



Universidade Federal de Uberlândia  
Instituto de Química  
Programa de Pós-graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE CAROÇO DE MANGA,  
EUCALIPTO E CELOFANE**

**Mariana Alves Henrique**

Uberlândia – MG

2014

**Mariana Alves Henrique**

**ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE NANOCRISTAIS DE  
CELULOSE DE CAROÇO DE MANGA, EUCALIPTO E CELOFANE.**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Química da Universidade Federal de  
Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção  
do título de MESTRE EM QUÍMICA.**

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini**

Uberlândia, Julho de 2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 200/PPQUI.

DATA: 31/7/2014

DISCENTE: Mariana Alves Henrique

MATRÍCULA: 11222QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane.


ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

PROJETO DE VINCULAÇÃO: Universal CNPq 475383/2011-7: Extração de nanocristais de celulose de resíduos agroindustriais, modificação química e utilização na produção de novos materiais com aplicações tecnológicas.

Às treze horas e trinta minutos do dia trinta e um de julho do ano dois mil e quatorze, no Auditório do Bloco 3C do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carlos Eduardo Driemeier, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Harumi Otaguro e Daniel Pasquini, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 15 horas e 52 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Driemeier  
CNPEM

  
Profª Dra. Harumi Otaguro  
IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU



*"Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante"*  
*(Antoine de Saint-Exupéry)*

*Dedico este trabalho aos meus pais, Cleusa e José Henrique, que são os amores da minha vida, razões dos meus sorrisos e principais responsáveis por todas as minhas realizações. Sem o amor e o incentivo de vocês nada disso se tornaria realidade. Muito obrigada, amo vocês!*

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus, por todos os obstáculos superados nessa conquista.
- Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela oportunidade de desenvolver este projeto em seu grupo de pesquisa, confiança em mim depositada, orientação, paciência, dedicação, empenho, respeito e amizade ao longo destes dois anos.
- Aos meus pais, por todos estes anos de dedicação, pelo amor e educação, que tanto contribuíram para a formação de meu caráter.
- Aos meus irmãos Rodrigo e Tiago, pela ajuda, carinho e compreensão nos meus momentos de ausência.
- À minha cunhada Renata, pela paciência e carinho.
- À minha sobrinha Ana Clara, que é o meu maior motivo de alegria, e que só nos enche de amor desde a sua chegada.
- Às minhas tias, que são modelo de garra e exemplos a serem seguidos. Obrigada por cuidarem de mim com tanto amor.
- À toda minha família, por serem sempre presentes, por me apoiarem e estarem sempre na torcida na realização dos meus sonhos.
- Às minhas amigas Bárbara, Livia e Mônica, pela convivência diária e pela família que somos.
- A todos os colegas de laboratório, pelo convívio, paciência, parceria, boa vontade, momentos de descontração e todo apoio que me foi concedido. Com toda certeza o caminho seria mais difícil sem vocês, muito obrigada.
- À Professora Dra. Harumi Otaguro e ao Dr. Carlos Driemeier, pela participação na banca examinadora.
- Aos demais docentes do IQUFU, que ao longo do período de graduação e pós-graduação contribuíram para a minha formação.
- Ao Professor Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel, da Universidade Federal de Ouro Preto, pelo apoio, disponibilidade e colaboração com o resultados cinéticos.
- Aos técnicos do Instituto de Química, pela boa vontade.
- Ao CNPq pela bolsa de mestrado.
- E a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

Minha sincera gratidão!





## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	3
<b>LISTA DE TABELAS</b>	5
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b>	6
<b>RESUMO</b>	7
<b>ABSTRACT</b>	8
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	9
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA</b>	10
2.1. Celulose	10
2.1.1. Vias biossintéticas	10
2.1.2. Estrutura Molecular	11
2.2. Lignina	12
2.3. Hemiceluloses	14
2.4. Estrutura Morfológica da parede celular das plantas	15
2.5. Polimorfos da celulose	17
2.6. Diferenças estruturais entre celulose I e II	18
2.7. Produtos obtidos a partir da celulose regenerada – Celofane	19
2.8. Nanocristais de celulose	21
2.9.1 Considerações teóricas para os parâmetros cinéticos	24
<b>3. OBJETIVOS</b>	27
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	28
4.1. Materiais	28
4.2. Purificação	28
4.3. Composição Química	29
4.3.1. Teor de Umidade	29

4.3.2. Teor de Cinzas.....	29
4.3.3. Teor de Lignina Klason Insolúvel.....	30
4.3.4. Obtenção da Holocelulose.....	30
4.3.5. Teor de $\alpha$ -Celulose.....	31
4.3.6. Teor de Hemiceluloses.....	32
4.4.Extração de Nanocristais de Celulose.....	32
4.5. Análise Gravimétrica.....	33
4.6. Análise Elementar.....	33
4.7. Análise do potencial Zeta.....	33
4.8. Massa Molar Viscosimétrica.....	33
4.9. Difração de Raios-X (DR-X).....	36
4.10. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	36
4.11. Análise Térmica.....	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>38</b>
5.1. Purificação e Composição Química.....	38
5.2. Extração de Nanocristais de Celulose, Análise Elementar e Potencial Zeta.....	40
5.3.Análise de Raio-x(DR-X).....	42
5.4. Análises de Microscopia AFM.....	44
5.5. Análise Térmica.....	51
5.6. Resultados cinéticos.....	54
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema representativo das duas formas de obtenção da celulose. ....	10
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular da celulose.....	11
<b>Figura 3</b> -Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.....	12
<b>Figura 4</b> - Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores da lignina. Cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III). ....	13
<b>Figura 5</b> - Ilustração de uma possível estrutura da lignina. ....	13
<b>Figura 6</b> - Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose. ....	14
<b>Figura 7</b> - Esquema representativo da organização das cadeias de celulose das plantas. A) representação de várias fibras; B) fração da parede da fibra, constituída por microfibrilas (zonas claras) e por componentes não celulósicos (zonas escuras); C) microfibrilas; D) fibrilas elementares; E) cadeias de celulose, zonas cristalinas alternadas por zonas amorfas; F) células unitárias de celulose cristalina; G) unidade de celobiose. Fonte: Tomé, 2008. ....	15
<b>Figura 8</b> - Estrutura hierárquica da constituição de uma microfibrila. ....	16
<b>Figura 9</b> - Estruturas cristalinas das celuloses nativas. A celulose I $\alpha$ apresenta uma estrutura cristalina triclínica (a) enquanto a celulose I $\beta$ monoclinica (b). ....	17
<b>Figura 10</b> - Distinção entre celulose I $\beta$ e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio. ....	18
<b>Figura 11</b> - Estrutura cristalina da celulose I $\beta$ e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I $\beta$ ) e ao plano 010 (celulose II). ....	19
<b>Figura 12</b> - Principais processos de produção de celulose regenerada, via derivatização e via direta.....	21
<b>Figura 13</b> - Imagem obtida por Mukherjee e colaboradores em 1952.....	22
<b>Figura 14</b> - Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida. ....	23
<b>Figura 15</b> - Esquema do viscosímetro de Ostwald.....	34
<b>Figura 16</b> - Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade.....	34
<b>Figura 17</b> -Fibras de celulose de manga, A) Bruto (CB) e B) Purificado (CP).....	38
<b>Figura 18</b> - Materiais de partida; A) celofane, B) manga, C) PK.....	38
<b>Figura 19</b> - Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose da superfície dos nanocristais de celulose durante a hidrólise com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	40

<b>Figura 20</b> - Suspensões dos NCC resultantes; A) Celofane –H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; B) Manga – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; C)Polpa Kraft – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; D) Celofane – HCl; E) Manga HCl; F) Polpa Kraft HCl. ....	41
<b>Figura 21</b> - Difratoformas de DR-X obtidos para; A) Materiais celulósicos de partida; B) NCC de polpa Kraft de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl; C) NCC de Manga de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl; D) NCC de Celofane de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl.....	42
<b>Figura 22</b> - Imagens de NCC de celofane hidrolisados comHCl.....	45
<b>Figura 23</b> - Imagens de NCC de celofane hidrolisados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	45
<b>Figura 24</b> – Imagens de NCC de manga hidrolisados com HCl. ....	46
<b>Figura 25</b> - Imagens de NCC de manga hidrolisados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	46
<b>Figura 26</b> - Imagens de NCC extraídos de polpa Kraft hidrolisados com HCl.....	46
<b>Figura 27</b> - NCC de polpa Kraft hidrolisados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	47
<b>Figura 28</b> – Histograma de distribuição dos comprimentos para todas as condições de hidrólise.....	48
<b>Figura 29</b> – Histograma da distribuição de diâmetro para todas as condições de hidrólise.....	49
<b>Figura 30</b> – Histograma para a distribuição da razão de aspecto (L/D) para todas as condições de hidrólise.....	50
<b>Figura 31</b> – Curvas de TG para todos os NCC.....	52
<b>Figura 32</b> – Esquema simplificado da mudança de gráficos e da região selecionada para os cálculos cinéticos, análogo para todas as amostras de NCC.....	54
<b>Figura 33</b> – Dados obtidos do plote de Log $\beta$ por 1000/T usando o método ASTM E 1641 para a amostra de NCC obtidos sob diferentes condições.....	57
<b>Figura 34</b> – Comparação da energia de ativação em função da conversão( $\alpha$ ) entre NCC extraídos com HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	58
<b>Figura 35</b> – Plote de ln ( $\beta/T^2m$ ) por 1000/T <sub>m</sub> usando o método de Kissinger para amostra de NCC obtidos sob diferentes condições.....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores dos teores de celulose, hemicelulose, cinzas e lignina dos materiais celulósicos.....	39
<b>Tabela 2</b> – Valores de quantidade de enxofre (%S), grau de polimerização (GP) e potencial zeta (PZ) para as amostras de NCC.....	41
<b>Tabela 3</b> – Índice de cristalinidade dos materiais celulósicos de partida, e dos NCC extraídos das diferentes condições.....	44
<b>Tabela 4</b> - Valores de comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D), grau de polimerização (GP) e massa molar viscosimétrica (Mv) dos NCC extraídos de diferentes processos de hidrólise.....	47
<b>Tabela 5</b> – Temperatura inicial T(i), final T(f), máxima T(Max) e inicial do evento térmico principal T(onset).....	53
<b>Tabela 6</b> – Fator pré-exponencial e Energia de ativação para amostras de NCC de PK extraídos com HCl e com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calculados pelo método ASTM 1641.....	55
<b>Tabela 7</b> – Valores da ordem de reação (n), da energia de ativação e do fator pré-exponencial, calculados através do método de Kissinger.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**AFM** – microscopia de força atômica

**CB** – caroço de manga bruto (antes do tratamento de purificação)

**CEL** – celofane

**CN** - Cellulose nanocrystals

**CP** – caroço de manga purificado (depois do tratamento de purificação)

**D** – diâmetro

**DR-X** – difração de raios-x

**DTG** – termogravimetria derivativa

**GP** – grau de polimerização

**ICr** – índice de cristalinidade relativo

**L** – comprimento

**L/D** – aspecto de razão

**Mv** - Massa molcar viscosimétrica

**NCC** – nanocristais de celulose

**PK** – Polpa de Eucaplitro Urograndis - obtido pelo método Kraft

**PZ** - Potencial Zeta

**TAPPI** – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

**Tc** - Metade da taxa de aquecimento máxima

**TG** - Termogravimetria

**Tm** – Temperatura máxima de degradação (DTG)

**u.a.** – unidades arbitrárias

## RESUMO

A aplicação de nanocristais de celulose (NCC) como agente de reforço para matrizes poliméricas tem atraído considerável atenção, pois os nanocompósitos baseados em NC geralmente exibem propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores em relação ao polímero puro ou compósitos convencionais, e adicionalmente oferecem benefícios ambientais. Tendo em vista a utilização desses NCC como agente de reforço para matrizes poliméricas, a estabilidade térmica destes cristais é um fator chave para que os mesmos possam ser usados como materiais de reforço eficazes, uma vez que as temperaturas de processamento de termoplásticos muitas vezes excede os 200°C.

Neste trabalho foram extraídos NCC de diferentes fontes, celulose de manga purificada (CP), celulose de polpa Kraft de eucalipto (PK) e celofane (CEL), através de hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  e HCl.

As composições químicas dos CP, PK e CEL utilizadas na hidrólise foram determinadas quanto aos teores de  $\alpha$ -celulose, holocelulose, hemicelulose, lignina e cinzas.

Todos os NCC foram caracterizados através de análise elementar (C,H,N,S), difração de raios-x, microscopia de força atômica (AFM) e análise termogravimétrica (TGA).

Através das análises termogravimétricas, foi realizado o estudo cinético de degradação térmica dos NCC, onde foi possível se determinar a conversão ( $\alpha$ ) da decomposição térmica para todas as amostras de nanocristais de celulose. E sob diferentes taxas de aquecimentos 5, 10, 20 e 40°C.min<sup>-1</sup>. Através desses dados pôde-se estimar a energia de ativação envolvida no processo de decomposição térmica aplicando-se os métodos cinéticos ASTM E 1641 e o método cinético de Kissinger.

**Palavras – chaves:** nanocristais de celulose, decomposição térmica, métodos cinéticos.

## ABSTRACT

The use of cellulose nanocrystals (CN) as a reinforcing agent for polymeric matrices has attracted considerable attention because the cellulose nanocrystal-based nanocomposites typically exhibit thermal, mechanical and superior barrier properties compared to the pure polymer or conventional composites and additionally provide environmental benefits. In order to use these to the CN as a reinforcing agent polymer matrix, the thermal stability of these crystals is a key factor in that they can be used as effective reinforcement materials, since the thermoplastic processing temperatures often exceeds 200°C.

In this work CN were obtained from different sources, cellulose of purified mango seed (PMS), eucalyptus kraft pulp (PK) and cellophane (CELL) by acid hydrolysis with HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

The chemical composition of PMS, PK and CELL used in the hydrolysis were determined for the levels of  $\alpha$ -cellulose, hemicelluloses, holocellulose, lignin and ash

All NC were characterized by elemental analysis (C,H,N,S), x - rays diffraction (XRD), atomic force microscopy ( AFM ) and thermogravimetry analysis ( TGA ) .

Through thermogravimetric analysis kinetic study of thermal decomposition of the CN was carried out, it was possible to determine the conversion (  $\alpha$  ) of the thermal decomposition of each sample of NCC under different heating rates of 5 , 10 , 20 and 40 ° C.min<sup>-1</sup> . Through these data was possible to estimate the activation energy involved in the thermal decomposition process by applying kinetic method ASTM E 1641 , and the kinetic method of Kissinger .

**Keywords:** Cellulose nanocrystals, thermal decomposition, kinetics methods.



## 1.INTRODUÇÃO

Existe atualmente considerável interesse no processamento de materiais compósitos poliméricos reforçados com partículas rígidas nanométricas. Esta classe de materiais tem atraído o interesse tanto da comunidade científica como da indústria, sendo conhecida como materiais nanocompósitos. Devido ao efeito da escala nanométrica, estes nanocompósitos apresentam algumas propriedades proeminentes quando comparados aos microcompósitos convencionais produzidos através da mesma fonte. Hoje em dia a aplicação de nanopartículas e o desenvolvimento de novos materiais nanocompósitos é restringido por sua disponibilidade limitada e por sua forte tendência em formar agregados, impedindo sua dispersão homogênea dentro de uma matriz contínua, a qual é a etapa chave requerida para desempenhos mecânicos elevados. Consequentemente a isso, nos últimos anos, muitos esforços têm sido direcionados para obtenção e uso de nanocristais obtidos a partir de polissacarídeos, tais como celulose, que é uma fonte abundante para obtenção de nanopartículas (nanocristais de celulose), largamente disponível em todo mundo. Porém, os nanocristais de celulose apresentam limitações na aplicação em matrizes poliméricas com relação à sua baixa estabilidade térmica, o que leva, muitas vezes, a uma impossibilidade de uso destas nanopartículas como agente de reforço em polímeros com elevadas temperaturas de fusão, que durante o processamento do nanocompósito poderá levar a uma degradação dos nanocristais de celulose. A estrutura cristalina da celulose é um ponto chave na degradação térmica dos nanocristais, e dependendo da fonte de extração podemos obter celulosas com diferentes arranjos cristalinos. Outro fator que pode afetar a estrutura cristalina dos nanocristais de celulose são os processos de isolamento dos mesmos. Neste trabalho iremos extrair nanocristais de diferentes fontes de celulose, visando a obtenção de diferentes estruturas cristalinas, e assim, estudar a degradação térmica dos mesmos relacionando com os diferentes arranjos cristalinos, e propor um modelo cinético de degradação térmica dos mesmos. Este estudo irá fornecer subsídios para estudos de aplicação de nanocristais de celulose em matrizes poliméricas na preparação de nanocompósitos, uma vez que iremos demonstrar quais seriam as estruturas mais indicadas para aplicação em processamento de polímeros com elevadas temperaturas de fusão sem que haja degradação dos nanocristais.

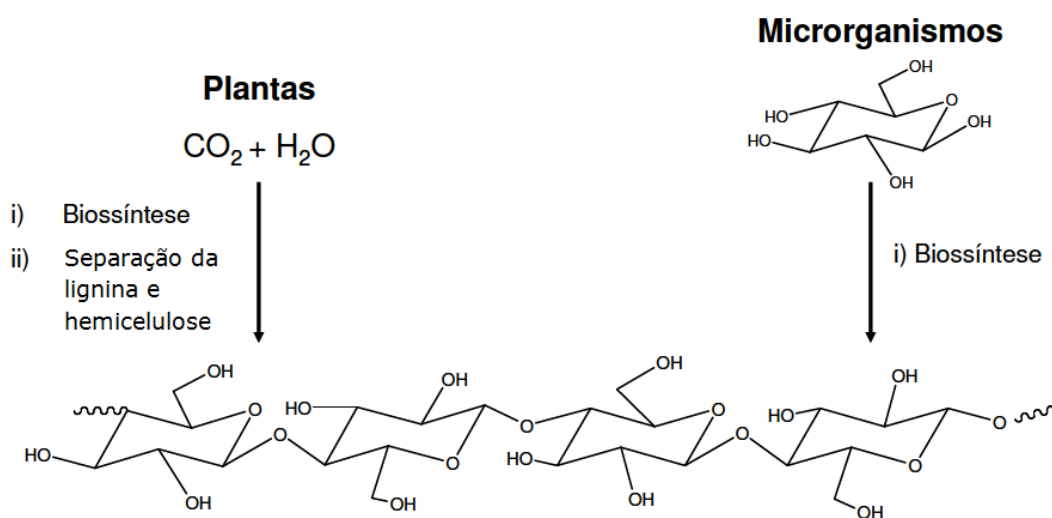
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Celulose

A celulose é o componente majoritário da parede celular das fibras vegetais, representando no caso da madeira 40-50% da sua matéria seca [Sjöström, 1993; Gilbert e Kadla, 1998]. É, sem dúvida, a matéria-prima natural mais abundante, são biossintetizadas cerca de  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas por ano em nível mundial [Klemm et al. 1998].

#### 2.1.1 Vias biossintéticas

Industrialmente, a celulose é isolada essencialmente a partir de fontes vegetais, da madeira das árvores como o pinho, o eucalipto e o abeto. Na madeira, material compósito natural, a celulose existe embebida numa matriz de lignina e de outros polissacarídeos (hemiceluloses) e para ser isolada passa por inúmeros processos químicos de separação e purificação. No entanto, é a partir do algodão que se obtém a forma vegetal mais pura de celulose, pois o algodão é constituído por cerca de 99,8% deste polissacarídeo. A celulose também pode ser produzida extracelularmente por bactérias não patogênicas, como por exemplo, a *Acetobacter xylinum* [Klemm et al. 1998]. Na Figura 1 são apresentadas as duas formas de obtenção da celulose.

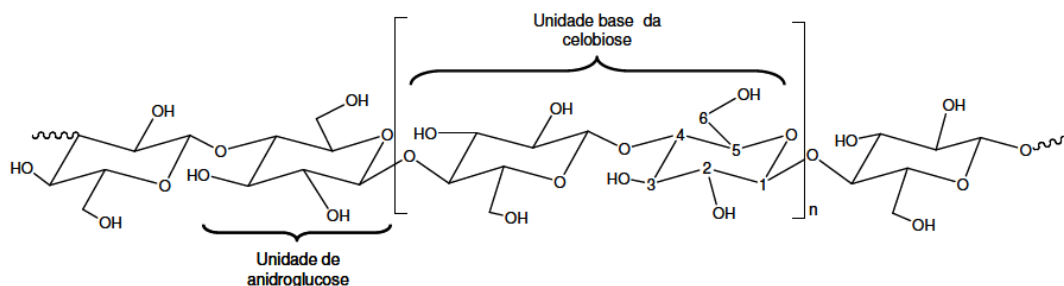


**Figura 1-** Esquema representativo das duas formas de obtenção da celulose.

Fonte: Klemm et al. 2001.

### 2.1.2 Estrutura molecular

A celulose é um homopolímero linear, constituído por unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose que se encontram unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  (Figura 2) [Klemm et al. 1998]. Geralmente, na cadeia de celulose, estas unidades assumem a conformação em cadeira. Neste tipo de conformação, os grupos -OH e -CH<sub>2</sub>OH e as ligações glicosídicas assumem posições equatoriais e os átomos de hidrogênio ocupam as posições axiais. A unidade estrutural da celulose, a celobiose, é formada por duas unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose com um ângulo de disposição entre elas de 180° [Sjöström et al. 1993].



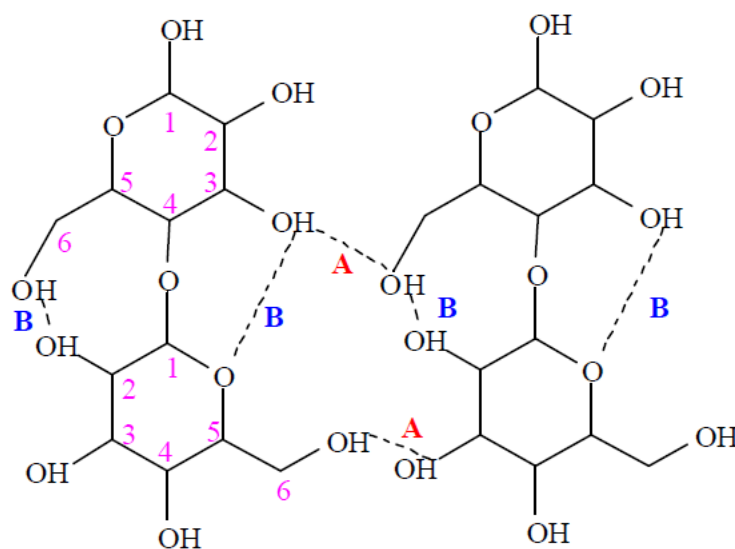
**Figura 2** - Estrutura molecular da celulose.

Fonte: Klemm et al., 1998

As propriedades hidrofílicas da celulose devem-se aos grupos hidroxila (OH) que se encontram em posição equatorial no tipo de conformação adotada pelo anel glicopiranosídico, o que provoca a formação de um local hidrofílico paralelo ao plano do anel. Por outro lado, os grupos CH estão ligados em posição axial a outro anel de glucopirranose, o que origina um local hidrofóbico perpendicular ao plano do anel [Kondo, 2005]. O grau de polimerização (GP) de uma cadeia de celulose é definido como o número de unidades de anidroglicose ligadas entre si por ligações glicosídicas. A celulose nativa pode ter graus de polimerização até 10.000, dependendo da sua origem [Sjöström, 1993; Klemm et al., 1998].

Ao longo das cadeias de celulose existem três grupos hidroxila livres por cada unidade de glucose, nas posições C2, C3 e C6, como é possível verificar na Figura 2. Estes grupos atuam como centros ativos que podem interagir entre si, através da formação de ligações de hidrogênio. Estas ligações podem ser intramoleculares, se

ocorrem entre grupos hidroxila da mesma molécula ou, intermoleculares se ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias de celulose diferentes [Klemm et al., 1998]. As ligações intramoleculares, como mostradas na Figura 3, ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia e são estas ligações que conferem rigidez à mesma. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Logo, a celulose é um polímero altamente hidrofílico, sem, contudo ser solúvel em água e apresenta estrutura semicristalina [de Almeida, 2009; de Mesquita, 2012; D'almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Klemm et al., 2005].



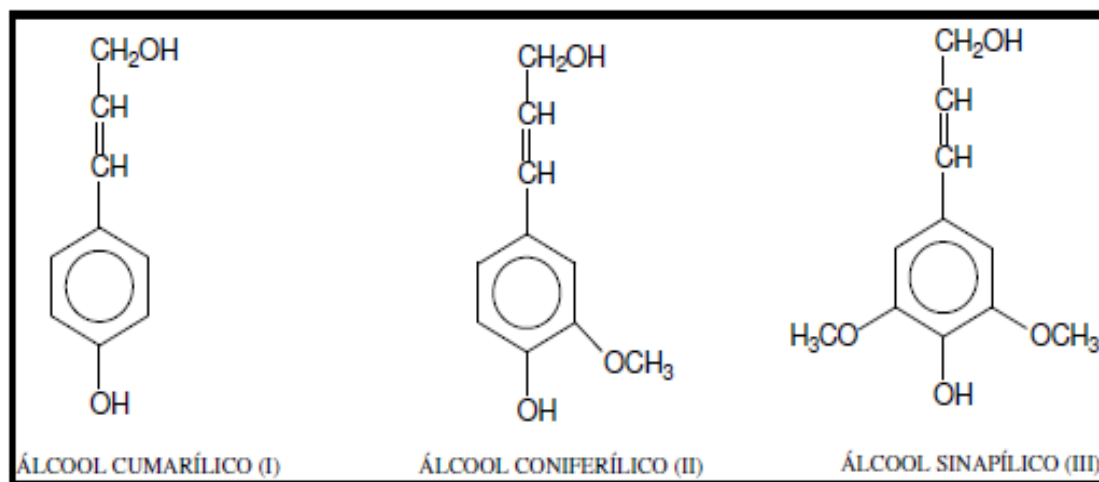
**Figura 3** -Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.

Fonte: de Mesquita, 2012

## 2.2. Lignina

A lignina é uma das substâncias mais complexas dentre os materiais de alta massa molar que ocorrem na natureza, sendo formada pela polimerização desidrogenativa de unidades fenilpropânicas derivadas de três alcoóis: cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III), apresentados na Figura 4. O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula, gerando uma estrutura amorfa, altamente ramificada e com diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono. Além de ligações carbono-carbono, a lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura

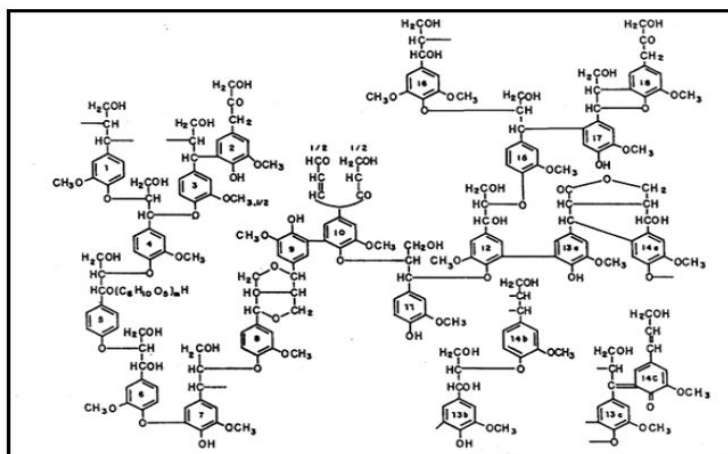
molecular, tais como ligações duplas, carbonilas, carboxílicos e metoxílicos. Estes grupamentos atuam, juntamente, como um complexo policromóforico que absorve comprimentos de onda desde o ultravioleta até o visível conferindo tonalidades de cor escuras às fibras vegetais [D'almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Moreira, 2010; Pasquini, 2004].



**Figura 4** - Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores da lignina. Cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III).

Fonte: Sakakibara, 1980

A lignina pode ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa [Silva et al., 2009]. A Figura 5 mostra uma possível representação para a lignina.



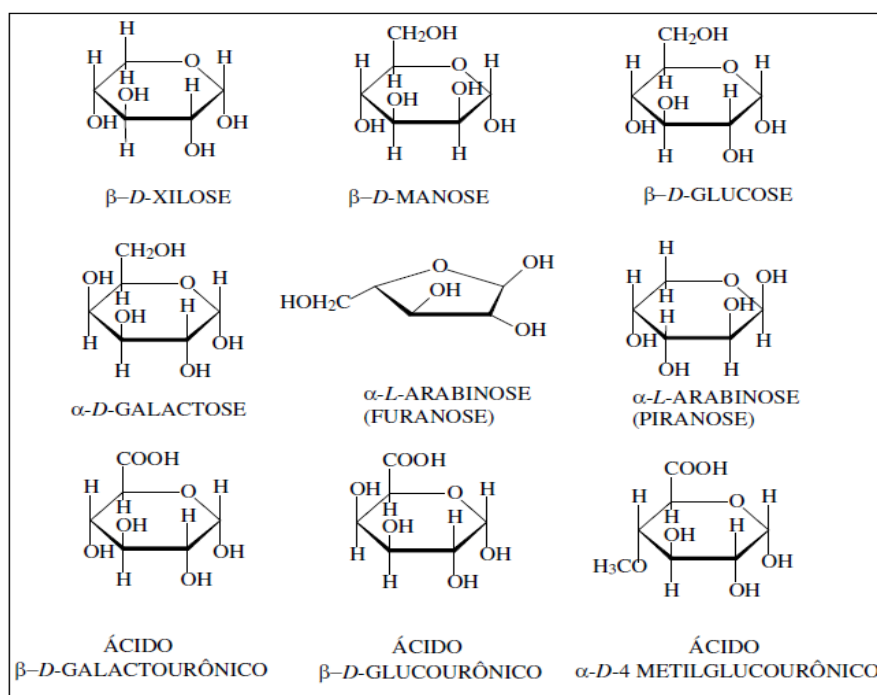
**Figura 5** - Ilustração de uma possível estrutura da lignina.

Fonte: Sakakibara, 1980.

A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, além de causar um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais (material hidrofóbico) [Moreira, 2010].

### 2.3. Hemiceluloses

As hemiceluloses consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, apresentam cadeias ramificadas, GP (na faixa de 100 a 200) bastante inferior ao da celulose e são essencialmente amorfas. Algumas unidades de açúcares que comumente compõem as hemiceluloses podem ser observadas na Figura 6.



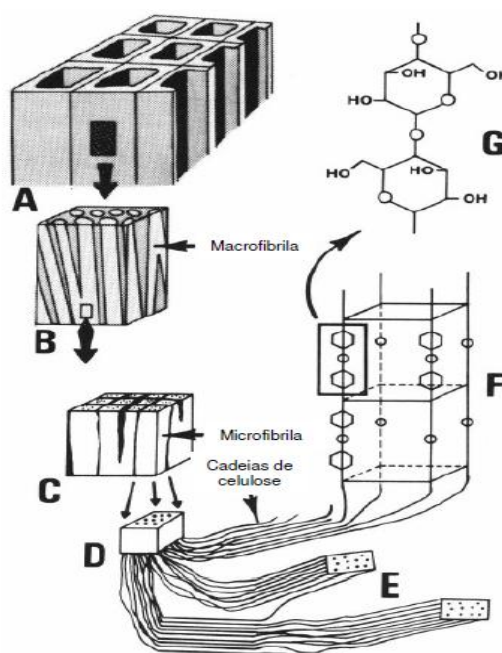
**Figura 6** - Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose.

Fonte: N-S Hon e Shiraishi, 2000.

As hemiceluloses exercem importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuam como ligantes entre celulose e lignina, mas tem pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido a baixa massa molar e a estrutura amorfa as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis em relação a celulose, desta forma, a grande importância das hemiceluloses reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol [Pasquini, 2004; Moreira, 2010].

## 2.4. Estrutura morfológica da parede celular das plantas

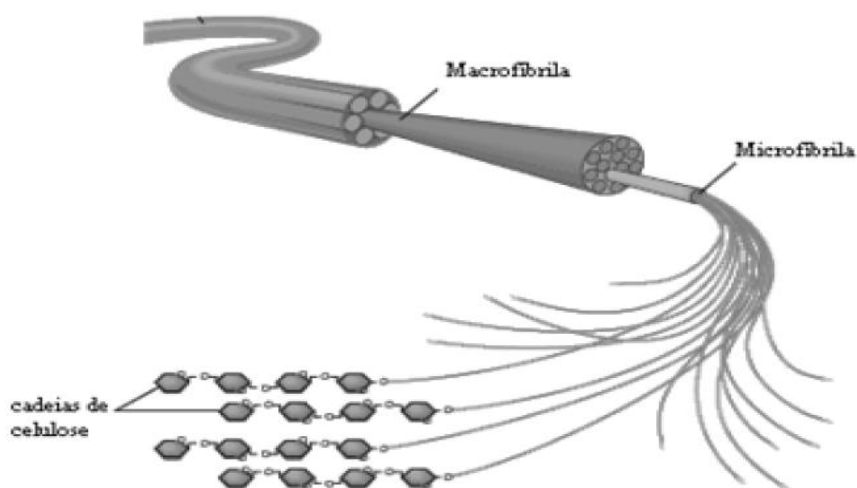
As ligações por pontes de hidrogênio estabelecidas entre as cadeias de celulose são responsáveis pela formação de fibrilas elementares, nas quais existem zonas cristalinas alternadas com zonas amorfas. As fibrilas elementares agregam-se formando microfibrilas e macrofibrilas que por sua vez se ligam e constituem fibras de celulose [Sjöström, 1993; Klemm et al., 1998]. Na Figura 7 é apresentado um esquema da organização da celulose na parede celular das plantas.



**Figura 7** - Esquema representativo da organização das cadeias de celulose das plantas. A) representação de várias fibras; B) fração da parede da fibra, constituída por macrofibrilas (zonas claras) e por componentes não celulósicos (zonas escuras); C) microfibrilas; D) fibrilas elementares; E) cadeias de celulose, zonas cristalinas alternadas por zonas amorfas; F) células unitárias de celulose cristalina; G) unidade de celobiose. Fonte: Tomé, 2008.

Devido à sua estrutura fibrosa, resultante das fortes ligações por pontes de hidrogênio inter e intra-moleculares, a celulose possui uma elevada resistência mecânica e é insolúvel em água e na maior parte dos solventes [Klemm et al. 2005]. Visto que a ordenação das macromoléculas nas fibras de celulose não é uniforme, ao longo da sua estrutura, a sua reatividade depende do fator acessibilidade. As fibras de celulose exibem zonas cristalinas, responsáveis pela rigidez, densidade e resistência à tração e, zonas amorfas, nas quais as reações decorrem mais rapidamente, por serem zonas de maior desordem e onde os grupos hidroxila se encontram mais acessíveis. Então, para promover reações com a celulose é comum eliminar algumas das ligações interfibrilares. A celulose pode sofrer processos de intumescimento inter e intrafibrilar, que conduzem a um aumento do peso e do volume do material [Klemm et al.,1998; Gilbert e Kadla, 2005].

As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas tanto por forças de van der Waals quanto por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares o que possibilita a formação das microfibrilas (estruturas maiores formadas por microfibrilas), como mostrado na Figura 8. Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas. As regiões cristalinas resultam da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos [de Mesquita, 2012; Moon et al., 2011]



**Figura 8** - Estrutura hierárquica da constituição de uma macrofibrila.

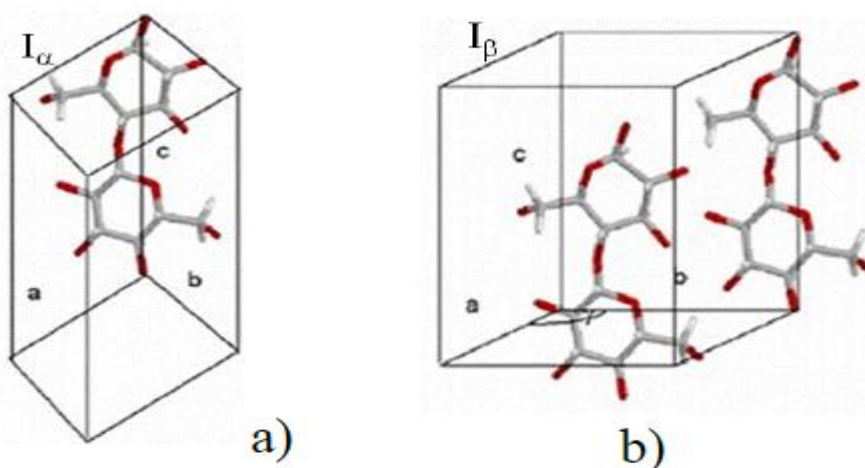
Fonte: de Mesquita, 2012.



## 2.5. Polimorfos da Celulose

Nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos) para formar o volume total do cristal. Em cristalografia, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. A cela unitária tem dimensões bem definidas. No caso da celulose existem mais de uma forma polimórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária. Seis polimorfos de celulose, tipo I (celulose nativa), II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, e IV<sub>II</sub>, foram identificados.

Estudos de ressonância magnética nuclear de carbono 13 em estado sólido mostraram que as celulosas nativas apresentam duas formas cristalinas distintas, I $\alpha$  e I $\beta$ . O polimorfo I $\alpha$  possui uma estrutura cristalina triclínica (parâmetros de cela:  $a = 6,717 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,962 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,40 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 118,1^\circ$ ,  $\beta = 114,8^\circ$  e  $\gamma = 80,37^\circ$ ) contendo somente uma cadeia por cela unitária (Figura 9a), sendo a estrutura dominante em celulose proveniente de algas e bactérias. Já a forma I $\beta$ , possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de cela:  $a = 7,784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,201 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 96,5^\circ$ ) com duas cadeias de celulose por cela unitária (Figura 9b). Esta estrutura é dominante em plantas superiores (polimorfo I $\beta$  é o termodinamicamente mais estável). De fato as duas estruturas coexistem em proporções que variam com a fonte [de Mesquita, 2012; Klemm et al., 2005; Moon et al., 2011].



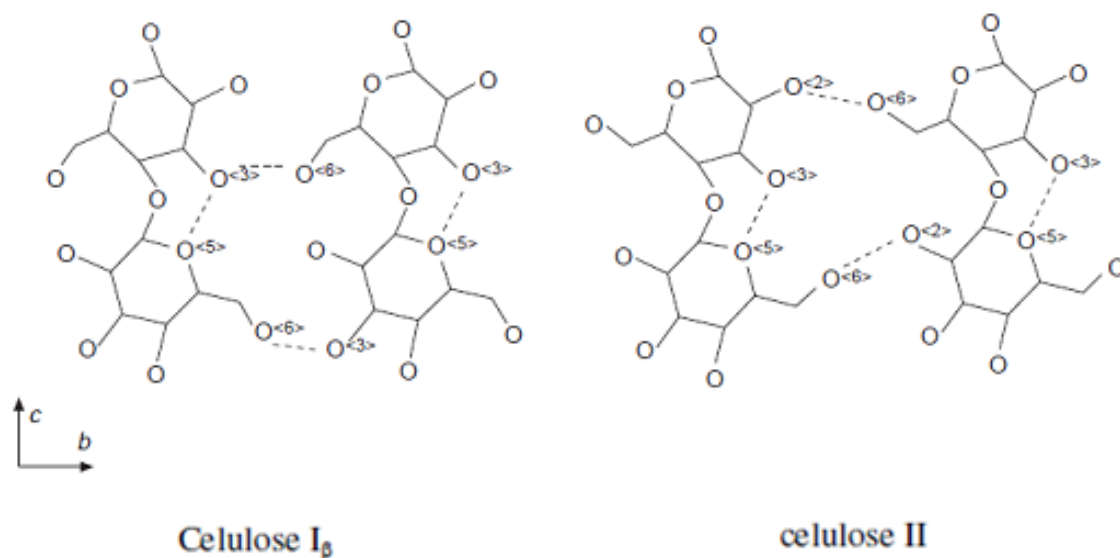
**Figura 9** - Estruturas cristalinas das celulosas nativas. A celulose I $\alpha$  apresenta uma estrutura cristalina triclínica (a) enquanto a celulose I $\beta$  monoclinica (b).

Fonte: Moon et al., 2011.

Das outras formas possíveis, a celulose II é que possui a estrutura mais estável, sendo também a de maior relevância técnica, pois é utilizada para preparar materiais como celofane, rayon e tencel [de Mesquita, 2012]. Ela pode ser obtida a partir da celulose I por tratamento com hidróxido de sódio aquoso (mercerização) ou por dissolução da celulose e posterior precipitação/regeneração [O'Sullivan, 1997].

## 2.6. Diferenças estruturais entre Celulose tipo I e II.

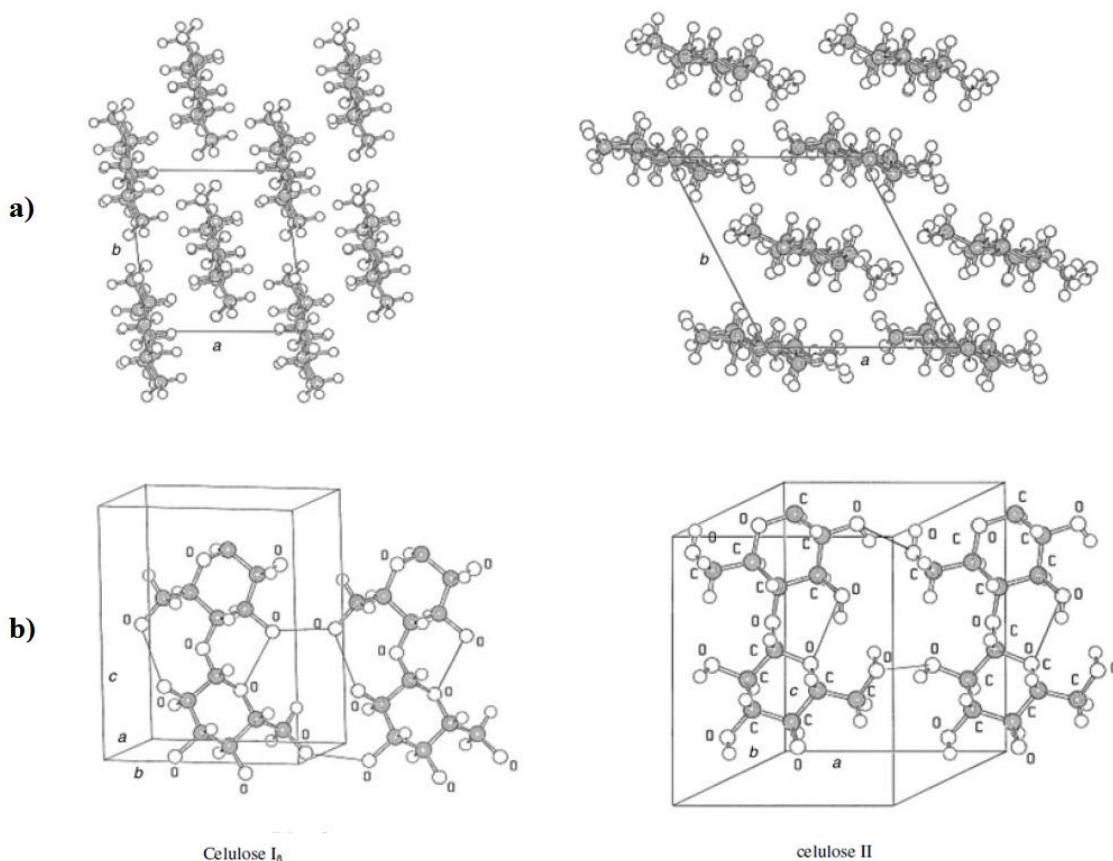
As diferenças principais entre as estruturas de celulose tipo I e II, são com relação molecular das moléculas de celulose adjacentes, bem como das posições das ligações de hidrogênio intermolecular, como mostrado pela Figura 10.



**Figura 10** - Distinção entre celulose I $\beta$  e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio.

Fonte: O'Sullivan, 1997.

As moléculas de celulose tipo I possuem orientação paralela entre elas, enquanto que as celulose tipo II possui orientação antiparalela, como apresentado pela figura 11.



**Figura 11** - Estrutura cristalina da celulose I $\beta$  e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I $\beta$ ) e ao plano 010 (celulose II).

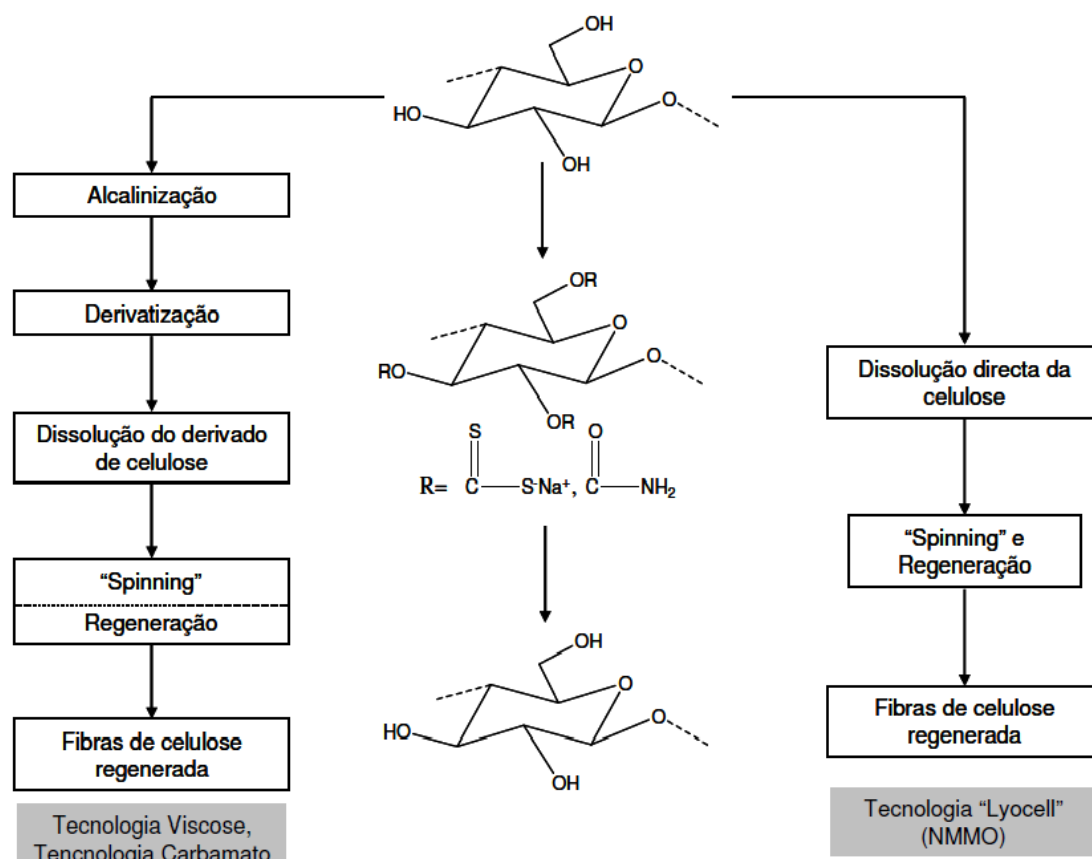
Fonte: Klemm et al. 2005.

Ambas as estruturas observadas na Figura 10 apresentam ligações de hidrogênio intra-cadeias dominantes na posição O3-H....O5. Estas ligações de hidrogênio dão à celulose a rigidez e linearidade da cadeia. A grande diferença entre a celulose I e II surge em relação às ligações de hidrogênio inter-cadeias. Na Figura 10 observa-se que a celulose I apresenta predominantemente as ligações de hidrogênio em relação à posição O6-H....O3 e na celulose II o conjunto dominante se refere a posição O6-H....O2. Este fato tem influência direta na estrutura do retículo cristalino como pode ser observado na Figura 11 [de Souza, 2009].

## 2.7. Produtos obtidos a partir de celulose regenerada – Celofane

Outro segmento importante na indústria de processamento da celulose é representado por produtos obtidos a partir de celulose regenerada, que incluem principalmente fibras de celulose regeneradas, mas também filmes (*p.e.* celofane),

membranas e esponjas [Fink et al., 2001]. O mercado de produção de celulose regenerada é liderado pela produção de viscose, obtida a partir de um método com mais de cem anos. Este método consiste na dissolução das fibras de celulose, provenientes da madeira ou do algodão, numa solução de hidróxido de sódio à qual é adicionado dissulfureto de carbono ( $\text{CS}_2$ ). A pasta de celulose com  $\text{CS}_2$  é convertida em xantato, intermediário metaestável, solúvel em hidróxido de sódio aquoso. Através da sua precipitação e simultânea degradação do xantato é possível obter celulose regenerada com elevado grau de pureza [Klemm et al., 2005]. Os filmes transparentes de celulose (celofane) são produzidos principalmente através do processo de viscose. Apesar das suas propriedades vantajosas, como transparência, estabilidade dimensional, resistência e flexibilidade, este material é altamente hidrofílico e, em contato com a umidade do meio ambiente fica intumescido, o que altera as suas propriedades de barreira a gases como o oxigênio e dióxido de carbono. Devido a este fato, aos altos custos de produção e aos problemas ambientais provenientes do processo de produção, este material perdeu algum terreno nas últimas décadas, para os polímeros convencionais [Fink et al., 1999]. Este método de obtenção de viscose também é usado para produzir fibras de celulose regenerada (“*Rayon*”), que possuem propriedades excelentes para aplicação na indústria têxtil [Klemm et al., 2005; Fink et al., 2001]. Porém, a via de obtenção industrial da viscose é tecnologicamente complexa e possui problemas ambientais devido ao uso de  $\text{CS}_2$ . No sentido de diminuir as emissões de enxofre e de satisfazer de forma econômica os cada vez mais exigentes padrões ambientais, sem investir muito dinheiro em sistemas de purificação de água e de gases, foram desenvolvidos diferentes métodos para a produção de celulose regenerada em nível industrial [Klemm et al., 2005] e os principais processos de produção de celulose regenerada são apresentados na Figura 12.



**Figura 12** - Principais processos de produção de celulose regenerada, via derivatização e via direta

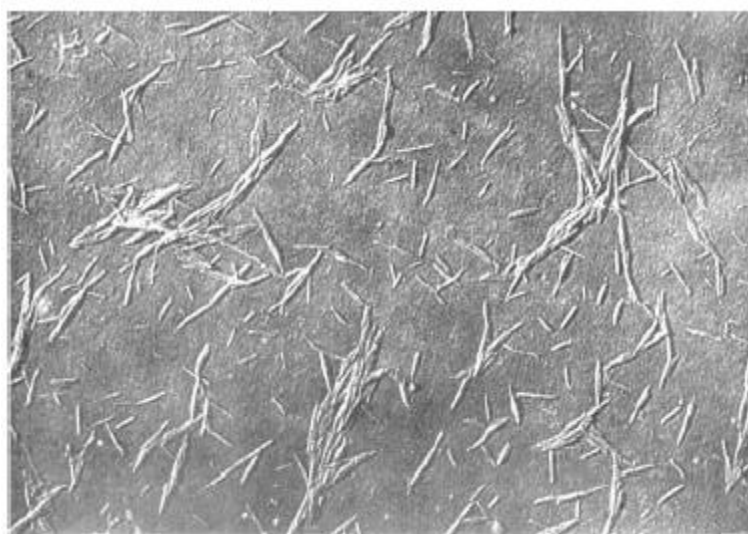
Fonte: Klemm et al., 2005.

Todos estes produtos obtidos por dissolução e precipitação da celulose vegetal, resultam em materiais onde a estrutura cristalina da celulose é predominantemente do tipo II.

## 2.8. Nanocristais de Celulose

Nanocristais de celulose (NCC) são denominados como partículas de celulose de alta cristalinidade (monocristais quase sem defeitos) e com, pelo menos, uma dimensão menor ou igual a 100 nm [Flauzino Neto et al., 2013]. Existem diferentes denominações para essas nanopartículas, por exemplo, cristalitos de celulose, cristais de celulose, nanocristais de celulose, celulose nanocristalina, monocristais de celulose e microcristais de celulose [Silva e D'Almeida, 2009; Lima e Borsali, 2004; Peng et al., 2011; Samir et al., 2005; Shi et al., 2011].

A “descoberta” dos NCCs tem sido atribuída a Rånby [Rånby, 1949 e Rånby 1951] que foi o primeiro a reportar sobre a obtenção de suspensões coloidais de celulose através da hidrólise controlada com ácido sulfúrico. Anteriormente os pesquisadores Nickerson e Habrle, [Nickerson e Habrle, 1947] tinham observado que a degradação de celulose com solução ácida em ebulição atingia um limite após um determinado tempo de reação. Ainda na década de 1950 Mukherjee e colaboradores [Mukherjee et al, 1952; Mukherjee e Woods, 1953], utilizando microscopia eletrônica de transmissão, observaram pela primeira vez que as partículas obtidas da suspensão hidrolisada após secagem eram compostas por agregados de estruturas em forma de agulha (Figura 13) e que estas estruturas tinham a mesma estrutura cristalina das fibras da celulose original.



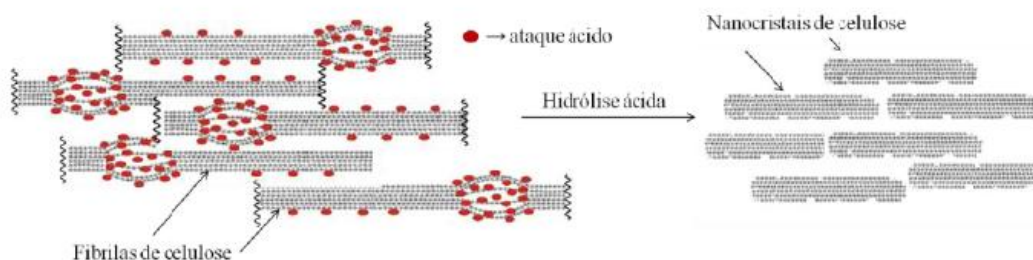
**Figura 13** - Imagem obtida por Mukherjee e colaboradores em 1952.

Fonte: Mukherjee et al., 1952.

As principais características que estimulam a utilização dos NCC enquanto agentes de reforço em matrizes poliméricas são: a enorme área superficial específica (estimada em várias centenas de  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), o grande módulo de elasticidade (cerca de 150 GPa), a alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a grande capacidade de reforço à baixos níveis de carga [Dufresne, 2003; Šturcová et al., 2005]. Outras vantagens atraentes dos NCC são: baixa densidade (cerca de  $1,566 \text{ g.cm}^{-3}$ ), natureza não abrasiva (menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento), caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, os NCC provêm de fontes naturais renováveis que são muito abundantes, portanto de baixo custo, não é necessário sintetizá-los, suas dimensões nanométricas permitem a produção de filmes compósitos com excelente transmitância de luz visível e são facilmente modificados quimicamente

(a sua estrutura molecular tem uma superfície reativa com de grupos hidroxila laterais, que facilitam a enxertia de espécies químicas para atingir propriedades de superfície diferentes) [Samir et al., 2005; Lahiji et al., 2010; Li et al., 2009; Liu et al., 2010; Moon et al., 2011; Peng et al., 2011; Flauzino Neto et al., 2013]. Como desvantagens, podem ser citadas a baixa temperatura de processamento ( $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e a falta de uniformidade de suas propriedades, dependendo da origem e sazonalidade.

Atualmente, os NCC são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática [Filson et al., 2009], hidrólise assistida por ultrassom [Filson e Dawson-Andoh, 2009], dissolução em N,N- dimetilacetamida (DMAc)/LiCl [Oksaman et al., 2006] e líquidos iônicos [Man et al., 2011]. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Durante a reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são rapidamente atacadas em comparação com os domínios cristalinos que permanecem intactos após o processo, como exemplificadas na Figura 14 [Habibi et al., 2010].



**Figura 14** - Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.

Fonte: Habibi et al, 2010.

No que diz respeito a extração por hidrólise ácida, a temperatura, o tempo de reação, o tipo do ácido, a concentração de ácido e a proporção de ácido/celulose são parâmetros importantes, pois afetam a morfologia e propriedades dos NCC [Silva e D’Almeida, 2009; Habibi et al., 2010; Peng et al., 2011; Teixeira et al., 2011].

A razão de aspecto (L/D) dos NCC é um parâmetro crucial que tem uma influência notável sobre a capacidade de reforço da nanopartícula quando incorporada em uma matriz polimérica. Portanto, as condições de hidrólise ácida devem ser cuidadosamente estudadas e controladas de modo a obter um material com a morfologia desejada [Eichhorn et al., 2010; Martinez -Sanz et al. 2011].

Sabe-se que a morfologia e propriedades dos NCC influencia o seu desempenho como agente de reforço, também é conhecido que a morfologia e as propriedades dos

NCC dependem da fonte original de celulose. Portanto, o desempenho dos NCC como partículas de reforço depende da fonte original de celulose. Assim, o desenvolvimento de NCC a partir de diferentes fontes de celulose é relevante [Flauzino Neto et al., 2013].

## 2.9. Considerações teóricas para os parâmetros cinéticos.

A equação fundamental usada em todos os estudos cinéticos é geralmente descrita por:

$$\frac{\delta\alpha}{\delta t} = k(T)f(\alpha) \quad \text{equação (1)}$$

Onde  $\frac{\delta\alpha}{\delta t}$  é a taxa de conversão,  $k$  é uma taxa constante e  $f(\alpha)$  é o modelo de reação, uma função dependente do mecanismo da reação.

A equação (1) expressa a taxa de conversão,  $\frac{\delta\alpha}{\delta t}$ , a temperatura constante como função da redução na concentração do reagente a taxa constante. Nesse estudo, a taxa de conversão  $\alpha$  é definida como:

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

Em que  $m_0$ ,  $m_f$  e  $m_t$ , são as massas iniciais e finais da amostra e a massa em um tempo ( $t$ ), respectivamente.

A dependência da temperatura com a constante de velocidade da reação pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{equação (3)}$$

Onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação e  $R$  é a constante dos gases.

A equação (3) acima, pode ser transformada em uma expressão não isotérmica, descrevendo a taxa de reação como uma função da temperatura, em uma taxa de



aquecimento constante,  $\beta$  [Ramajo-escalera et al., 2006], conforme definido pela equação (4).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad \text{equação (4)}$$

Em que  $\beta$  é a taxa de aquecimento.

Vários métodos cinéticos podem ser derivados da equação (4). Em geral, eles podem ser divididos em métodos integrais, tais como o de Ozawa (1965) o de Flynn e Wall (1966), e métodos diferenciais tais como Friedman (1964) e Kissinger (1957). Os métodos de Flynn e Wall (ASTM E 1641) e o método de Kissinger foram empregados para calcular os parâmetros cinéticos no presente trabalho.

### 2.9.1 Método cinético de Flynn e Wall (ASTM E 1641)

O Método padrão para investigar a cinética de decomposição térmica por termogravimetria (ASTM E 1641) é baseado em um método de integral isoconversional proposto por Flynn e Wall (1966). Para determinar os parâmetros cinéticos, a energia de ativação de Arrhenius ( $Ea$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ), assume-se que a decomposição obedece a cinética da primeira ordem. Nesse método isoconversional, a temperatura em uma conversão ( $\alpha$ ) é fixada. Então a energia de ativação de Arrhenius pode ser calculada pela equação (5).

$$E_e = -\left(\frac{R}{b}\right) \frac{\Delta \log \beta}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{equação (5)}$$

Em que  $\beta$  ( $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de aquecimento,  $E_e$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) é a energia de Arrhenius estimada,  $b$  é interação de Doyle [Doyle, 1961], fixada em 0,457,  $R$  é a constante ideal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e  $T$  (K) é a temperatura absoluta em uma conversão  $\alpha$ .

O plote de  $\log \beta$  por  $1/T$  para cada nível de conversão  $\alpha$ , deve resultar em uma linha reta. O método dos mínimos-quadrados é utilizado para cada linha e para obter a inclinação da reta  $\Delta(\log \beta) / \Delta \left(\frac{1}{T}\right)$ . A energia de ativação estimada,  $E_e$ , é calculada pela equação (5), fazendo uso do valor de 0,457 para  $b$ . O valor  $E/RT_c$ , foi calculado da

temperatura  $T_c$ , que é a metade do valor da taxa de aquecimento máxima utilizada,  $40^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ , sendo neste trabalho o valor de  $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

### 2.9.2. Método cinético de Kissinger

O método de Kissinger é um método isoconversional diferencial usado para obter parâmetros como a energia de ativação de Arrhenius,  $E$ , assumindo  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , conforme equação (6).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} (1-\alpha)^n \quad \text{equação (6)}$$

Onde  $n$  é a ordem de reação.

O método de Kissinger deriva a energia de ativação da temperatura máxima de degradação ( $T_m$ ), em que a maior taxa da reação ocorre (pico da termogravimetria derivada (DTG)). A energia de ativação,  $E$ , é obtida plotando-se  $\ln(\beta/T_m^2)$  por  $1/T_m$ . Sendo a inclinação da reta,  $\Delta \left[ \ln \left( \frac{\beta}{T_m^2} \right) \right] / \Delta \left( \frac{1}{T_m} \right)$ , igual a  $-E/R$ . A ordem da equação,  $n$ , é obtida da equação (7).

$$n = 1,26S^{1/2} \quad \text{equação(7)}$$

Em que  $S$  é definido pela equação (8), pode ser calculada da derivada da curva de DTG.

$$S = \left| \frac{(d^2\alpha/dt^2)_1}{(d^2\alpha/dt^2)_2} \right| \quad \text{equação(8)}$$

Em que os subscritos 1 e 2 referem-se aos valores dos pontos de inflexão, isto é, onde  $d^3\alpha/dt^3=0$ .

O fator pré-exponencial,  $A$ , pode ser obtido pela inserção dos valores de  $n$  e de  $E$ , na equação (6) e a solucionando.

### 3. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram:

- Extração dos nanocristais de celulose de diferentes fontes: caroço de manga, eucalipto e celofane;
- Caracterização química e estrutural dos diferentes nanocristais obtidos;
- Análise dos parâmetros cinéticos envolvidos na decomposição térmica dos nanocristais de celulose de fibra de caroço de manga, eucalipto e celofane, por análises termogravimétricas;
- Comparação entre as diferentes estruturas celulósicas dos nanocristais (diferentes arranjos cristalinos) das diferentes fontes utilizadas, sobre a degradação térmica dos mesmos.
- Obtenção dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos NCC, através dos métodos cinéticos de Kissinger e ASTM E 1641.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais celulósicos utilizados para o presente estudos foram a celulose do caroço de manga, celulose de polpa de Eucaliptus Urograndis, processada industrialmente pelo método Kraft, e celofane produzido industrialmente. Os caroços de manga utilizadas no trabalho foram cedidos pela empresa Ebba (Araguari-MG), as folhas de polpa Kraft foram cedidas pela empresa Suzano (São Paulo-SP) e as folhas de celofane foram cedidas pela empresa Coopercel (São Paulo- SP). Apenas o caroço de manga foi submetido a etapa de purificação antes da caracterização química e da extração dos NCC.

### 4.1. Materiais

Ácido sulfúrico (95.0 – 98.0 % Vetec, P.A.), Ácido clorídrico (37% Vetec, P.A.) hidróxido de sódio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$  80%, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Synth), membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich).

### 4.2. Purificação

Inicialmente, o caroço de manga bruto (CB) foi tratado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 2% (m/v) durante 4 horas à aproximadamente 100 °C sob agitação mecânica, utilizando-se aproximadamente 15g de fibras para 300mL de solução. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com água da torneira até que o pH do eluído fosse aproximadamente 7 e posteriormente seco a 50 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. Após este tratamento, as fibras foram branqueadas com uma solução composta de partes iguais (v/v) de tampão acetato (27 g de NaOH e 75 ml de ácido acético glacial, diluídos a 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso ( $\text{NaClO}_2$  em água a 1,7% m/m), utilizando-se aproximadamente 18g de fibras e 300mL da solução. O branqueamento foi realizado a 80 °C durante 4 horas. As fibras branqueadas foram filtradas, lavadas com água da torneira até que o pH do eluído fosse aproximadamente 7 e posteriormente secas a 50 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O teor de fibra ao longo destes tratamentos químicos foi de cerca de 4-6% (m/m). O material resultante do processo de purificação foi denominado de

caroço de manga purificado (CP). Estes procedimentos de deslignificação e branqueamento, também têm sido usados e/ou adaptados por outros pesquisadores [de Rodriguez et al., 2006; Siqueira et al., 2010].

### **4.3. Composição Química**

A seguir estão descritos os procedimentos para determinação da composição química (umidade, lignina Klason insolúvel, holocelulose,  $\alpha$ -celulose, hemicelulose e cinzas) do caroço de manga bruto (CB), após o tratamento químico (CP), da polpa kraft de eucalipto (PK) e do celofane (CEL). Todas as determinações foram realizadas com pelo menos três repetições para cada amostra.

#### **4.3.1. Teor de Umidade**

O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa de acordo com a norma TAPPI T264 OM-88. Uma massa de aproximadamente  $2 \pm 0,01$  g de amostra foi colocada em cadinho previamente seco e tarado. Este conjunto foi condicionado em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 2 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Logo em seguida, o conjunto foi colocado na estufa por mais 1 hora a  $105 \pm 3$  °C e foram repetidos os procedimentos de arrefecimento e pesagem até se atingir massa constante (quando as pesagens sucessivas não diferiram por mais de 0,002 g). Assim o teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra depois do processo de secagem.

#### **4.3.2. Teor de Cinzas**

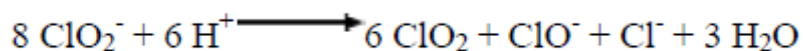
A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com norma TAPPI T211 OM-93. Em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, foi colocada uma massa de aproximadamente 1 g de amostra e o conjunto foi condicionado a temperatura de 800°C em mufla por 2 h. Em seguida o sistema (cadinho + amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de cinzas foi determinado considerando a percentagem de massa do resíduo (amostra após a calcinação) com relação a massa inicial de amostra seca.

#### 4.3.3. Teor de Lignina Klason Insolúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada seguindo a norma TAPPI T13M-54. Uma massa de aproximadamente  $1 \pm 0,01$  g de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) ( $d = 1,64 \text{ g mL}^{-1}$ ), macerada exaustivamente por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tenha um volume total de 575 mL) e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado nº4, previamente seco e tarado. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 12 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,0001g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação a massa inicial de amostra seca.

#### 4.3.4. Obtenção da Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ , produtos estes formados em reações redox de  $\text{ClO}_2^-$  em meio ácido segundo a equação (9).



equação (9)

O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado pelo método do clorito ácido como descrito por Browning [Browning, 1967]. Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais

duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado n°2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

#### 4.3.5. Teor de $\alpha$ -Celulose

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24 % resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado  $\alpha$ -celulose [Browning, 1967]. Transferiram-se 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 100 mL de solução de KOH 5% (m/v) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2, lavada com 50 mL de solução de KOH 5% (m/v) e em seguida com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH 24 % (m/v). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH 24% (m/v), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético 10% (m/v) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a  $105 \pm 3$  °C por 6 horas, e pesado.

O conteúdo de  $\alpha$  -celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

#### 4.3.6. Teor de Hemiceluloses

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose e  $\alpha$ -celulose em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

#### 4.4. Extração de Nanocristais de Celulose

Os nanocristais foram extraídos seguindo três metodologias diferentes. Após a purificação, o CP foi triturado com um liquidificador e passada através de uma peneira de 35 mesh. Primeiramente a hidrólise ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi realizada a 40 °C durante 10 minutos sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de CP foram utilizados 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  11,12 mol L<sup>-1</sup> [Henrique et al., 2013]. A hidrólise com HCl foi realizada a 40°C durante 225 minutos sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de CP foram utilizados 20 mL de HCl 11,97 mol L<sup>-1</sup> [Côrrea et al., 2010].

As folhas de polpa Kraft, foram trituradas em um liquidificador e passadas em uma peneira de 35 mesh. A hidrólise de PK com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi realizada a 45°C durante 50 minutos, sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de PK foram utilizados 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9,17 mol L<sup>-1</sup> [Flauzino Neto et al., 2012]. A hidrólise com HCl foi realizada a 45°C durante 75 minutos sob agitação constante e vigorosa. Para cada grama de PK foram utilizados 25 mL de HCl 11,97 mol L<sup>-1</sup> [Côrrea et al., 2010].

As folhas de celofane foram cortadas em pequenos pedaços. A hidrólise de CEL com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi realizada a 45°C durante 10 minutos sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de CEL foram utilizados 25mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  11,12 mol L<sup>-1</sup>. Já a hidrólise de CEL com HCl foi realizada a 45°C durante 30 minutos sob agitação constante e vigorosa. Para cada grama de CEL foram utilizados 25mL de HCl 11,97 mol L<sup>-1</sup>.

Imediatamente após a hidrólise, todas as suspensões foram diluídas dez vezes com água fria ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) para parar a reação de hidrólise, e centrifugadas duas vezes por 10 min a 7000 rpm para remover o excesso de ácido. O precipitado foi então dialisado contra água da torneira até pH neutro (~5-7 dias). Subsequentemente, a suspensão resultante do processo de diálise foi tratada com um dispersor do tipo Ultraturrax durante 5 minutos a 20.000 rpm e sonicada durante 5 minutos (pulso utilizado: 4 seg ligado e 2 seg desligado, sendo a energia acústica aplicada em torno de 15.000 J). A



suspensão coloidal resultante foi armazenada sob refrigeração a 4 °C com a adição de algumas gotas de clorofórmio ou hipoclorito de sódio, para evitar o crescimento de bactérias e fungos.

#### **4.5. Análise Gravimétrica**

Os rendimentos das hidrólises foram calculados secando alíquotas de volume conhecido, das suspensões de NCC a 105 °C durante 12 horas numa estufa com circulação de ar. O rendimento foi determinado como a porcentagem da massa de NCC da suspensão em relação a massa inicial de fibra seca utilizada na hidrólise.

#### **4.6. Análise Elementar**

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre antes e depois das hidrólises. Essa análise foi realizada em um analisador elementar EA1110-CHNS/O da CE Instruments.

#### **4.7. Análise de potencial zeta**

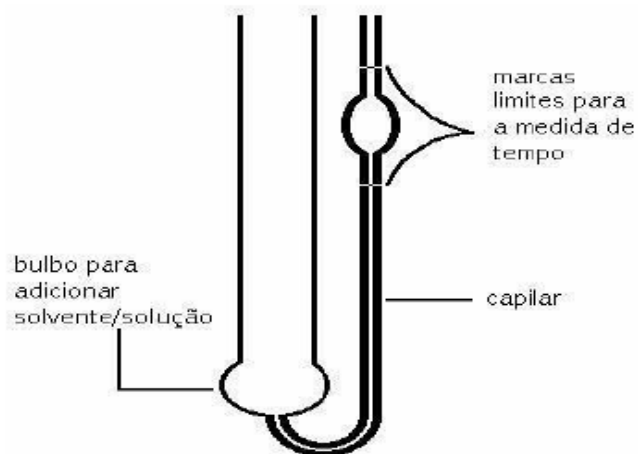
A presença de cargas superficiais dos NCC foram estimadas via análise do potencial zeta a partir de alíquotas das suspensões aquosas dos nanocristais cujas concentrações foram igualadas a 0,005% (m/m). Estas foram medidas utilizando-se um equipamento Malverne 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, UK).

#### **4.8. Massa Molar Viscosimétrica**

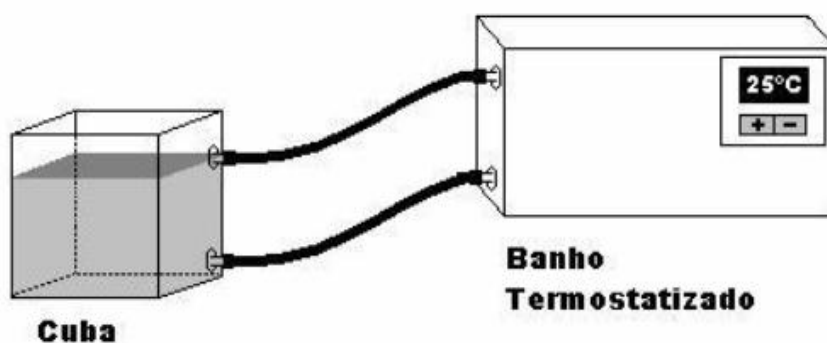
As massas molares viscosimétricas dos NCC foram determinadas a partir da determinação das viscosidades intrínsecas  $[\eta]$  de soluções de NCC em Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II).

As viscosidades intrínsecas  $[\eta]$  das soluções de NCC foram obtidas através das medidas de fluxo do solvente e das soluções num viscosímetro de Ostwald (Figura 15). O sistema solvente usado foi uma mistura de 12,5mL de Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) e 12,5mL de água destilada. O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho

termostatzado na temperatura de 25 °C (Figura 16). Adicionou-se ao viscosímetro a mistura solvente previamente preparada. O nível do solvente foi elevado à marca superior do mesmo usando um pipetador de borracha, e então o tempo de fluxo do solvente foi medido. O mesmo procedimento foi utilizado usando as soluções de NCC. As soluções de NCC foram feitas adicionando-se 0,125 g desses NCC à 25mL da mistura solvente água/hidróxido de bis (etilenodiamino)cobre (II).



**Figura 15** - Esquema do viscosímetro de Ostwald.  
Fonte: Meireles, 2011.



**Figura 16** - Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade.  
Fonte: Meireles, 2011.

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  de uma solução polimérica por extrapolação gráfica [Melo et al., 2006] considerando que a viscosidade intrínseca é definida como mostrado na equação (10).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{sp} / C] \quad \text{equação (10)}$$

Dentre as equações usadas podemos citar as equações de Huggins, equação (11), Kraemer, equação (12), Martin equação (13) e Schulz – Blaschke, equação (14).

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + k_h \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Eq. Huggins} \quad \text{equação (11)}$$

$$\ln \eta_{rel} / C = [\eta] - k_k [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Eq. Kraemer} \quad \text{equação (12)}$$

$$\ln \eta_{sp} / C = \ln[\eta] + k_m [\eta] \cdot C \quad \text{Eq. Martin} \quad \text{equação (13)}$$

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + k_{sb} [\eta] \cdot \eta_{sp} \quad \text{Eq. Schulz – Blaschke} \quad \text{equação (14)}$$

Onde  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca,  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica,  $\eta_{rel}$  é a viscosidade relativa,  $C$  é a concentração da solução em  $\text{g mL}^{-1}$  e  $k$  é uma constante de proporcionalidade. Neste trabalho a viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta [Solomon e Ciuta, 1962], equação (15).

$$\eta_{int} = \sqrt{(2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))} / C \quad \text{equação (15)}$$

Esta equação permite encontrar a viscosidade intrínseca a partir de um único ponto. A equação de Solomon e Ciuta é obtida através da combinação das equações de Huggins e Kraemer, equações (11) e (12) respectivamente. Considerando que as soluções avaliadas são diluídas e que a densidade do solvente e da solução são próximas  $\eta_{rel} \sim t$  (tempo de escoamento da solução)/  $t_o$  (tempo de escoamento do solvente). A viscosidade específica  $[\eta_{sp}]$  é dada por  $[\eta_{rel} - 1]$ .

Ao contrário das determinações por extrapolação gráfica, o método do ponto único independe do valor das constantes uma vantagem considerando também a rapidez em processos em empresas como a determinação da viscosidade intrínseca de polpa celulósica. Com a obtenção da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  é possível encontrar o grau de polimerização (GP) da amostra e de posse deste valor a massa molar viscosimétrica

( $M_v$ ) do polímero pode ser encontrada. O grau de polimerização e a massa molar viscosimétrica média foram obtidos a partir das equações (16) e (17).

$$GP^{0,905} = 0,75 \cdot [\eta] \quad \text{equação (16)}$$

$$M_v = 162 \cdot GP \quad \text{equação (17)}$$

#### 4.9. Difração de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas de raios-X dos NCC foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $40^\circ$ , velocidade de varredura de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$  e resolução de  $0,02^\circ$ . O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu  $K\alpha$  ( $1,5406 \text{ \AA}$ ). Para esta análise, todas as amostras foram secas a  $50^\circ \text{C}$  durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O índice de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais com características de celulose tipo I predominante foram determinados pelo método de Segal [Segal, 1959] equação (18) e dos NCC com características de celulose tipo II, foram calculados através do método Revol [Revol et al., 1987] como mostrado na equação 19.

$$\text{ICr} = [(I_{200} - I_{\text{am}})/I_{002}] \times 100 \quad \text{equação (18)}$$

$$\text{ICr} = [(I_{110} - I_{15,0^\circ})/I_{110}] \times 100 \quad \text{equação (19)}$$

Nestas equações, ICr expressa o grau relativo de cristalinidade, onde  $I_{200}$  e  $I_{110}$  são a intensidade de difração do plano 200 ( $2\theta = 22,8^\circ$ ) e no plano 110 ( $2\theta = 20,0^\circ$ ), e  $I_{\text{am}}$  e  $I_{15,0^\circ}$  são as intensidades de difração em  $2\theta = 18^\circ$  e em  $2\theta = 15^\circ$ , respectivamente.  $I_{200}$  e  $I_{110}$  representam as regiões cristalinas e amorfas, enquanto  $I_{\text{am}}$  e  $I_{15,0^\circ}$  representam apenas a parte amorfa.

#### 4.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas em um equipamento Shimadzu SPM-9600. Uma gota da suspensão dos NCC foi diluída ( $\sim 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ ) e depositada sobre

uma superfície de mica recém clivada e seca com nitrogênio. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico (ou não-contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiros de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de  $42 \text{ N m}^{-1}$ . Os diâmetros (D) e os comprimentos (L) dos nanocristais foram determinados utilizando o software VectorScan (software próprio do equipamento). Para eliminar o efeito de convolução entre a ponta da sonda e as nanopartículas os diâmetros dos nanocristais foram estimados medindo as suas alturas. Cem nanocristais foram escolhidos aleatoriamente e duas medições de altura e uma para o comprimento para cada nanocristal foram feitas para determinar o diâmetro e comprimento médio dos NCC. A razão de aspecto (L/D) dos NCC foi determinada pela razão entre os valores médios de comprimento (L) e os valores médios de diâmetro (D).

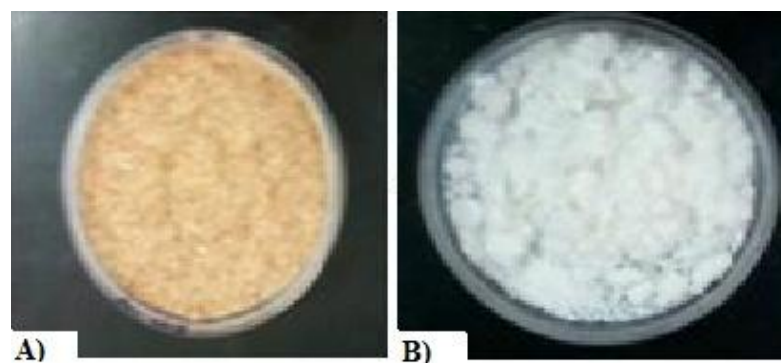
#### **4.11. Análise Térmica**

As estabilidades térmicas dos NCC foram avaliadas com o auxílio de um equipamento de análise termogravimétrica (TGA) da Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 até  $600^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . As análises foram efetuadas em quatro taxas de aquecimento diferentes (5, 10, 20 e  $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Os resultados obtidos foram utilizados para calcular os parâmetros cinéticos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Purificação e Composição Química.

Para a celulose de manga houve primeiramente a etapa de purificação em que o tratamento alcalino foi realizado para remoção de lignina, pectinas, hemiceluloses e proteínas [Dufresne et al., 1997], enquanto que o branqueamento foi aplicado para remover a lignina residual [de Rodriguez et al., 2006; Wang et al., 2007]. O rendimento da purificação foi de 46% (calculado com base na massa inicial seca de CB). A Figura 17 mostra o aspecto físico do caroço de manga antes (CB) e depois da purificação (CP). A coloração do material após a purificação indica que houve remoção de componentes não celulósicos.



**Figura 17** -Fibras de celulose de manga, A) Bruto (CB) e B) Purificado (CP).  
Fonte: Própria autora.

A Figura 18 apresenta a imagem dos materiais celulósicos de partida, celulose de caroço de manga purificado, celulose de eucalipto industrial e celofane industrial, utilizados nos processos de extração dos NCC.



**Figura 18** - Materiais de partida; A) celofane, B) manga, C) PK.  
Fonte: Própria autora

Na tabela 1 estão os valores encontrados para a composição da celulose de manga bruta (CB) e purificada (CP), para celofane e para polpa Kraft. Considerando que são muitos os fatores que podem influenciar a composição química de um material lignocelulósico, por exemplo: diferenças genéticas, diferenças na cultura (época de plantio, tipo de adubação) e ambientais (temperatura, água, clima, alimentação), os valores encontrados para os principais componentes da CB estão de acordo com valores reportados na literatura [Ipharraguerre e Clark, 2003; Zambom et al., 2001].

**Tabela 1:** Valores dos teores de celulose, hemiceluloses, holocelulose cinzas e lignina dos materiais celulósicos.

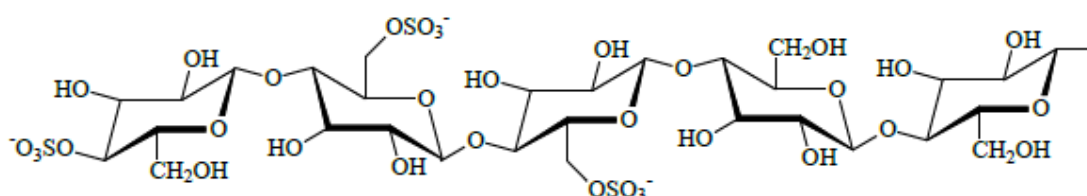
<b>Componentes</b>	<b>Manga Bruta (CB) (%)</b>	<b>Manga Purificada (CP) (%)</b>	<b>Celofane (%)</b>	<b>Polpa Kraft (%)</b>
<b>Celulose</b>	55,00 ± 1,0	86,05 ± 3,02	91,00 ± 0,25	92,14±0,15
<b>Hemiceluloses</b>	20,6±0,03	11,2 ± 4,0	2,53 ± 0,3	6,02±0,11
<b>Holocelulose</b>	75,6±1,03	97,25±7,02	93,53±0,55	98,16±0,26
<b>Teor de cinzas</b>	1,21 ± 1,0	0,35 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,28 ± 0,01
<b>Lignina</b>	22,85 ± 0,21	0,04 ± 0,01	0,00	0,00
<b>Total da matéria seca</b>	99,66 ± 3,27	98,09 ± 7,06	93,65 ± 0,57	98,44 ± 0,27

Os materiais oriundos de processo industrial como a polpa Kraft e o celofane, são constituídos basicamente por celulose, hemiceluloses, resinas procedentes da madeira e minerais procedentes da madeira e, ou, do processo de obtenção da polpa. Como se pode observar pela tabela 1 o total dos componentes não fecham em 100% indicando que existem outros componentes não determinados, possivelmente extrativos polares e apolares [Flauzino et al., 2012], sendo que estes estão presentes em maior quantidade no celofane, onde a soma total foi bem inferior a 100%.

## 5.2. Extração de Nanocristais de Celulose, Análise Elementar e Potencial Zeta.

Os rendimentos das hidrólises com relação à quantidade inicial de fibras secas foram de 20, 32 e 28% respectivamente; para os NCC de celofane, manga e eucalipto extraídos com  $H_2SO_4$  e 30, 38 e 33% respectivamente para os NCC de celofane, manga e eucalipto extraídos com HCl. Estes valores são consistentes com outros dados da literatura [Purkait et al., 2011].

Quando o ácido clorídrico é utilizado na obtenção dos NCC, tem-se um material com limitada dispersão em solução aquosa [Filson et al., 2009], uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando  $H_2SO_4$  é utilizado na hidrólise, ocorre além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxila formando ester - sulfatos (Figura 19), negativamente carregados. A presença das cargas na superfície gera repulsão eletrostática entre as nanopartículas que facilitam a dispersão em água, levando assim à obtenção de dispersões aquosas estáveis [Lima e Borsali, 2004; Beck-Candanedo et al., 2005; Silva e D'Almeida, 2009] que resultarão em interessantes e importantes propriedades ópticas [de Mesquita, 2012].

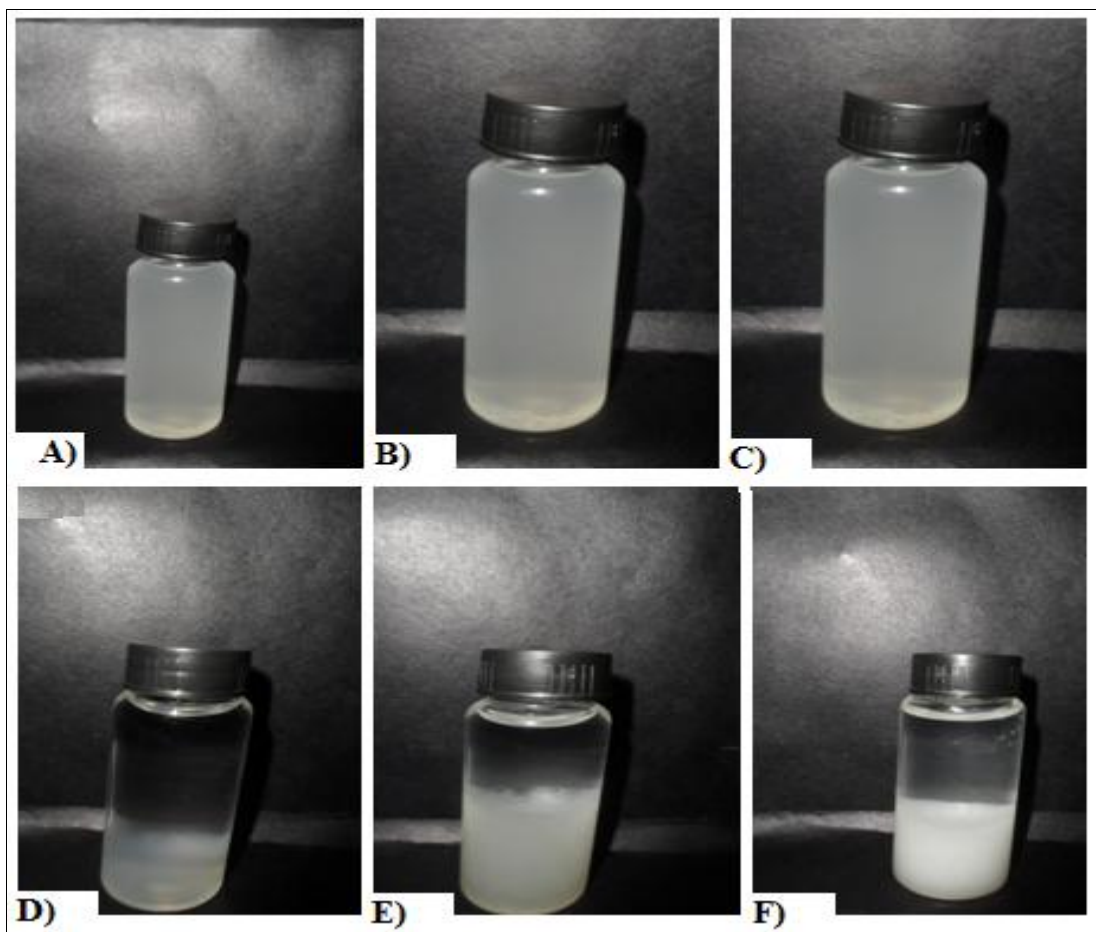


**Figura 19** - Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose da superfície dos nanocristais de celulose durante a hidrólise com  $H_2SO_4$ .

Fonte: de Mesquita, 2012.

A Figura 20 mostra a diferença entre as suspensões obtidas através das hidrólises de todos os materiais com HCl e com  $H_2SO_4$ . É interessante observar que, imediatamente após o processo de sonificação, todas as suspensões apresentaram-se homogêneas e bem dispersas. Entretanto, com o tempo de repouso, apenas as amostras de NCC extraídas com  $H_2SO_4$ , mostraram-se estáveis, devido à presença das cargas superficiais nos nanocristais. Já aquelas que foram extraídas com HCl se aglomeraram com o passar do tempo, resultando em uma solução com separação de fases.





**Figura 20** - Suspensões dos NCC resultantes; A) Celofane –  $H_2SO_4$  ; B) Manga –  $H_2SO_4$ ; C) Polpa Kraft –  $H_2SO_4$ ; D) Celofane –  $HCl$ ; E) Manga  $HCl$ ; F) Polpa Kraft  $HCl$ .

Fonte: Própria autora

A tabela 2 apresenta os valores das quantidades de enxofre e potencial zeta para todas as amostras de nanocristais obtidos.

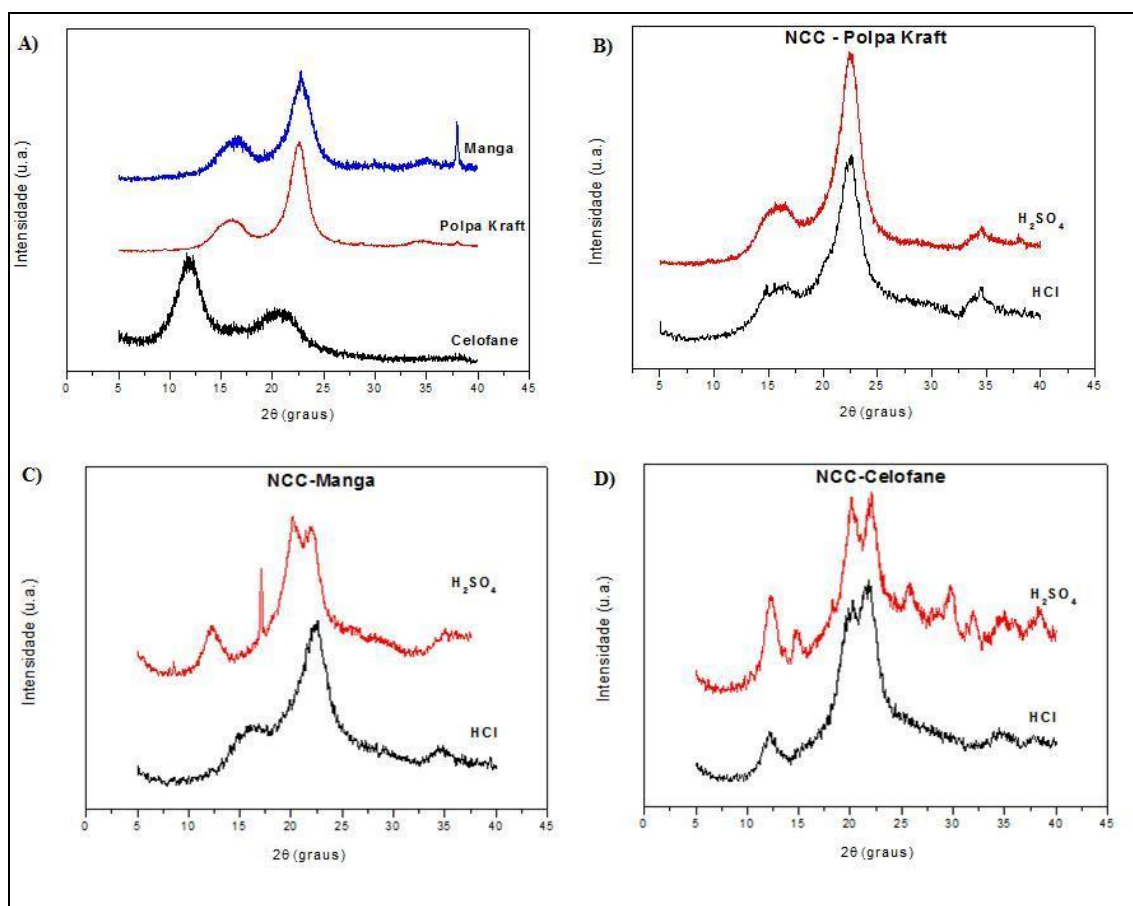
**Tabela 2** – Valores de quantidade de enxofre (%S) e potencial zeta (PZ) para as amostras de NCC.

Amostra	%S	PZ(Mv)
NCC- Celofane- HCl	0,93	-18,8
NCC- Celofane- $H_2SO_4$	3,49	-29,2
NCC- Manga-HCl	0,93	-16,4
NCC- Manga- $H_2SO_4$	3,37	-24,4
NCC- PK- HCl	0,98	-17,0
NCC- PK- $H_2SO_4$	3,14	-30,3

Como mostrado na tabela 2 os NCC extraídos com  $H_2SO_4$  possuem maior quantidade de enxofre em sua composição o que os tornam mais carregados negativamente devido a maior presença de enxofre em sua composição evidenciado pelo potencial Zeta. Estes resultados confirmam a incorporação de grupos sulfato nos NCC após tratamento com  $H_2SO_4$  e também que as condições de hidrólise utilizada com  $H_2SO_4$  conduziram a obtenção de suspensões aquosas homogêneas e estáveis, causadas pela repulsão eletrostática.

### 5.3 – Análises de Raios –X

Os difratogramas de raios-x para a todas as condições de hidrólise e também para os materiais não hidrolisados estão apresentados na Figura 21.



**Figura 21** - Difratogramas de DR-X obtidos para; A) Materiais celulósicos de partida; B) NCC de polpa Kraft de  $H_2SO_4$  e  $HCl$ ; C) NCC de Manga de  $H_2SO_4$  e  $HCl$ ; D) NCC de Celofane de  $H_2SO_4$  e  $HCl$ .

Fonte: Própria autora.

Como pôde ser observado, esses padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfo amplo e picos cristalinos. Através dos difratogramas pode-se observar que para os materiais não hidrolisados, Figura 21A, tem-se predominância dos domínios cristalinos típicos de celulose I para o celulose de polpa Kraft e Manga verificada pela presença de picos a  $2\theta = 15^\circ$  (plano 101) e  $22,5^\circ$  (plano 001), enquanto a celulose proveniente de celofane apresenta domínios cristalinos típicos de celulose regenerada, ou celulose tipo II, que pode ser observada pelos picos em  $2\theta = 12^\circ$  (plano 101) e  $20^\circ$  (plano 110) [Borysiak e Garbarczyk, 2003].

Analisando os difratogramas dos NCC de Polpa Kraft Figura 21B, observa-se predominância de picos de picos a  $2\theta = 15^\circ$  (plano 101) e  $22,5^\circ$  (plano 002), tanto para a hidrólise com HCl quanto para hidrólise com  $H_2SO_4$  mostrando que a estrutura de celulose tipo I foi preservada.

Para os NCC de manga, houve uma diferença no perfil cristalográfico entre a hidrólise com  $H_2SO_4$  e HCl, Figura 21C. Enquanto os NCC extraídos através de HCl apresentaram perfil de celulose tipo I, com picos em  $15^\circ$  e  $22,5^\circ$ , os NCC extraídos com  $H_2SO_4$ , exibiram uma mistura de polimorfos de celulose I e II com a presença dos picos em  $12^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Possivelmente, a presença de celulose do tipo II está associada à regeneração da celulose depois da hidrólise, uma vez que uma solução de ácido sulfúrico com altas concentrações podem ser um solvente para a celulose [O'Sullivan, 1997].

Os difratogramas para os NCC de celofane, Figura 21D, foram os que apresentaram perfis mais interessantes. Provenientes de um material de partida essencialmente com características de celulose tipo II, os NCC apresentaram perfis diversos. Os NCC extraídos com HCl mantiveram os picos característicos de celulose tipo II, o que é esperado, pois a maioria dos NCC seguem a mesma estrutura do material de partida [Sèbe et al., 2012], mas também apresentou o surgimento de um pico referente a celulose tipo I em  $2\theta = 22,5^\circ$ . Os NCC extraídos com  $H_2SO_4$  apresentaram um perfil com picos característicos de celulose I e II, além de vários outros picos que podem ser de polimorfos da celulose.

A partir dos difratogramas de raios-X os ICr foram calculados e os valores encontrados estão apresentados na tabela 3.

**Tabela 3**– Índice de cristalinidade dos materiais celulósicos de partida, e dos NCC extraídos das diferentes condições, calculados através das equações 18 e 19.

	Índice de cristalinidade (%)		
	Celofane	Manga	Polpa Kraft
<b>Não Hidrolisado</b>	61,31	65,50	81,94
<b>HCl</b>	66,84	73,89	71,10
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	67,67	82,20	78,95

Observa-se, uma diminuição da cristalinidade entre a celulose de polpa Kraft não hidrolisada e os NCC, esse comportamento pode ser atribuído a dissolução parcial da amostra de celulose durante a hidrólise [Jayme e Lang, 1963]. Em todas as outras amostras os NCC apresentaram índice de cristalinidade maior que do material de partida, o que é realmente esperado, pela remoção das partes amorfas da celulose [de Mesquita, 2012].

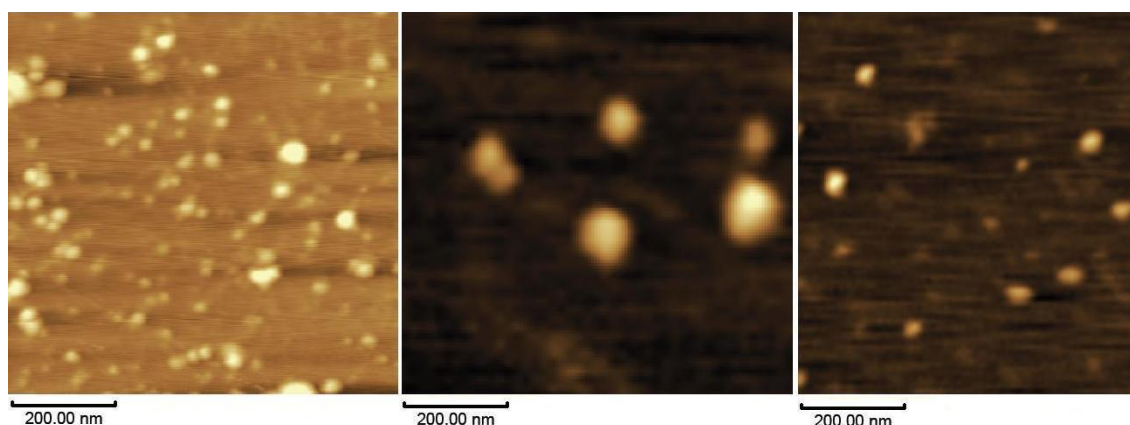
Através dos ICr e dos difratogramas observou-se que a hidrólise ácida pode tanto manter o perfil inicial da amostra quanto transformá-lo em algum outro polimorfo da celulose, essa transformação dependerá sempre de várias condições como, concentração do ácido, tempo de hidrólise, temperatura, razão entre o ácido e natureza do material de partida [Sèbe et al., 2012].

#### 5.4. Análises de AFM

As Figuras 22 a 27 mostram as imagens de AFM de todos os NCC obtidos nos diferentes processos de hidrólise e a tabela 4 apresenta os valores de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D), obtidos através dessas imagens, bem como os valores de grau de polimerização (GP) e massa molar viscosimétrica (Mv), obtidos por medidas de viscosidade intrínseca  $[\eta]$ . Todos os NCC apresentaram formato acicular como reportado por vários autores na literatura [Beck-Candanedo et al., 2005; Siqueira et al., 2010; Teixeira et al., 2011; Flauzino Neto et al., 2012], exceto os NCC de celofane extraídos através de hidrólise com HCl. A grande maioria das extrações de NCC através de hidrólise ácida resulta em cristais com formatos cilíndricos [Beck-

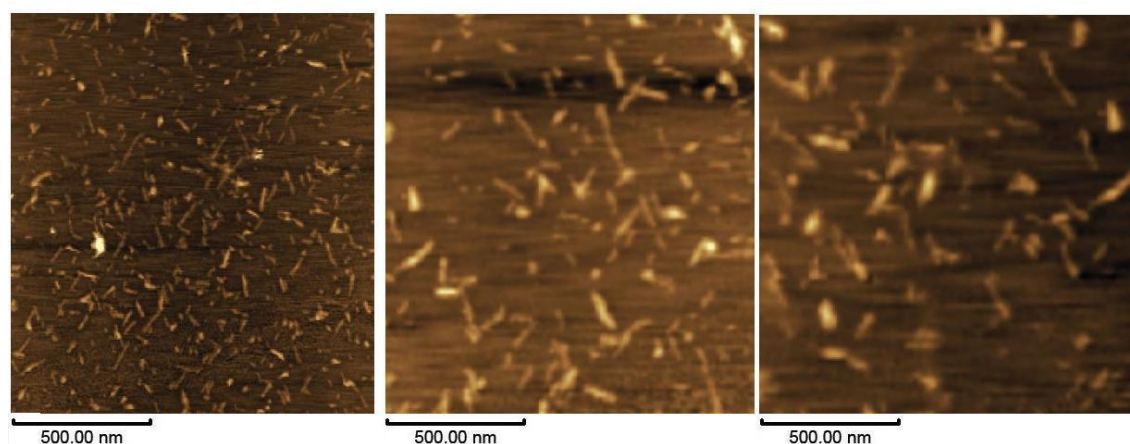
Candanedo et al., 2005], porém condições em que se empregam altas concentrações de ácido, como empregados na hidrólise dos NCC de celofane com HCl, elevadas temperaturas e tempo, podem resultar em NCC com formato esférico [Wang e Sain, 2007; Lu e Hsieh, 2010].

Determinar as dimensões exatas de NCC é complicado devido as limitações específicas dos diferentes métodos analíticos utilizados. No caso da AFM, a geometria e o tamanho da ponteira representam as principais limitações, resultando em uma superestimativa das dimensões dos NCC. Levando em consideração os nanocristais que têm formato cilíndrico, para compensar o alargamento da imagem devido à convolução da ponta da sonda e das nanopartículas, a altura dos NCC é tomada como diâmetro equivalente [Beck-Candanedo et al., 2005.; Kvien et al., 2005]. Já para as medidas de comprimento este efeito é inevitável [Beck-Candanedo et al., 2005; Rusli et al., 2011]. Apesar das desvantagens do método, o AFM mostra-se mais preciso para as medidas de NCC que outras técnicas microscópicas.



**Figura 22** - Imagens de AFM de NCC de celofane hidrolisados com HCl.

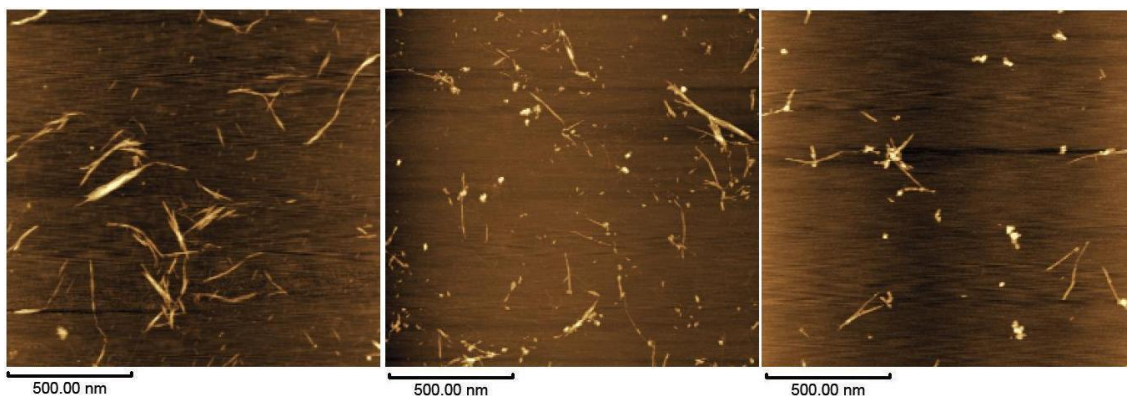
Fonte: Própria autora.



**Figura 223** - Imagens de NCC de celofane hidrolisados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

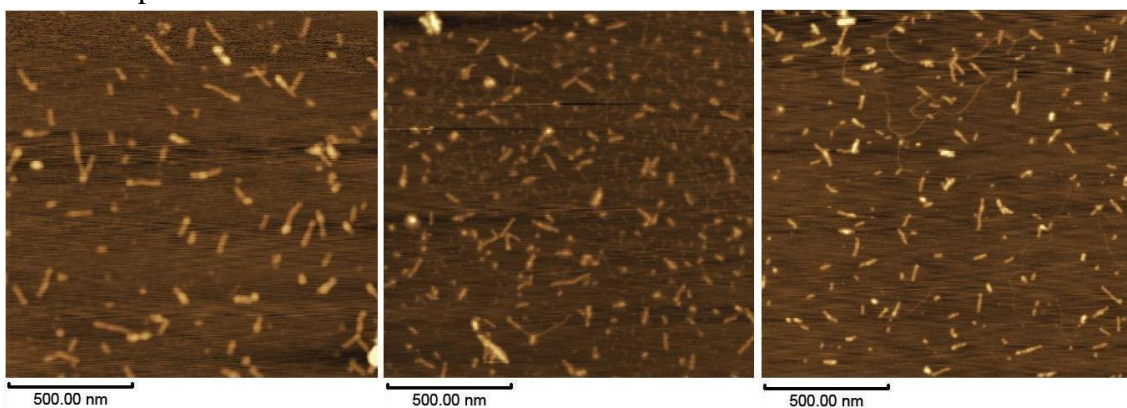
Fonte: Própria autora.





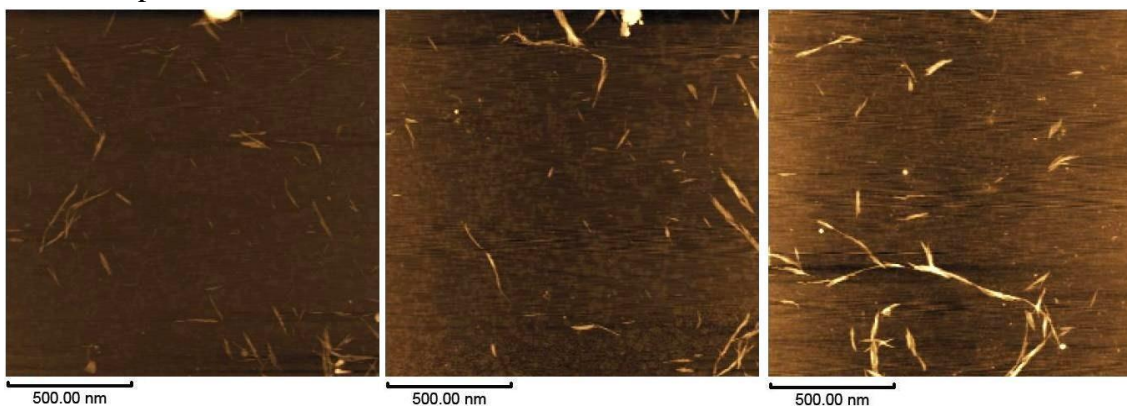
**Figura 24** – *Imagens de NCC de manga hidrolisados com HCl.*

Fonte: Própria autora.



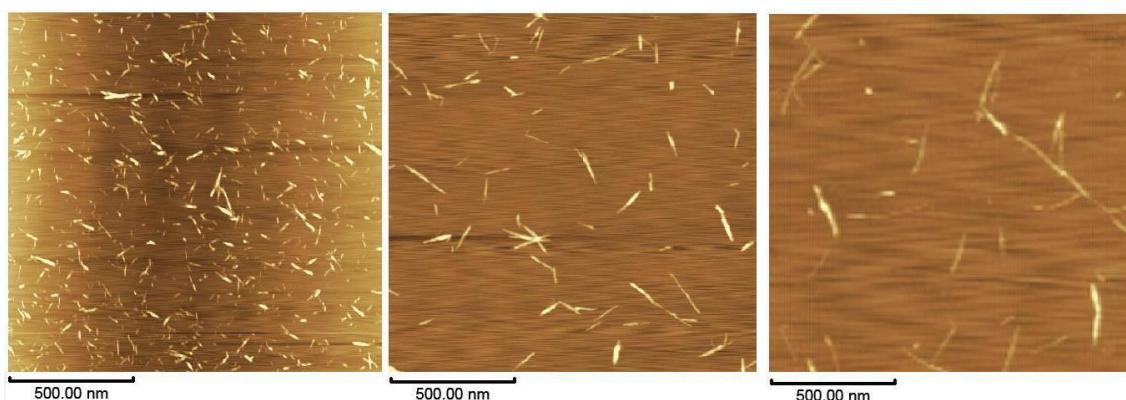
**Figura 25** - *Imagens de NCC de manga hidrolisados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

Fonte: Própria autora.



**Figura 26** - *Imagens de NCC extraídos de polpa Kraft hidrolisados com HCl.*

Fonte: Própria autora.



**Figura 27** - NCC de polpa Kraft hidrolisados com  $H_2SO_4$ .

Fonte: Própria autora.

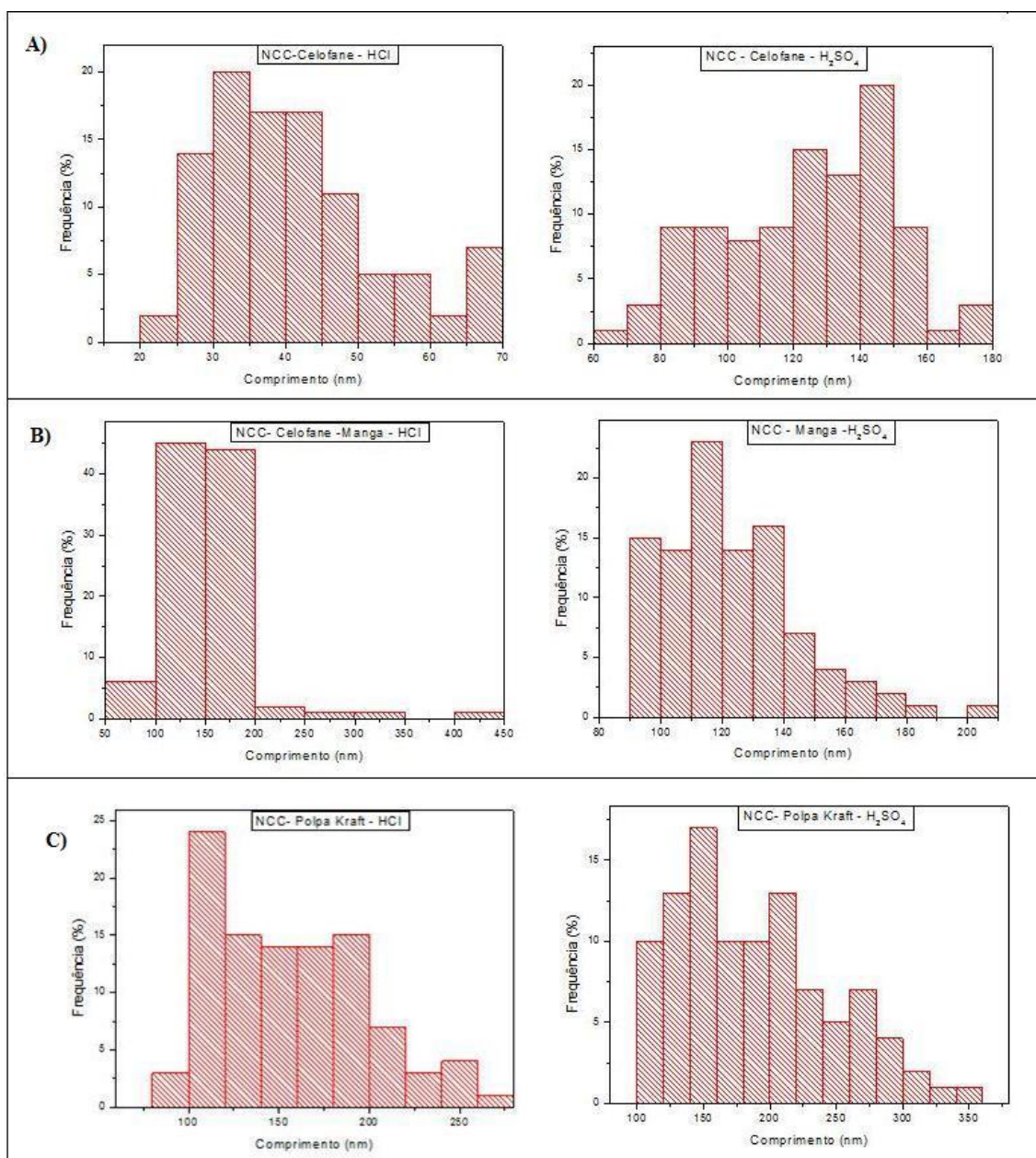
**Tabela 4:** Valores de comprimento (L), diâmetro (D) , razão de aspecto (L/D) e também o grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica (Mv) dos NCC extraídos dos diferentes processos de hidrólise.

	Celofane		Manga		Polpa Kraft	
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Comprimento (nm)</b>	40,90± 11,63	123,89 ± 24,98	153± 48,76	123± 22,14	155,91± 43,64	189,41±57,74
<b>Diâmetro (nm)</b>	3,85± 1,23	4,61± 1,73	5,09± 3,09	4,59± 2,19	4,71± 1,50	5,46±1,99
<b>L/D</b>	11,57± 4,87	31,25± 14,93	39,97± 26,50	34,07± 18,60	36,69±16,02	41,18±22,49
<b>GP</b>	71,84	77,67	137,69	77,52	101,64	107,34
<b>Mv</b>	11.638,08	12.582,54	22.305,78	12.558,24	16.465,68	17.389,08

Observando os valores de Mv, pode-se observar que estes estão de acordo com os valores de comprimento dos NCC. Quando se tem um menor comprimento, tem-se um menor valor de Mv. Esses valores relacionam-se às condições de hidrólise utilizadas. Quanto mais drásticas são as condições de hidrólise (temperatura, tempo,

concentração do ácido e razão ácido/amostra) menor é o comprimento do NCC e menor sua  $M_v$  devido uma maior degradação da celulose.

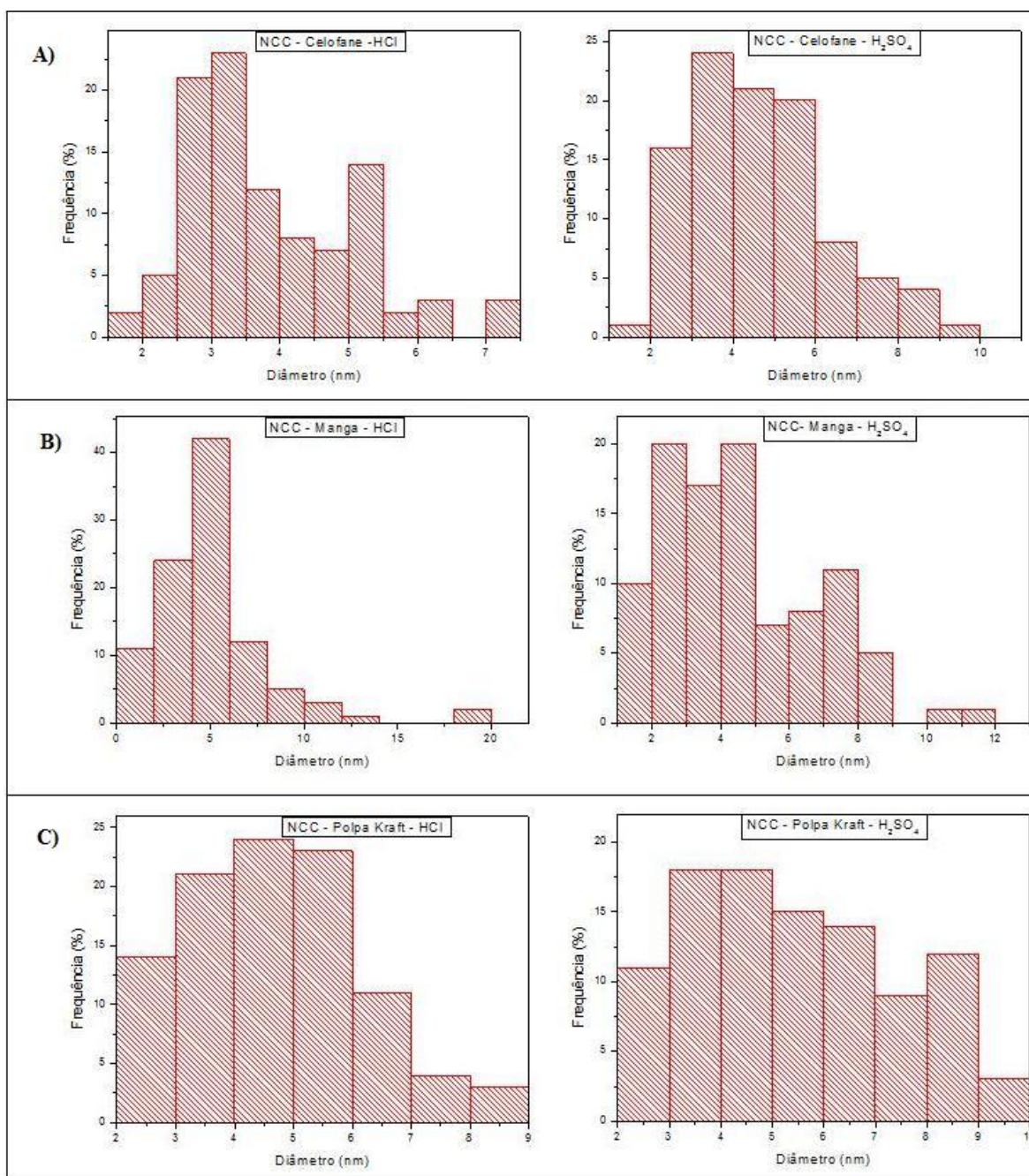
A Figura 28 mostra as distribuições de comprimento (L), de todos os NCC, assim como a Figura 29 apresenta a distribuição do diâmetro (D), e por fim a Figura 30 apresenta a distribuição da razão de aspecto (L/D) para todas as condições de hidrólise, obtidas através de várias imagens de AFM.



**Figura 28** – Histograma de distribuição dos comprimentos para todas as condições de hidrólise. A) NCC - Celofane, B) NCC - Manga e C) NCC - Polpa Kraft.

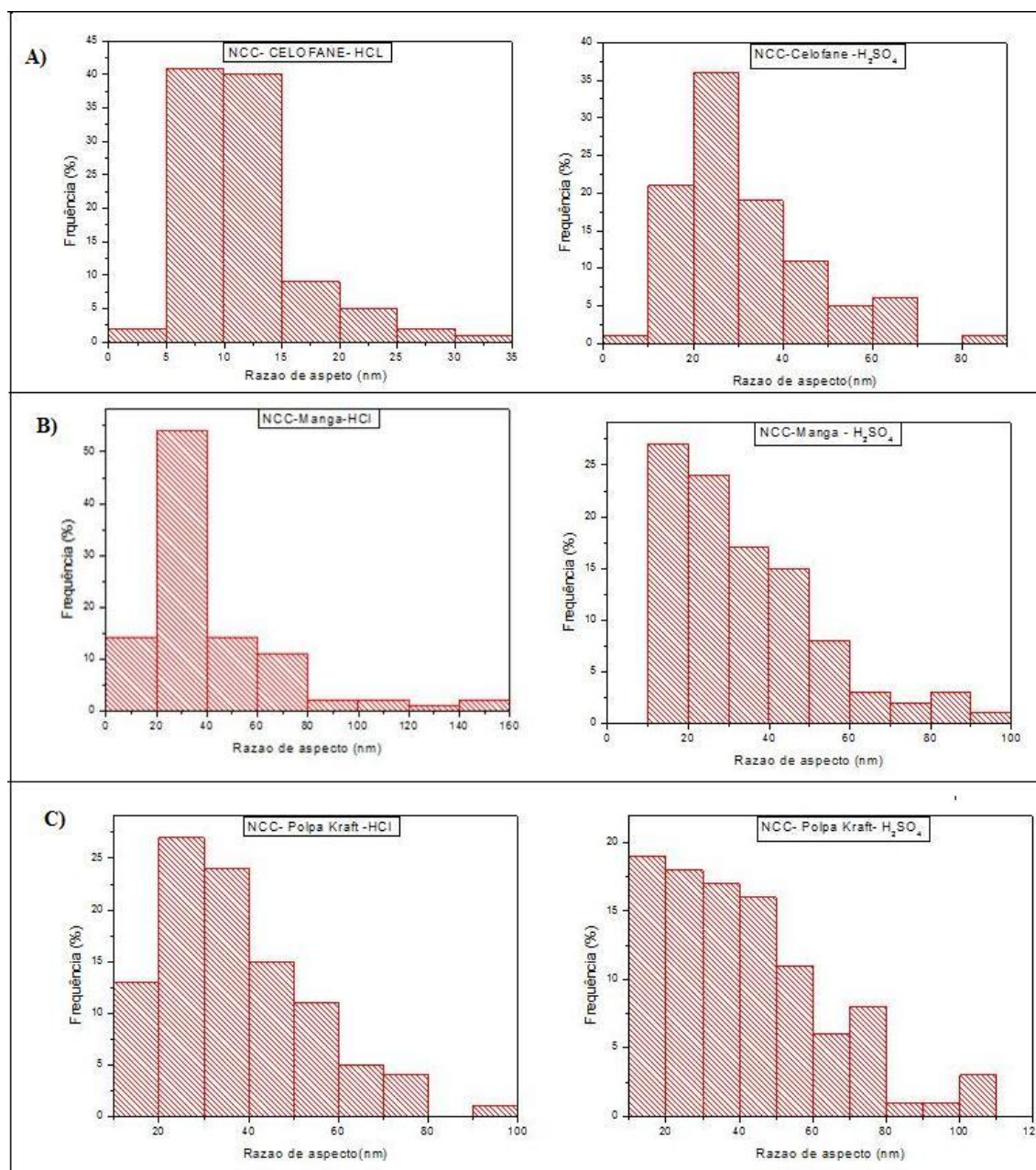
Fonte: Própria autora.





**Figura 29** – Histograma da distribuição de diâmetro para todas as condições de hidrólise. . A) NCC - Celofane, B) NCC - Manga e C) NCC - Polpa Kraft.

Fonte: Própria autora.



**Figura 30** – Histograma para a distribuição da razão de aspecto (L/D) para todas as condições de hidrólise. . A) NCC - Celofane, B) NCC - Manga e C) NCC - Polpa Kraft. Fonte: Própria autora.

A razão de aspecto dos NCC a partir de imagens de AFM foram superiores a 10, que é considerado como o valor mínimo para que ocorra uma transferência de reforço significativa das partículas para a matriz [Jiang et al., 2007, Mutjé et al., 2007; Azeredo et al., 2009].

A análise de AFM permite o discernimento de NCC individuais de estruturas aglomeradas por meio dos perfis de altura transversais. Deste modo, as medições de

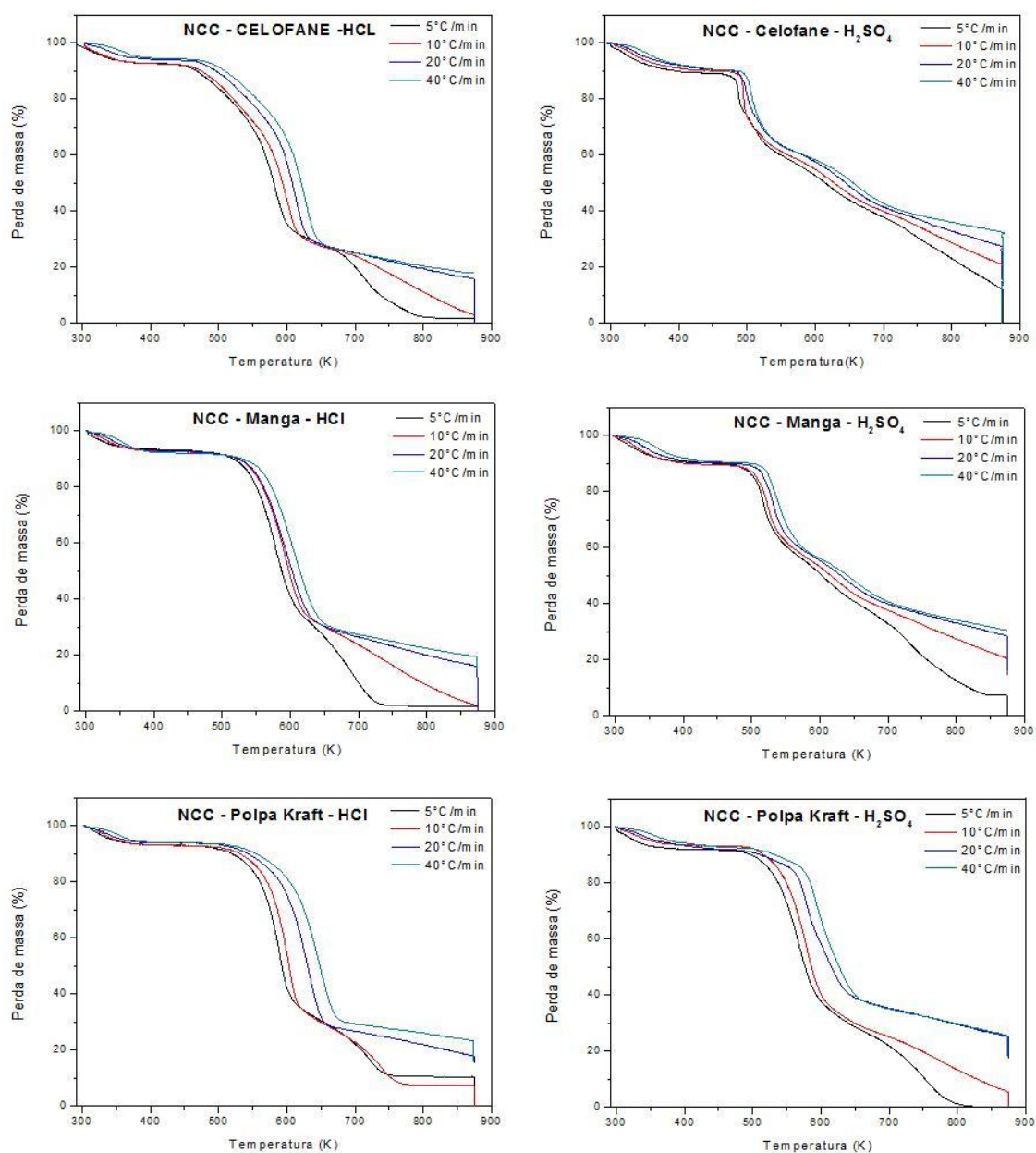
AFM foram realizadas para todos os NCC a fim de obter uma caracterização mais exata da espessura dos cristalitos individuais. A investigação morfológica obtidas através de AFM são consistentes com outros relatos onde NCC foram extraídos de diferentes fontes [Bai et al., 2009; Beck-Candanedo et al., 2005; de Rodriguez et al., 2006; Elazzouzi-Hafraoui et al., 2008; Kvien et al., 2005; Rosa et al., 2010; Siqueira et al., 2010; Teixeira et al., 2011].

## 5.5. Análise Térmica

Uma vez que as temperaturas de processamento de termoplásticos muitas vezes excede os 200°C, a estabilidade térmica dos NCC é um fator chave para que os mesmos possam ser usados como materiais de reforço eficazes em compósitos [Roman e Winter, 2004]. A degradação térmica dos NCC segue o mesmo perfil da degradação térmica da celulose, e segue uma série de complexas reações químicas e são apresentadas basicamente em duas etapas principais. A primeira consiste na evaporação da água adsorvida dos materiais enquanto a segunda etapa refere-se à degradação da celulose que é constituída por vários processos simultâneos: despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas. Existe ainda uma terceira etapa que engloba a oxidação e a quebra dos resíduos carbonizados para formação de produtos gasosos de baixo peso molecular. [Roman e Winter, 2004; Teixeira et al., 2010b; Poletto et al., 2011].

As análises termogravimétricas foram realizadas para todos os NCC, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40°C min<sup>-1</sup>, as curvas de termogravimetria (TG) são apresentadas na Figura 31 e os dados correspondentes estão mostrados na tabela 5.

Observa-se pelos termogramas, Figura 31, e também pelos valores de degradação apresentados na tabela 5, que de modo geral, os NCC hidrolisados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentam menor estabilidade térmica que os NCC extraídos com HCl, quando comparados para o mesmo material celulósico, porém este comportamento era esperado dado que a introdução de grupos sulfato diminui a termoestabilidade dos NCC [Roman e Winter, 2004]. Isso ocorre porque a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica [Teixeira et al., 2010].



**Figura 31** – Curvas de TG para todos os NCC, obtidas sob diferentes condições de hidrólise.

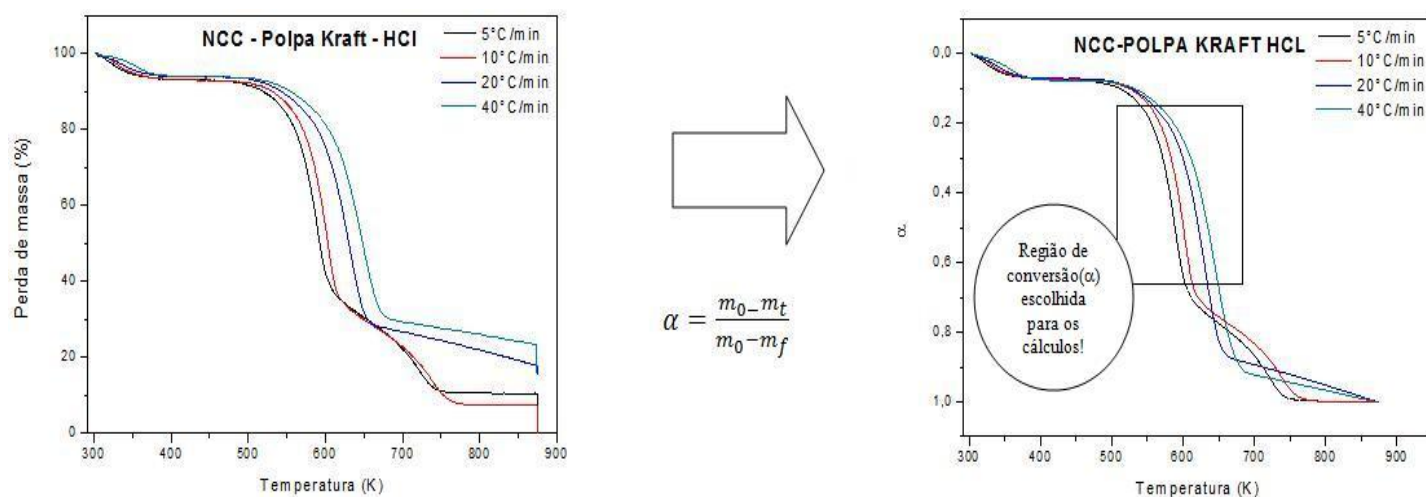
Fonte: Própria autora



**Tabela 5** – Temperaturas de degradação inicial T(i), final T(f), máxima T(Max) e inicial do evento térmico principal T(onset) para as diferentes amostras de NCC, obtidas por TGA com diferentes taxas de aquecimento.

<b>Amostra/taxa de aquecimento</b>	<b>T(i) (K)</b>	<b>T(f) (K)</b>	<b>T(máx) (K)</b>	<b>T(onset)</b>
NCC-CELOFANE-HCL-5°C min <sup>-1</sup>	505,78	627,79	581,41	473,44
NCC-CELOFANE-HCL-10°C min <sup>-1</sup>	519,82	649,14	596,92	477,25
NCC-CELOFANE-HCL-20°C min <sup>-1</sup>	556,4	680,16	606,57	515,87
NCC-CELOFANE-HCL-40°C min <sup>-1</sup>	561,51	681,77	625,88	553,88
NCC-CELOFANE-H2SO4-5°C min <sup>-1</sup>	436,88	608,62	583,47	488,96
NCC-CELOFANE-H2SO4-10°C min <sup>-1</sup>	473,45	544,84	492,76	490,93
NCC-CELOFANE-H2SO4-20°C min <sup>-1</sup>	475,35	554,49	523,63	496,56
NCC-CELOFANE-H2SO4-40°C min <sup>-1</sup>	483,1	573,8	521,72	506,36
NCC-MANGA-HCL-5°C min <sup>-1</sup>	508,27	614,32	568,09	535,18
NCC-MANGA-HCL-10°C min <sup>-1</sup>	515,87	631,74	581,56	537,09
NCC-MANGA-HCL-20°C min <sup>-1</sup>	529,48	658,8	595,02	546,74
NCC-MANGA-HCL-40°C min <sup>-1</sup>	531,58	670,21	606,57	560,35
NCC-MANGA-H2SO4-5°C min <sup>-1</sup>	465,84	522,94	517,92	494,81
NCC-MANGA-H2SO4-10°C min <sup>-1</sup>	479,3	527,43	560,35	504,32
NCC-MANGA-H2SO4-20°C min <sup>-1</sup>	477,26	575,71	531,38	510,17
NCC-MANGA-H2SO4-40°C min <sup>-1</sup>	490,86	600,87	533,28	513,97
NCC-PK-HCL-5°C min <sup>-1</sup>	519,82	620,18	587,41	557,27
NCC-PK-HCL-10°C min <sup>-1</sup>	558,44	639,34	602,77	566,78
NCC-PK-HCL-20°C min <sup>-1</sup>	566,05	674,16	631,74	583,31
NCC-PK-HCL-40°C min <sup>-1</sup>	571,9	703,12	645,19	592,38
NCC-PK-H2SO4-5°C min <sup>-1</sup>	488,96	639,34	562,25	526,11
NCC-PK-H2SO4-10°C min <sup>-1</sup>	494,66	647,24	585,36	535,04
NCC-PK-H2SO4-20°C min <sup>-1</sup>	502,41	664,5	581,66	549,81
NCC-PK-H2SO4-40°C min <sup>-1</sup>	552,54	685,72	600,87	564,44

Através das curvas de TG obtidas, determinou-se a taxa de conversão ( $\alpha$ ), de acordo com a equação 2, como exemplificado na Figura 32. O intervalo das taxas de conversões selecionadas para os cálculos cinéticos foi determinado levando-se em consideração os espaçamentos homogêneos das curvas nas diferentes taxas de aquecimento.



**Figura 32** - Esquema simplificado da mudança de gráficos e da região selecionada para os cálculos cinéticos, análogo para todas as amostras de NCC.

Fonte: Própria autora.

## 5.6. Resultados Cinéticos.

A fim de se obter os parâmetros cinéticos estudados, as equações mostradas no item 2.9 foram utilizadas. O método de Kissinger e o método ASTM E 1641 foram utilizados para calcular a energia de ativação ( $E_a$ ), o fator pré-exponencial ( $A$ ) e a ordem de reação ( $n$ ). De acordo com o método ASTM a decomposição térmica obedece a primeira ordem de reação cinética. [Gurgel et al., 2012].

Os valores de energia de ativação e o fator pré exponencial calculados através do método ASTM 1641 para as hidrólises dos diferentes NCC obtidos estão apresentados na tabela 6.

**Tabela 6** – Fator pré-exponencial e Energia de ativação para todas amostras de NCC de PK extraídos com HCl e com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> calculados pelo método ASTM 1641.

Celofan e-HCl	$E_a$ (kJ/mol)	Ln A	Celofane -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	Ln A	Manga- HCl	$E_a$ (kJ/mol)	Ln A	Manga- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	Ln A	Polpa Kraft HCl	$E_a$ (kJ/mol)	Ln A	Polpa Kraft H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	Ln A
Taxa de convers ão ( $\alpha$ )		Intercep to	Taxa de conversã o ( $\alpha$ )		Intercept o	Taxa de convers ão ( $\alpha$ )		Intercept o	Taxa de convers ão ( $\alpha$ )		Intercep to	Taxa de convers ão ( $\alpha$ )		Intercept o	Taxa de conve rsão ( $\alpha$ )		Intercept o
0,18	178,03	19,99441	0,18	55,44	7,16593	0,18	301,94	32,20251	0,18	186,47	19,8761	0,17	187,85	19,50739	0,2	156,34	16,71723
0,2	180,89	19,99611	0,2	57,43	7,31098	0,2	306,73	31,51977	0,2	192,05	20,3019	0,19	176,32	18,17977	0,22	152,58	16,21257
0,22	187,21	20,38199	0,22	59,30	7,46911	0,22	307,02	31,21912	0,22	251,67	25,9625	0,21	165,98	17,02639	0,24	154,94	16,34964
0,24	198,01	21,23036	0,24	60,55	7,564	0,24	308,01	31,2138	0,24	258,24	26,4863	0,23	157,89	16,12895	0,26	155,74	16,34344
0,26	205,28	21,73885	0,26	60,87	7,39417	0,26	308,81	31,53557	0,26	343,11	34,5210	0,25	151,13	15,38464	0,28	158,52	16,5342
0,28	216,90	22,67685	0,28	61,81	7,56993	0,28	311,43	30,22459	0,28	395,62	39,4110	0,27	147,11	14,92496	0,3	162,73	16,87419
0,3	227,55	23,5269	0,3	61,98	7,64124	0,3	311,87	31,75537	0,3	410,50	39,6001	0,29	142,35	14,40847	0,32	166,11	17,13879
0,32	243,55	24,90377	0,32	62,99	7,62741	0,32	312,51	31,56006	0,32	410,55	39,9179	0,31	139,22	14,05744	0,34	170,53	17,5028
0,34	244,57	24,88564	0,34	63,63	7,70538	0,34	313,30	31,62884	0,34	417,25	40,3008	0,33	136,70	13,76924	0,36	171,10	17,4912
0,36	298,78	30	0,36	65,61	7,74282	0,36	313,95	30,61855	0,36	423,51	40,6614	0,35	135,66	13,62732	0,38	174,08	17,71713
0,38	352,33	34,96975	0,38	67,85	7,9009	0,38	314,63	31,07483	0,38	425,70	40,7818	0,37	133,63	13,39441	0,4	175,10	17,75602
0,4	382,83	37,74965	0,4	72,01	8,09473	0,4	315,30	29,9644	0,4	433,71	42,7128	0,39	131,63	13,16759	0,42	177,95	17,97032
0,42	379,93	37,28259	0,42	78,41	8,46169	0,42	317,02	30,33538	0,42	443,60	43,0546	0,41	131,01	13,0754	0,44	179,61	18,06775
0,44	373,15	36,46823	0,44	93,32	9,04513	0,44	317,39	30,48996	0,44	453,46	43,0830	0,43	130,10	12,95669	0,46	182,84	18,3128
0,46	375,75	36,55188	0,46	111,44	10,42339	0,46	318,63	30,61354	0,46	460,29	43,4605	0,45	128,47	12,77569	0,48	184,30	18,38801
0,48	373,34	36,18668	0,48	145,92	12,07334	0,48	319,24	30,15731	0,48	484,68	46,7537	0,47	127,33	12,64226	0,5	188,87	18,74789
0,5	366,64	35,42551	0,5	192,30	19,52919	0,5	320,79	30,24558	0,5	511,61	48,8268	0,49	126,62	12,54776	0,52	191,72	18,94341
0,52	379,59	36,51974	0,52	260,12	25,72076	0,52	324,95	31,02771	0,52	524,41	50,1813	0,51	125,32	12,4006	0,54	192,57	18,95043
0,54	376,71	36,1239				0,54	333,31	31,68773	0,54	582,20	53,9226	0,53	125,88	12,42406	0,56	194,15	19,01293
0,56	396,69	37,86466				0,56	339,03	32,07951	0,56	778,84	73,6049	0,55	124,92	12,30791	0,58	209,90	20,37987
0,58	411,74	39,09993				0,58	350,97	33,04752				0,57	124,18	12,2136	0,6	220,14	21,2136
0,6	428,12	40,46612										0,59	125,47	12,30265	0,62	239,61	22,85853
												0,61	125,37	12,26156	0,64	269,85	25,4341
												0,63	127,69	12,43804			
												0,65	128,62	12,48465			

A Figura 33 apresenta os gráficos de  $\text{Log } \beta \text{ por } 1000/T$  que mostra a tendência da energia de ativação para os NCC extraídos das diferentes maneiras. Para todos os NCC as linhas obtidas apresentam-se paralelas, o que indica energias de ativação aproximadas em diferentes conversões e, conseqüentemente, implica a possibilidade de mecanismo de reação semelhante [Yao et al., 2008].

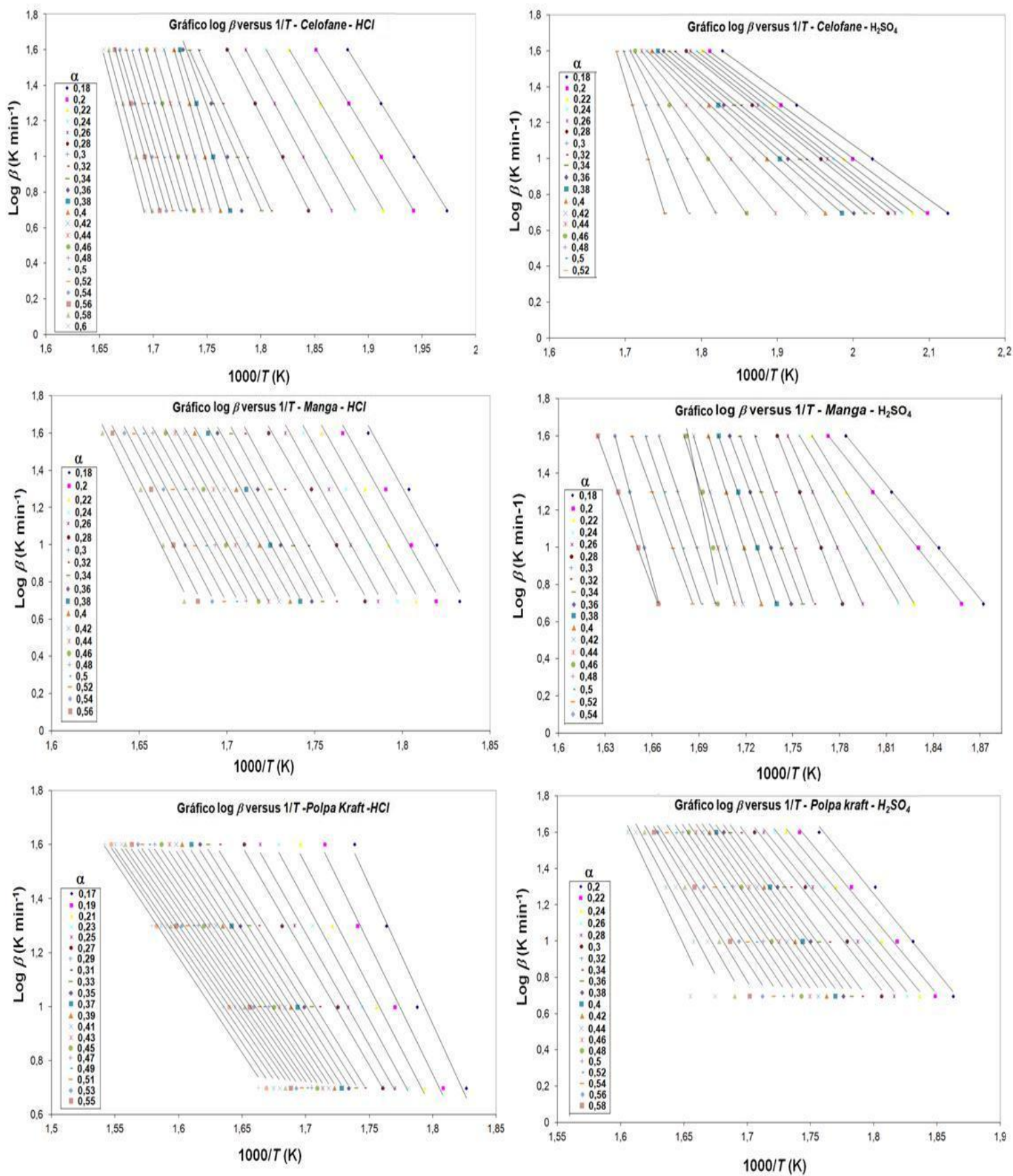
A figura 34 apresenta o perfil do aumento da mudança da energia de ativação em função da taxa de conversão ( $\alpha$ ) para as diferentes amostras de NCC extraídos usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ .

Através dos resultados de DR-X, foi possível observar que os NCC apresentam diferentes estruturas de polimorfos da celulose.

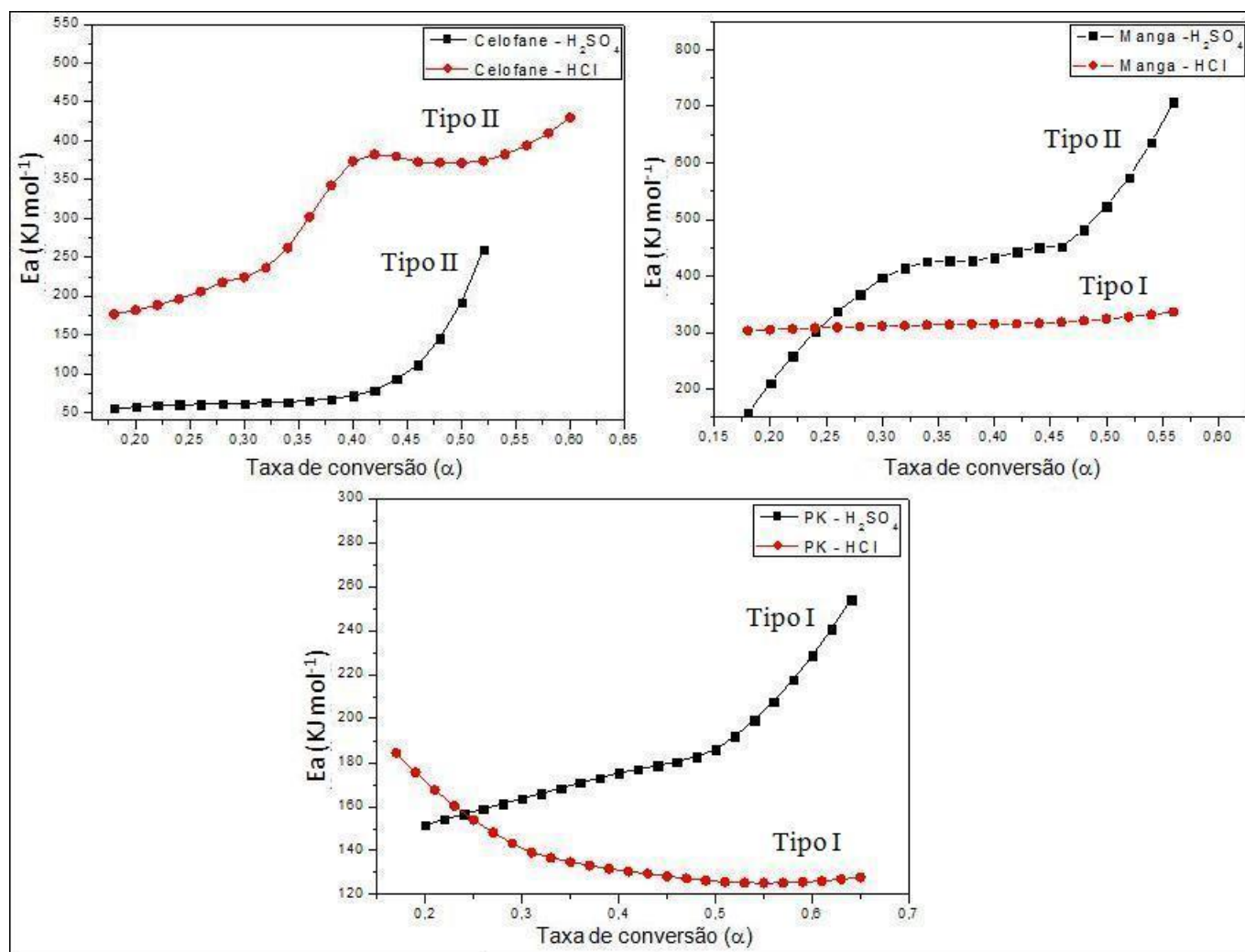
Os NCC de polpa kraft extraídos com ambos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ ) e manga extraídos com  $\text{HCl}$  apresentaram perfil de celulose I, enquanto NCC de manga extraídos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e celofane extraídos com ambos ácidos mostraram perfil de celulose II. Para as amostras, o tipo de ácido teve uma grande influência na energia de ativação. Aqueles extraídos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostraram menor  $E_a$  inicial que aqueles extraídos com  $\text{HCl}$ , uma vez que a introdução dos grupos sulfatos diminui a estabilidade térmica dos NCC, atuando como catalisador na reação de desidratação da celulose [Roman e Winter, 2004]. Porém com o aumento da taxa conversão ( $\alpha$ ) foi observado um aumento nos valores de  $E_a$ , predominantemente para as amostras com o perfil de celulose tipo II. Nas amostras com perfil de celulose I, a  $E_a$  mostrou uma pequena diminuição ou manteve-se constante com o aumento de  $\alpha$ . A exceção foi a amostra de PK extraída com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que mostrou um comportamento similar as amostras de celulose tipo II.

Essa maior energia de ativação demonstrada para as amostras de NCC que apresentaram perfil de celulose tipo II, deve-se ao fato de que esta tende a ser mais estável termodinamicamente que a celulose I, devido ao aumento da densidade das ligações de hidrogênio apresentadas pela celulose II [Klemm et al, 1998].





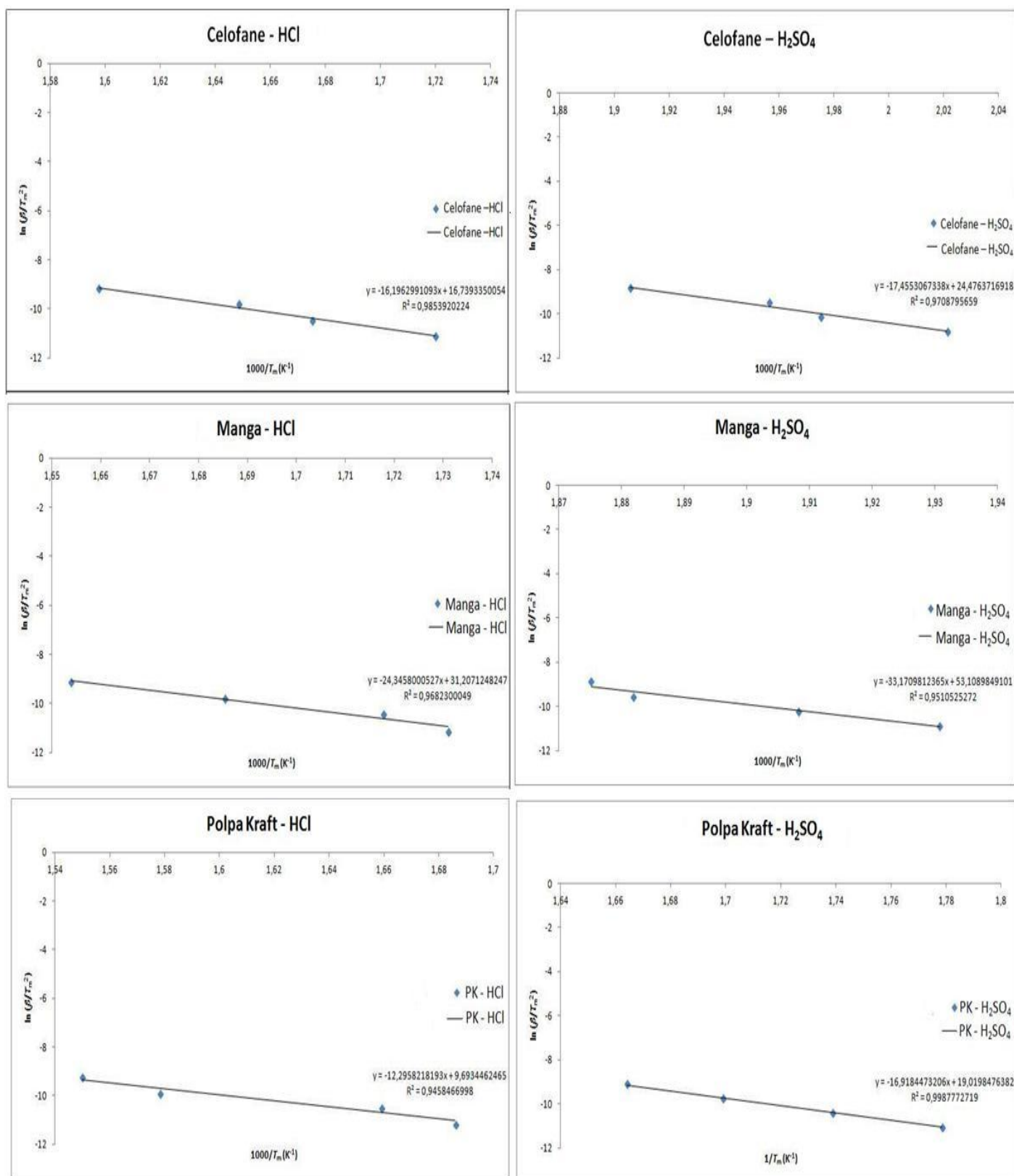
**Figura 33** – Dados obtidos do plote de  $\text{Log } \beta$  por  $1000/T$  usando o método ASTM E 1641 para a amostra de NCC obtidos sob diferentes condições.  
 Fonte: Própria autora.



**Figura 34** – Comparação da energia de ativação em função da conversão( $\alpha$ ) entre NCC extraídos com  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Fonte: Própria autora.

Os valores de energia de ativação, o fator pré-exponencial e a ordem de reação calculados pelo método cinético de Kissinger estão mostrados na tabela 7. Os valores da energia de ativação para a decomposição térmica são diferentes para as diferentes condições de hidrólise. O método de Kissinger trabalha com o valor de energia de ativação médio, obtido através da inclinação na reta. Esse valor pode não representar o valor de energia de ativação global [Yao et al, 2008]. Porém através dos valores de correlação das retas, mostrados na Figura 35, observa-se que o método de Kissinger é representativo, nesse caso ( $R^2 > 0,9$ ) [Gurgel et al., 2012]



**Figura 35** – Plote de  $\ln(\beta/T_m^2)$  por  $1000/T_m$  usando o método de Kissinger para amostra de NCC obtidos sob diferentes condições.

Fonte: Própria autora.

**Tabela 7** – Valores da ordem de reação ( $n$ ), da energia de ativação e do fator pré-exponencial, calculados através do método de Kissinger.

Celofane -HCl					Celofane -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
$\beta$ (K/min)	$S$	$n$	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$\beta$ (K/min)	$S$	$N$	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$
5	0,971	1,242	134,66	8,443615	5	0,680	1,039	145,13	24,476370
10	0,667	1,029			10	0,329	0,723		
20	1,190	1,375			20	1,923	1,747		
40	0,774	1,109			40	1,263	1,416		
Manga - HCl					Manga -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
$\beta$ (K/min)	$S$	$n$	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$\beta$ (K/min)	$S$	$N$	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$
5	0,974	1,243	202,42	19,363412	5	1,208	1,385	275,80	53,108980
10	1,045	1,288			10	1,200	1,380		
20	0,882	1,184			20	1,000	1,260		
40	0,875	1,179			40	1,583	1,585		
Polpa Kraft -HCl					Polpa Kraft -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
$\beta$ (K/min)	$S$	$n$	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$	$\beta$ (K/min)	$S$	$n$	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$
5	0,492	0,884	102,23	9,693446	5	0,855	1,165	140,67	19,019848
10	0,511	0,901			10	0,700	1,054		
20	0,519	0,908			20	1,506	1,547		
40	0,681	1,040			40	0,915	1,205		

Através dos valores da ordem de reação (n) encontrados através do método de Kissinger estão mostrados na tabela 7, pode-se verificar que, para todas as amostras de NCC, independente das condições de extração tem-se que a ordem de reação é aproximadamente 1. Nota-se através desses resultados que a ordem de reação decresce conforme o decréscimo do grau de polimerização como proposto por Calahorra e colaboradores [Calahorra et al., 1989]

Comparando-se os valores da energia de ativação obtidos pelos dois métodos analíticos, pode ser observado que a energia de ativação calculada pelo método ASTM é geralmente mais alta que a calculada pelo método de Kissinger, que se dá simplesmente pelos diferentes parâmetros adotados por cada método [Gurgel et al., 2012].

Empregando-se o método de Kissinger foi possível se calcular a ordem de reação da decomposição térmica dos NCC extraídos sob as diferentes condições ácidas, mostrando que a ordem é aproximadamente 1 e afirmando que o método ASTM também pode ser utilizado para se estimar valores de energia de ativação, pois neste último caso, foi estabelecido para os cálculos que a ordem de reação fosse 1.

Alguns estudos envolvendo decomposição térmica de NCC mostram que a  $E_a$  envolvida na decomposição térmica dos mesmos é relativamente alta, sempre acima de  $100 \text{ KJ mol}^{-1}$  [Roman e Winter, 2004; Jeong et al., 2010]. Porém esses mesmos estudos levam em consideração apenas a diferença entre os ácidos utilizados, não considerando a estrutura da celulose envolvida na cinética de decomposição térmica.

Atualmente, a grande aplicação dos NCC tem sido para uso como agentes de reforço em compósito [Cao et al, 2013; Shi et al., 2012; Rafieian et al., 2014; Flauzino Neto et al., 2012], que são processados a altas temperaturas ( $>200^\circ\text{C}$ ). Nessa perspectiva pode-se considerar que a aplicação dos NCC com perfil de celulose II são melhores agentes de reforço que aqueles de celulose tipo I, visto que aqueles suportam maiores temperaturas, por serem mais estáveis termicamente [Klemm et al., 1998].

## 6. CONCLUSÕES.

Pode-se obter nanocristais extraídos de diferentes fontes e sob diferentes condições de hidrolises. Através da difração de raios-x foi possível observar que NCC apresentaram diferentes características morfológicas, com presença de celulose tipo I e celulose tipo II. Os NCC apresentaram altos índices de cristalinidade variando entre 66 e 82%.

Os NCC em sua maioria apresentaram formato acicular, com exceção do NCC de celofane extraídos com HCl que mostraram formato circular que pôde ser evidenciado através das análises de AFM. Os NCC apresentaram comprimento médio (L) variando entre 40,90 a 189,41 nm, diâmetro médio (D) variando de 3,85 a 5,46 nm e aspecto de razão médio (L/D) 11,57 a 41,18

Os NCC extraídos com HCl apresentaram suspensões não estáveis enquanto os NCC obtidos com  $H_2SO_4$  apresentaram suspensões estáveis causadas pela repulsão eletrostáticas provocadas pela presença de grupos sulfato na superfície dos NCC.

Análise termogravimétrica foi utilizada para investigar a decomposição térmica para todas as amostras de NCC obtidas. Os NCC extraídos com  $H_2SO_4$  foram menos estáveis termicamente que os NCC extraídos com HCl. Os métodos ASTM E1641 e Kissinger foram usados para determinar os parâmetros cinéticos assim como a energia de ativação, o fator pré-exponencial e a ordem de reação. A energia de ativação ( $E_a$ ) calculada pelo método ASTM foi maior que a calculada pelo método de Kissinger. A  $E_a$  dos NCC de celulose II aumentou com o aumento da taxa de conversão ( $\alpha$ ) enquanto os NCC de celulose I, a  $E_a$  se manteve constante ou diminuiu levemente com  $\alpha$ . O tipo de polimorfo da celulose bem como o ácido empregado na extração dos NCC afetaram a cinética de degradação térmica dos NCC.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Azeredo H. M. C., Mattoso L. H. C., Wood, D., Williams T. G., Avena-Bustillos R. J., McHugh T. H., Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*. 2009. 74, 31-35.

Bai W., Holbery J., Li, K. C., A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. *Cellulose*. 2009. 16, 455–465.

Beck-Candanedo S., Roman M., Gray D. G., Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*. 2005. 6, 1048–1054.

Borysiak S., Garbarczyk, J., Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2003.11, 104–106.

Browning B. L., Methods of wood chemistry. *New York/London/Sydney: Interscience Publishers*, 1967. v. II.

Calahorra M. E., Cortázar M., Eguiazábal J.I., Guzmán G.M., Thermogravimetric analysis of cellulose: Effect of the molecular weight on thermal decomposition. *Journal of Applied Polymer Science*. 1989. 37, 3305-3314.

Cao X., Xu C., Wang Y., Liu y., Yuhong L., Chen Y., New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. *Polymer Testing*. 2013. 32, 819-826.

Corrêa A. C., Teixeira E. M., Pessan L. A., Mattoso L. H. C., Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*. 2010.17, 1183–1192.

D'almeida M. L. O., Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2ª ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. I.

de Almeida, E. V. R. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. 2009. 158p. Tese

(Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

de Mesquita J. P., Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 2012. 189p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

de Rodriguez N. L. G., Thielemans W., Dufresne A., Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*. 2006. 13, 261–270.

de Souza E. E., Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2009.

Doyle C.D., Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*. 1961. 5, 285–292.

Dufresne A., Caville J., Vignon M., Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils, *Journal of Applied Polymer Science*. 1997. 64, 1185–1194.

Dufresne A., Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Composite Interfaces*. 2003. 10, 369–387.

Eichhorn S. J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N. E., Capadona J. R., Rowan S. J., Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 2010. 45, 1–33.

Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J. L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*. 2008. 9, 57–65.

Fengel D., Wegener G., Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

Filson P. B., Dawson-Andoh B.E, Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, 2009. 100, 2259-2264.



- Filson P. B., Dawson-Andoh B.E., Schwegler-Berry D., Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry*. 2009. 11, 1808-1814.
- Fink H. P., Weigel P., Bohn A., Supramolecular structure and orientation of blown cellulosic films. *Journal of Macromolecular Science*. 1999. 38, 603-613.
- Fink H. P., Weigel P., Purz H. J., Ganster J., Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Progress in Polymer Science*. 2001. 26, 1473- 1524.
- Flauzino Neto W. P., Silvério H. A., Dantas N. O., Pasquini D., Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. *Industrial Crops and Products*. 2013. 42, 480-488.
- Flauzino Neto W. P., Silvério H. A., Vieira J. G., Alves H. C. S., Pasquini D., Assunção R. M. N., Dantas N. O., Preparation and Characterization of Nanocomposites of Carboxymethyl Cellulose Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *Macromolecular Symposia*. 2012. 319, 93–98.
- Flynn J.H., Wall L.A., A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*. 1966. 5, 323–328
- Friedman H.L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic. *Journal of Polymer Science*. 1964. 6, 183–195.
- Gilbert R. D., Kadla J. F., Polysaccharides - cellulose, in Biopolymers from Renewable Resources, *Springer*, Berlin, 1998.
- Gilbert R. D., Kadla J. F., Preparation and Properties of Cellulosic Biocomponent Fibers, in Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, *Marcel Dekker*, Inglaterra, 2005.
- Gurgel L. V. A., Marabezi K., Ramos L. A., Curvelo A. A. S., Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane

bagasse cellulose: Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. *Industrial Crops and Products*. 2012. 36, 560-571.

Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*. 2010. 110, 3479-3500.

Henrique M. A., Silvério H. A., Flauzino Neto W. P., Pasquini D., Valorization of an agro industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management*. 2013. 121, 202-209.

Ipharraguerre I. R., Clark J. H., Soyhulls as an Alternative Feed for Lactating Dairy Cows: A Review. *Journal Dairy Science*. 2003. 86, 1052-1073.

Jayme G., Lang F., Methods in Carbohydrate Chemistry, *Academic Press. NewYork*: 1963. 3, 75–83.

Jeong H. D., Yoon C.R., Lee J.H., Bang D.S., Preparation and Characterization of Cellulose Nano-Whiskers Extracted from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis. *Elastomers and Composites*. 2010. 45, 51-57.

Jiang B., Liu C., Zhang C., Wang B., Wang Z. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites. *Composites Part B – Engineering*. 2007. 38, 24–34.

Kissinger H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 1957. 29, 1702–1706.

Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition* . 2005. 44, 3358-3393.

Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., Comprehensive Cellulose Chemistry, *Wiley-VCH*, Weinheim, 1998.

Klemm D., Schumann D., Udhardt U., Marsch S., Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science* 2001, **26** 1561-1603.

Kondo T., Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives, in Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, *Marcel Dekker*, 2005.

Kvien I., Tanem B. S., Oksman K., Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* 2005. 6, 3160–3165.

Lahiji R. R., Xu X., Reifengerger R., Raman A., Rudie A., Moon R. J., Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir*. 2010. 26, 4480-4488.

Li R., Fei J., Cai Y., Li Y., Feng J., Yao J., Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*. 2009. 76, 94–99.

Lima M. M. S., Borsali R., Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*. 2004. 25, 771–787.

Liu H., Liu D., Yao F., Wu Q., Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresouce Technology*. 2010. 101, 5685-5692.

Lu P., Hsieh Y.-L., Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rod, spheres and networking. *Carbohydrate Polymers*. 2010. 82, 329–336.

Man Z., Muhammad N., Sarwono A., Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011. 19, 726-731.

Martínez-Sanz M., Lopez-Rubio A., Lagaron J. M., Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*. 2011. 85, 228-236.

Meireles C.S., Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. 2011.88p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011.

Mello I. L., Coutinho F. M. B., Delpech M. C., Albino F. F. M., Santos S. M., Polibutadieno Alto-cis: Estudo viscosimétrico em tolueno e ciclo-hexano. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006. 16, 53-60.

Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youghblood J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 2011. 40, 3941-3994.

Moreira F. K. V., Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 2010. 213p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.

Mukherjee S. M., Sikorski J., Woods H. J., Electron-Microscopy of Degraded Cellulose Fibres. *Journal of the Textile Institute Transactions*. 1952. 43, 196-201.

Mukherjee S. M., Woods H. J., X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1953. 10, 499-511.

Mutjé P., Lopez A., Vallejos M. E., Lopez J. P., Vilaseca F., Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. 2007.38, 369–377.

Nickerson R. F., Habrle J.A., Cellulose intercrystalline structure - study by hydrolytic methods. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1947. 39, 1507-1512.

N-S Hon D., Shiraishi N., Wood and cellulosic chemistry. *Marcel Dekker*, 2000.

O’Sullivan A. C., Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*. 1997. 4, 173–207.

Oksman K., Mathew A. P., Bondeson D., Kvien I., Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2006. 66, 2776-2784.

Ozawa T., A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1965. 38, 1881–1886.

Pasquini D., Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar. 2004. 197p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

Peng B. L., Dhar N., Liu H. L., Tam K. C., Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2011. 9999, 1-16.

Poletto M., Pistor V., Zeni M., Zattera A. J., Crystalline properties and decompositions kinetics of cellulose fibers in Wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer degradation and Stability*. 2011.96, 679-685.

Purkait B. S., Ray D., Sengupta S., Kar T., Mohanty A., Misra M., Isolation of Cellulose Nanoparticles from Sesame Husk. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2011. 50, 871-876.

Rafieian F., Shahedi M., Keramat J., Simonsen J., Mechanical, thermal and barrier properties of nano-biocomposite based on gluten and carboxylated cellulose nanocrystals. *Industrial Crops and Products*. 2014. 53, 282 - 288.

Ramajo-Escalera B., Espina A., , García J.R., Sosa-Arno J.H., Nebra S.A., Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta*. 2006. 448, 111–116..

Ranby B. G., Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949. 3, 649-650.

Ranby B. G., Cellulose and muscle - the colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, 1951, 158-164.

Revol J. F., Dietrich D., Goring D. A. I, Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. *Canadian Journal of Chemistry*. 1987. 65, 1724-1725.

Roman M., Winter W. T., Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*. 2004. 5, 1671–1677.

Rosa M.F., Medeiros E.S., Malmonge J.A., Gregorski K.S., Wood D.F., Mattoso L.H.C., Glenn G., Orts W.J., Imam S.H., Cellulose nanowhiskers from coconut husk

fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*. 2010.81, 83–92.

Rusli R., Shanmuganathan K., Rowan S. J., Weder C., Eichhor S. J., Stress transfer in cellulose nanowhisker composites - Influence of whisker aspect ratio and surface charge. *Biomacromolecules* 2011.12, 1363-1369

Sakakibara A., A structural model of softwood lignin. *Wood Science and Technology*. 1980. 14, 89-100.

Samir M. A. S. A., Alloin F., Dufresne A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*. 2005. 6, 612-626.

Sèbe G., Ham-Pichavant F., Ibarboure E., Koffi A.L.C., Tingaut P., Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomacromolecules*. 2012. 13, 570–578.

Segal L., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*. 1959. 29, 786-794.

Shi J., Shi S. Q., Barnes H. M., Pittman C. U. Jr., A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources*. 2011. 6, 879-890.

Shi Q., Zhou C., Yue Y., Guo W., Wu Y., Wu Q., Mechanical properties and *in vitro* degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2012. 90, 301-308

Silva D. J., D’Almeida M. L. O., Cellulose Whiskers. *O Papel* 2009.70, 34-52.

Silva R., Haraguchi S. K., Muniz E. C., Rubira A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 2009.32, 661-671.

Siqueira G., Abdillahi H., Bras J., Dufresne A., High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose*. 2010. 17, 289-298.

Sjöström E., Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, *Academic Press*, London, 1993.

Solomon O. F., Ciuta I. Z., Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of applied Polymer Science*. 1962. 6, 683-686.

Šturcová A., Davies G. R., Eichhorn S. J., Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*. 2005. 6, 1055–1061.

Teixeira E. M., Bondancia T. J., Teodoro K. B. R., Corrêa A. C., Marconcini, J. M., Mattoso L. H. C., Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*. 2011. 33, 63-66.

Teixeira E. M., Oliveira C. R., Mattoso L. H. C., Corrêa A. C., Paladin P. D., Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros* 2010. 20, 264-268.

Tomé L.S.C., Preparação e avaliação da permeabilidade de substratos de celulose modificados. 2008.107p. Dissertação (Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro. 2008.

Wang B., Sain M., Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*. 2007. 67, 2521-2527.

Wang B., Sain M., Oksman K., Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*. 2007. 14, 89–103.

Yao F., Wu Q., Lei Y., Weihong G., Xu Y., Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2008. 93, 90 – 98.

Zambom M. A., Santos G. T., Modesto E. C., Alcalde C. R., Gonçalves G. D., Silva D. C., Silva K. T., Faustino J. O., Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Scientiarum*. 2001. 23, 937-943.