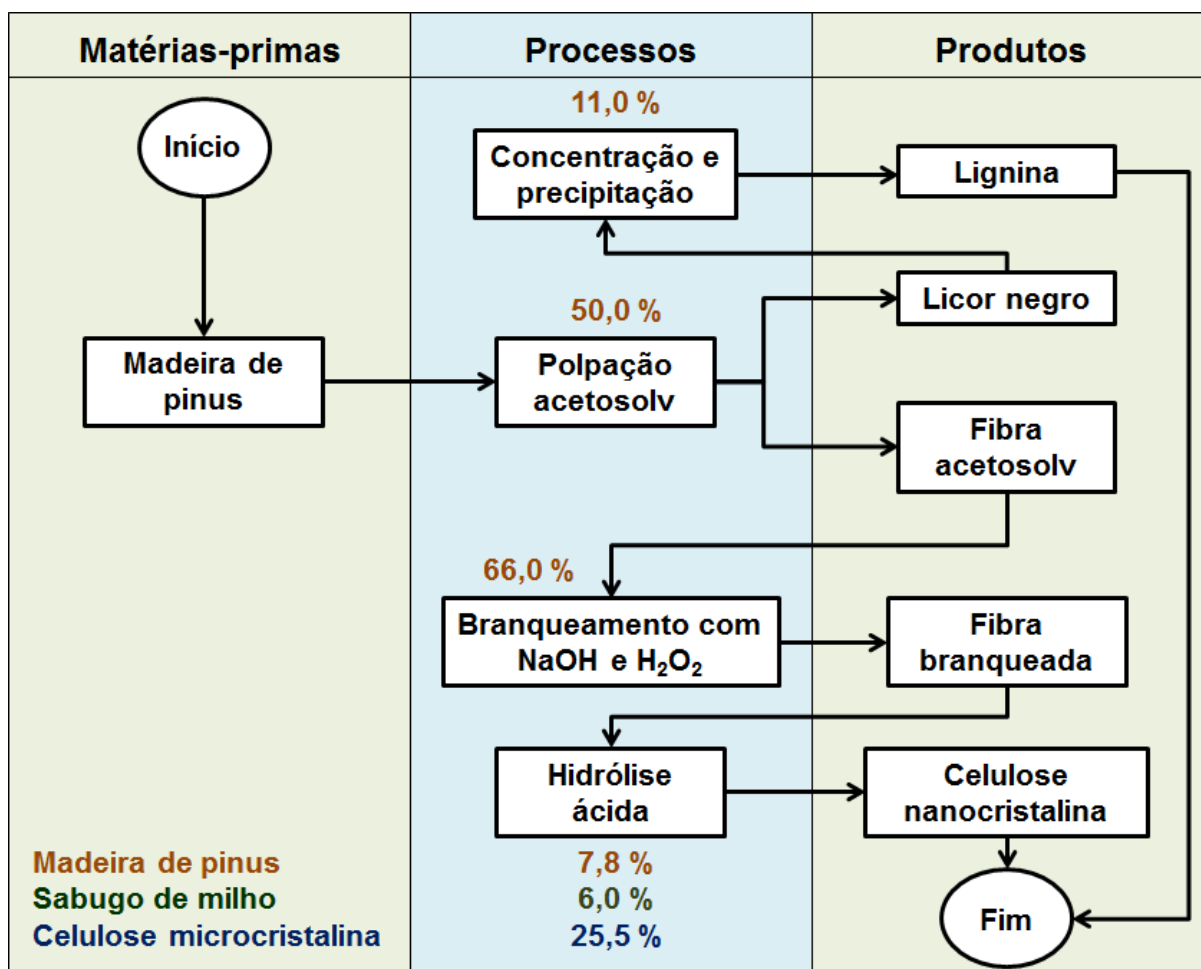
A queda percentual no índice de cristalinidade para as micropartículas com relação a respectiva fibra branqueada foi de aproximadamente 4,0 %, indicando que houve degradação de regiões cristalinas da celulose durante o processo de hidrólise ácida.

Na literatura, foram encontrados exemplos de nanocristais de celulose obtidos a partir da madeira de amoreira (IC = 73,4 %) [25], madeira de balsa (IC = 62,0 %) [59] e do sabugo de milho (IC = 78,0 %) [2]. Nestes casos, os valores de IC para a celulose nanocristalina foram superiores ao da respectiva fibra branqueada. Diante do exposto, verificou-se que os resultados obtidos no presente trabalho foram comparáveis com a literatura.

5.4. Rendimento do processo de extração de celulose nanocristalina e caracterização da lignina recuperada

O fluxograma da Figura 5.35 apresenta o rendimento obtido em cada processo que foi realizado para a extração de celulose nanocristalina, considerando-se a madeira de pinus como matéria-prima. A qual, foi considerada para esta análise por possuir um teor de lignina superior em comparação com o sabugo de milho e, por causa disto, ser uma material que apresenta maior dificuldade para a extração de celulose nanocristalina. Para as outras matérias-primas consideradas no presente trabalho, somente foi apresentado o rendimento obtido no processo de hidrólise ácida.

Figura 5.35 – Fluxograma de rendimento em cada processo realizado para a extração de celulose nanocristalina.



Fonte: A autora.

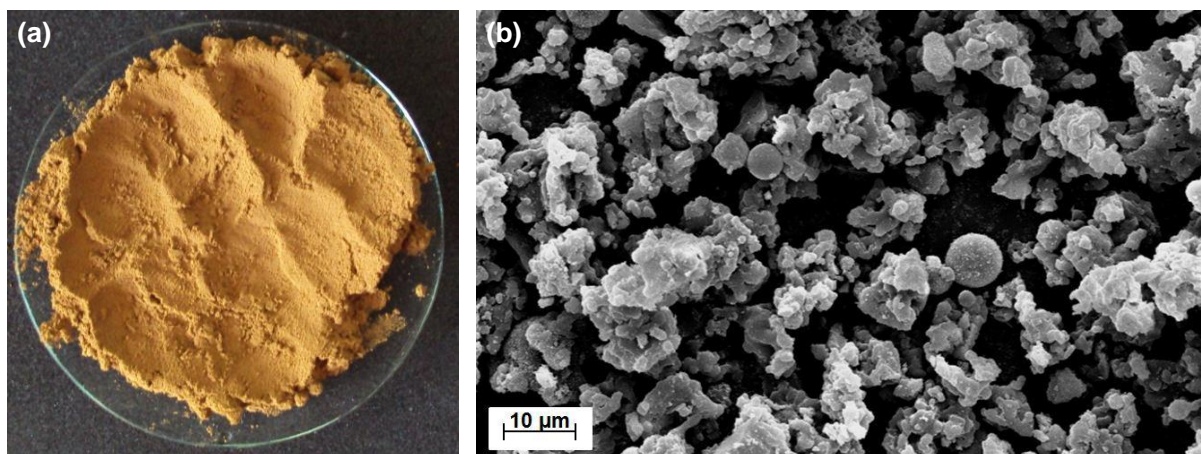
O rendimento na polpação acetosolv foi de 50,0 % e, no branqueamento com peróxido de hidrogênio, o valor foi de 66,0 %. No trabalho de Nascimento et al. [48] foi realizada a polpação acetosolv seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino para as fibras da casca de coco verde. Os rendimentos obtidos foram de 50,0 % para a polpação e de 22,0 % para o branqueamento. Sendo assim, pode-se afirmar que os resultados alcançados no presente trabalho foram muito satisfatórios.

Quanto ao rendimento no processo de hidrólise ácida, em comparação com a celulose microcristalina comercial, os resíduos lignocelulósicos proporcionaram um valor aproximadamente 76,0 % inferior. Desta forma, verifica-se a necessidade de estudos adicionais para a melhoria do rendimento no processo de extração de celulose nanocristalina. Na literatura consultada, foram encontrados os seguintes rendimentos na extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida: de 50,0 a 58,0 % para o bagaço de cana de açúcar [52], de 46,0 a 57,0 % para o sabugo de milho [2], de 12,0 % para a casca de coco verde [48]; de 8,0 a 20,0 % para a casca de soja [54], de 30,0 % para a celulose microcristalina [60] e de 20,9 a 32,9 % para a madeira de conífera [69]. A diferença significativa entre os valores apresentados está relacionada com o tipo de matéria-prima, o pré-tratamento adotado para o isolamento de celulose e, finalmente, com as condições de hidrólise ácida.

Ainda, de acordo com o fluxograma da Figura 5.35, pode-se observar que utilizando-se os princípios de biorrefinaria, através dos processos de concentração e precipitação do licor negro (produto da polpação acetosolv da madeira de pinus), foi possível recuperar a lignina. O rendimento obtido no isolamento de lignina a partir do licor negro foi de 11,0 %.

A Figura 5.36 (a) e (b) apresenta, respectivamente, o aspecto visual e a imagem de microscopia eletrônica de varredura da lignina recuperada.

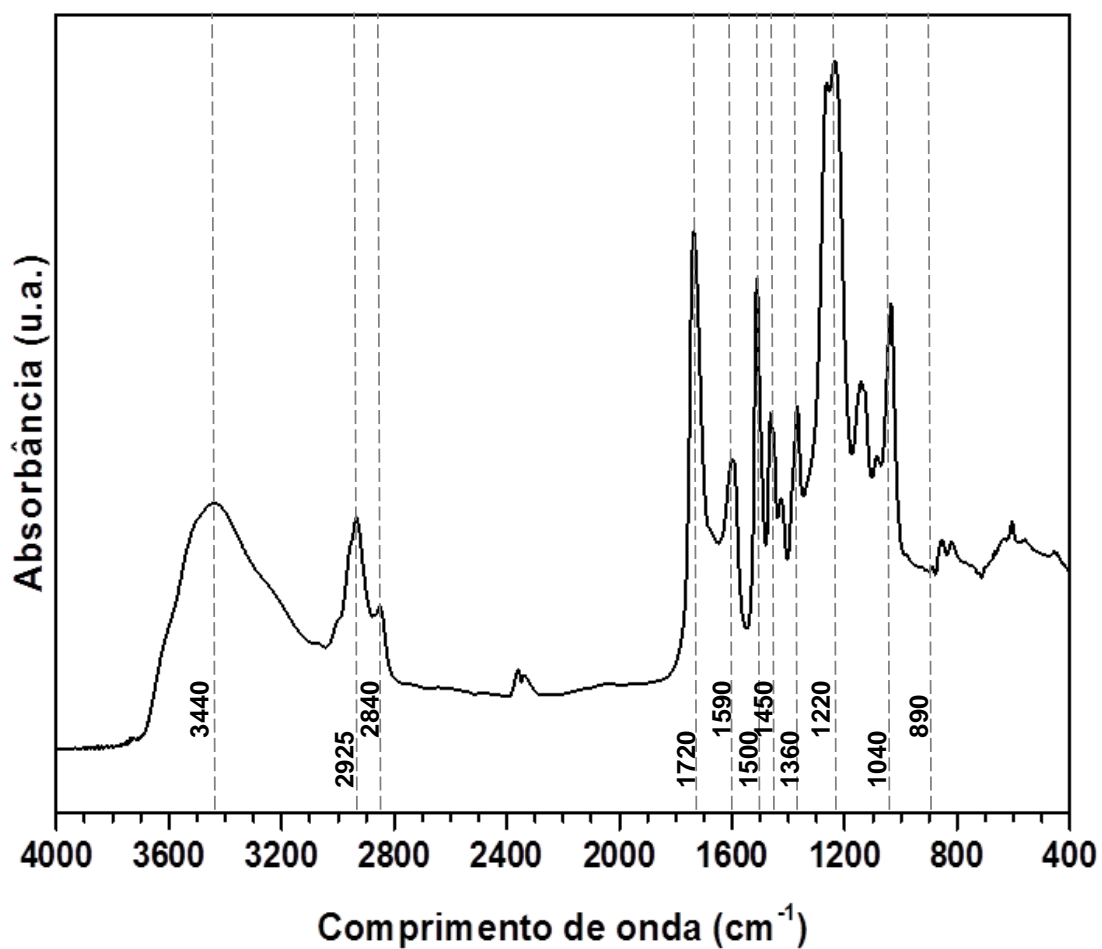
Figura 5.36 – Aspecto visual (a) e a imagem de microscopia eletrônica de varredura (b) da lignina recuperada a partir do licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus.



Fonte: A autora.

A Figura 5.37 mostra o espectro de FTIR da lignina recuperada.

Figura 5.37 – Espectro de FTIR da lignina recuperada a partir do licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus.



Fonte: A autora.

O espectro de FTIR apresentou os picos correspondentes aos grupos característicos da lignina, tais como: fenólico (3440 cm^{-1}), estiramento -CH de grupo éter aromático (2925 cm^{-1}), grupo lateral -CH_3 e -CH_2 (2840 cm^{-1}), vibração C=C de anel aromático (1590 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}), dobramento de ligação -OH (1360 cm^{-1}), estiramento C-O de grupo fenil aromático (1220 cm^{-1}), deformação C-O (1040 cm^{-1}) e deformação -CH para fora do plano em ligações etilênicas (890 cm^{-1}) [48, 108]. Adicionalmente, Benar e Schuchardt [109] observaram no espectro da lignina recuperada a partir do licor proveniente da polpação acetosolv de madeira de eucalipto a presença do grupo acetil em 1735 cm^{-1} , indicando que a lignina foi acetilada durante o cozimento. No presente trabalho, o mesmo comportamento foi observado devido à presença do pico em 1720 cm^{-1} .

A lignina é um subproduto do processo de biorrefinaria de materiais lignocelulósicos que pode ser utilizada como uma matéria-prima de valor agregado. Existem muitas aplicações em potencial, tal como, a sua utilização na produção de produtos químicos aromáticos (especialmente os fénois) [110, 111].

6. CONCLUSÕES

A metodologia de Taguchi permitiu avaliar como os parâmetros do processo de hidrólise ácida influenciaram as características de suspensão de celulose nanocristalina. Neste sentido, a razão fibra/ácido destacou-se por ter sido o parâmetro mais significativo.

Conforme os resultados obtidos nos testes para avaliação dos parâmetros do processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida, utilizando-se a celulose microcristalina como matéria-prima, foram definidas três condições promissoras. Para obtenção de máximo rendimento (25,5 %) foi definida a condição de concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos. Para a extração de nanocelulose com elevado índice de cristalinidade ($81,2 \pm 0,2$) % foi utilizada a concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:8,75 g/mL, temperatura de 45 °C e tempo de reação de 90 minutos. Para a obtenção de suspensão com elevado valor de potencial zeta, ($-29,5 \pm 0,4$) mV, foram empregados os parâmetros de concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:9,5 g/mL, temperatura de 45 °C e tempo de reação de 50 minutos.

A modificação da suspensão de celulose nanocristalina com o surfactante CTAB e a posterior secagem por atomização permitiu a produção de micropartículas que possuem um grande potencial para utilização em compósitos de matriz polimérica processados por extrusão.

O isolamento de celulose a partir de resíduos lignocelulósicos, realizando-se os tratamentos de polpação acetosolv e branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, proporcionou a obtenção de um índice de cristalinidade (após o branqueamento) de 79,8 % para a madeira de pinus e, para o sabugo de milho, de 73,9 %. Estes resultados foram comparáveis com a literatura, contudo, a metodologia adotada apresentou a vantagem de não utilizar cloro no processo de branqueamento. Sendo assim, a adoção de um pré-tratamento totalmente livre de cloro mostrou ser um procedimento eficiente para o isolamento de celulose. Adicionalmente, foi possível isolar a lignina a partir do licor negro proveniente da polpação acetosolv da madeira de pinus, a qual pode ser utilizada como uma fonte verde para produção de produtos químicos aromáticos, especialmente os fenóis.

Por meio do procedimento de hidrólise ácida foi realizada a extração de celulose nanocristalina a partir das fibras branqueadas da madeira de pinus e do sabugo de milho. Para a madeira de pinus, a condição de hidrólise ácida mais promissora foi a seguinte: concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:9,5 g/mL, temperatura de 48 °C e tempo de reação de 50 minutos. A suspensão obtida apresentou uma distribuição bimodal, rendimento de 7,8 % e um valor de potencial zeta de $(-28,3 \pm 0,1)$ mV. Para o sabugo de milho, a condição mais promissora foi a seguinte: concentração de ácido sulfúrico de 62,0 % (m/m), razão fibra/ácido de 1:10 g/mL, temperatura de 44 °C e tempo de reação de 90 minutos. Utilizando-se estes parâmetros, obteve-se uma suspensão com distribuição bimodal, rendimento de 6,0 % e potencial zeta de $(-24,7 \pm 0,8)$ mV.

Para cada tipo de resíduo lignocelulósico foram utilizados parâmetros de hidrólise ácida distintos. Adicionalmente, em comparação com a celulose microcristalina comercial, estes apresentaram um rendimento aproximadamente 76,0 % inferior na extração de nanocelulose. Desta forma, estudos complementares são necessários para a melhoria do rendimento no processo de extração de celulose nanocristalina a partir de resíduos lignocelulósicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos adicionais para a melhoria do rendimento no processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida, principalmente, quando os resíduos lignocelulósicos são utilizados como matéria-prima;
- Utilizar o ácido clorídrico ou a mistura dos ácidos clorídrico e sulfúrico no processo de extração de celulose nanocristalina por hidrólise ácida;
- Realizar um estudo para a otimização dos parâmetros (temperatura, taxa de alimentação de suspensão e fluxo de ar) de processo durante a secagem por atomização (*spray-drying*) de suspensão de celulose nanocristalina;
- Processar compósitos de matriz polimérica utilizando-se como reforço as micropartículas de celulose obtidas a partir da secagem por atomização de suspensão de celulose nanocristalina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEREDA, M. et al. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. **Journal of Food Engineering**, vol. 103, pp. 76-83, 2011.
- [2] SILVÉRIO, H. A. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, vol. 44, pp. 427-436, 2013.
- [3] FORTUNATI, E. et al. Binary PVA bio-nanocomposites containing cellulose nanocrystals extracted from different natural sources: Part I. **Carbohydrate Polymers**, vol. 97, pp. 825-836, 2013.
- [4] JOHAR, N; AHMAD, I; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, vol. 37, pp. 93-99, 2012.
- [5] LEE, K.-Y. et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, vol. 105, pp. 15-27, 2014.
- [6] CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, vol. 83, pp. 1804-1811, 2011.
- [7] MILANEZ, D. H. et al. Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators. **Materials Research**, vol. 16, pp. 635-641, 2013.
- [8] Disponível em: <http://faostat3.fao.org/home/E>. Acesso em: 20/07/2016.
- [9] MACHADO, M. L. C. **Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira**. Tese (Doutorado em Biotecnologia), Instituto Butantan, São Paulo, 2008.
- [10] VIANNA, W. L; CORREA, C. A; RAZZINO, C. A. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros**, vol. 14, pp. 339-348, 2004.
- [11] BEN SGHAIER, A. E. O. et al. Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated Agave americana L. fiber. **Industrial Crops and Products**, vol. 36, pp. 257-266, 2012.
- [12] SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, vol. 32, pp. 661-671, 2009.
- [13] CERQUEIRA, E. F; BAPTISTA, C. A. R. P; MULINARI, D. R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. **Procedia Engineering**, vol. 10, pp. 2046-2051, 2011.
- [14] KALIA, S; KAITH, B. S; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. **Polymer Engineering & Science**, vol. 49, pp. 1253-1272, 2009.

- [15] WALLENBERGER, F. T; WESTON, N. Natural fibers, plastics and composites. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [16] ROSA, S. M. L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, vol. 87, pp. 1131-1138, 2012.
- [17] MORÁN, J. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, vol. 15, pp. 149-159, 2008.
- [18] ABDUL KHALIL, H. P. S; BHAT, A. H; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, vol. 87, pp. 963-979, 2012.
- [19] ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, vol. 81, pp. 83-92, 2010.
- [20] KUMAR, A. et al. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, vol. 2, pp. 1-8, 2014.
- [21] MANDAL, A; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, vol. 86, pp. 1291-1299, 2011.
- [22] LIU, Y. et al. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, vol. 110, pp. 415-422, 2014.
- [23] LEE, S.-Y. et al. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. **Fibers and Polymers**, vol. 10, pp. 77-82, 2009.
- [24] MANDAL, A; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 20, pp. 462-473, 2014.
- [25] LI, R. et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, vol. 76, pp. 94-99, 2009.
- [26] MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, vol. 40, pp. 3941-3994, 2011.
- [27] KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 44, pp. 3358-3393, 2005.
- [28] DOMINGUES, R. M. A; GOMES, M. E; REIS, R. L. The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies. **Biomacromolecules**, vol. 15, pp. 2327-2346, 2014.
- [29] HABIBI, Y; LUCIA, L. A; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, vol. 110, pp. 3479-3500, 2010.

- [30] NG, H. M. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, vol. 75, pp. 176-200, 2015.
- [31] GIRI, J; ADHIKARI, R. A brief review on extraction of nanocellulose and its application. **Bibechana**, pp. 81-87, 2013.
- [32] CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, vol. 32, pp. 2191-2195, 2009.
- [33] MORAIS, S. A. L. D; NASCIMENTO, E. A. D; MELO, D. C. D. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, vol. 29, pp. 461-470, 2005.
- [34] SALIBA, E. D. O. S. et al. Ligninas: Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, vol. 31, pp. 917-928, 2001.
- [35] AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e de cristalinidade**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [36] ARANTES, T. M. **Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar**. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [37] SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, vol. 35, pp. 1004-1010, 2012.
- [38] BENAR, P. **Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: Isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol**. Tese (Doutorado - Instituto de Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- [39] WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [40] BENAR, P. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. Dissertação (Mestrado - Química Inorgânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- [41] SHUKRY, N. et al. Some physical properties of acetosolv lignins from bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 109, pp. 434-444, 2008.
- [42] CYBULSKA, I. et al. Comparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover. **Bioresource Technology**, vol. 118, pp. 30-36, 2012.
- [43] LIGERO, P; VEGA, A; BAO, M. Acetosolv delignification of *Miscanthus sinensis* bark: Influence of process variables. **Industrial Crops and Products**, vol. 21, pp. 235-240, 2005.

- [44] ZHAO, X; CHENG, K; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 82, pp. 815-827, 2009.
- [45] SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- [46] BRASILEIRO, L. B; COLODETTE, J. L; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, vol. 24, pp. 819-829, 2001.
- [47] FANG, J. M; SUN, R. C; TOMKINSON, J. Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. **Cellulose**, vol. 7, pp. 87-107, 2000.
- [48] NASCIMENTO, D. M. et al. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, vol. 110, pp. 456-463, 2014.
- [49] MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [50] SOUZA, N. F. et al. Development of chlorine-free pulping method to extract cellulose nanocrystals from pressed oil palm mesocarp fibers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, vol. 9, pp. 372-379, 2015.
- [51] HAAFIZ, M. M. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. **Carbohydrate Polymers**, vol. 93, pp. 628-634, 2013.
- [52] TEIXEIRA, E. D. M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, vol. 33, pp. 63-66, 2011.
- [53] CORDEIRO, E. M. S. et al. Polymer biocomposites and nanobiocomposites obtained from mango seeds. **Macromolecular Symposia**, vol. 344, pp. 39-54, 2014.
- [54] FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, vol. 42, pp. 480-488, 2013.
- [55] ABE, K; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, vol. 16, pp. 1017-1023, 2009.
- [56] DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, vol. 16, pp. 220-227, 2013.
- [57] XU, X. et al. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 5, pp. 2999-3009, 2013.

- [58] PEREIRA, A. L. S. et al. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, vol. 112, pp. 165-172, 2014.
- [59] MORELLI, C. L. et al. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood. **Macromolecular Symposia**, vol. 319, pp. 191-195, 2012.
- [60] BONDESON, D; MATHEW, A; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, vol. 13, pp. 171-180, 2006.
- [61] DUFRESNE, A; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From micro-to nanoscale. **Polímeros**, vol. 23, pp. 277-286, 2013.
- [62] ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, vol. 86, pp. 1468-1475, 2011.
- [63] CHERIAN, B. M. et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, vol. 81, pp. 720-725, 2010.
- [64] CHEN, Y. et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, vol. 76, pp. 607-615, 2009.
- [65] DONG, X; REVOL, J.-F; GRAY, D. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, vol. 5, pp. 19-32, 1998.
- [66] LU, P; HSIEH, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, vol. 82, pp. 329-336, 2010.
- [67] BECK-CANDANEDO, S; ROMAN, M; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, vol. 6, pp. 1048-1054, 2005.
- [68] PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, vol. 37, pp. 1209-1219, 2014.
- [69] HAMAD, W. Y; HU, T. Q. Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 88, pp. 392-402, 2010.
- [70] BONDESON, D. **Biopolymer-based nanocomposites: Processing and properties**. Tese (Doutorado), Engineering Design and Materials, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2007.
- [71] MORAIS, J. P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, vol. 91, pp. 229-235, 2013.

- [72] TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, vol. 21, pp. 280-285, 2011.
- [73] TEIXEIRA, E. D. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, vol. 20, pp. 264-268, 2010.
- [74] HAAFIZ, M. K. M. et al. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, vol. 103, pp. 119-125, 2014.
- [75] KARGARZADEH, H. et al. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, vol. 19, pp. 855-866, 2012.
- [76] GUO, J. et al. Effects of ultrasonic treatment during acid hydrolysis on the yield, particle size and structure of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, vol. 135, pp. 248-255, 2016.
- [77] ZHU, J. Y; REINER, R. S. **Methods for integrating the production of cellulose nanofibrils with the production of cellulose nanocrystals**. US 8710213B2, 29 Abril. 2014.
- [78] GU, J. et al. Quantification of cellulose nanowhiskers sulfate esterification levels. **Carbohydrate Polymers**, vol. 92, pp. 1809-1816, 2013.
- [79] ROMAN, M; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, vol. 5, pp. 1671-1677, 2004.
- [80] FAN, J.-S; LI, Y.-H. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. **Carbohydrate Polymers**, vol. 88, pp. 1184-1188, 2012.
- [81] BONDESON, D; SYRE, P; NISKA, K. O. All cellulose nanocomposites produced by extrusion. **Journal of Biobased Materials and Bionergy**, vol. 1, pp. 367-371, 2007.
- [82] LONG JIANG, et al. Study of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisiker composites prepared by solution casting and melt processing. **Journal of Composite Materials**, vol. 42, pp. 2629-2645, 2008.
- [83] JUNIOR DE MENEZES, A. et al. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, vol. 50, pp. 4552-4563, 2009.
- [84] BONDESON, D; OKSMAN, K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 38, pp. 2486-2492, 2007.
- [85] OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, vol. 66, pp. 2776-2784, 2006.

- [86] HIETALA, M; MATHEW, A. P; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, vol. 49, pp. 950-956, 2013.
- [87] HERRERA, N; MATHEW, A. P; OKSMAN, K. Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. **Composites Science and Technology**, vol. 106, pp. 149-155, 2015.
- [88] JONOBI, M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, vol. 70, pp. 1742-1747, 2010.
- [89] BONDESON, D; OKSMAN, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, vol. 14, pp. 617-630, 2007.
- [90] HEUX, L; CHAUVE, G; BONINI, C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. **Langmuir**, vol. 16, pp. 8210-8212, 2000.
- [91] LJUNGBERG, N. et al. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**, vol. 6, pp. 2732-2739, 2005.
- [92] ABITBOL, T; MARWAY, H; CRANSTON, E. D. Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, vol. 29, pp. 46-57, 2014.
- [93] ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno**. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [94] FAIRMAN, E. **Avoiding aggregation during drying and rehydration of nanocellulose**. Chemical Engineering, University of Maine, 2014.
- [95] DHAR, N. et al. Interactions of nanocrystalline cellulose with an oppositely charged surfactant in aqueous medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 415, pp. 310-319, 2012.
- [96] NEGM, N. A; SABAGH, A. M. E. Interaction between cationic and conventional nonionic surfactants in the mixed micelle and monolayer formed in aqueous medium. **Química Nova**, vol. 34, pp. 1007-1013, 2011.
- [97] KHOSHKAVA, V; KAMAL, M. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. **Powder Technology**, vol. 261, pp. 288-298, 2014.
- [98] PENG, Y; GARDNER, D; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: In search of a suitable method. **Cellulose**, vol. 19, pp. 91-102, 2012.

- [99] WILSON, V. H; UDAYAKUMAR. Optimization of diesel engine parameters using Taguchi method and design of evolution. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, vol. 34, pp. 423-428, 2012.
- [100] PRASAD, K. S; RAO, C. S; RAO, D. N. Application of design of experiments to plasma arc welding process: A review. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, vol. 34, pp. 75-81, 2012.
- [101] CHAULIA, P. K; DAS, R. Process parameter optimization for fly ash brick by Taguchi method. **Materials Research**, vol. 11, pp. 159-164, 2008.
- [102] Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/inferencia/56-teste-para-comparacao-de-duas-variancias-teste-f>. Acesso em: 12/02/2016.
- [103] SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, vol. 29, pp. 786-794, 1959.
- [104] HERRERA, M. A; MATHEW, A. P; OKSMAN, K. Comparison of cellulose nanowhiskers extracted from industrial bio-residue and commercial microcrystalline cellulose. **Materials Letters**, vol. 71, pp. 28-31, 2012.
- [105] HU, W. et al. Solvent-free acetylation of bacterial cellulose under moderate conditions. **Carbohydrate Polymers**, vol. 83, pp. 1575-1581, 2011.
- [106] ZIMMERMANN, M. V. G. et al. Influence of chemical treatments on cellulose fibers for use as reinforcements in poly(ethylene-co-vinyl acetate) composites. **Polymer Composites**, 2015.
- [107] RAMBABU, N. et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, vol. 83, pp. 746-754, 2016.
- [108] LISPERGUER, J; PEREZ, P; URIZAR, S. Structure and thermal properties of lignins: Characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. **Journal of the Chilean Chemical Society**, vol. 54, pp. 460-463, 2009.
- [109] BENAR, P; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus acetosolv pulping: Optimization of the cooking conditions and characterization of the pulp and lignin. **Cellulose chemistry and technology**, vol. 28, pp. 435-444, 1994.
- [110] COTANA, F. et al. Lignin as co-product of second generation bioethanol production from ligno-cellulosic biomass. **Energy Procedia**, vol. 45, pp. 52-60, 2014.
- [111] Disponível em: <http://www.storaenso.com/newsandmedia/lignin-of-tomorrow>. Acesso em: 15/02/2016.