

**NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE COM  
NANOCELULOSE OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-  
AÇÚCAR**

**FRIRLLEI CARDOZO DOS SANTOS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO/2016

# **NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOCELULOSE OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR**

**FRIRLLEI CARDOZO DOS SANTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador  
Prof. Dsc. Djalma Souza

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO/2016

# **NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOCELULOSE OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR**

**FRIRLLEI CARDOZO DOS SANTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 26 de Fevereiro de 2016

Comissão examinadora:

---

Elaine Cristina Pereira (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF

---

Marlon de Freitas Abreu (D.Sc. Química) - UENF

---

José Carlos Dutra Filho (D.Sc. Ciência e Tecnologia de Polímeros) – UFRJ/IMA

---

Djalma Souza (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF  
(Orientador)

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”*

*Charles Chaplin*

Dedico ao meu Deus e a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pela força e capacidade, porque sem Ele nada é possível.

Tenho imensa gratidão a toda minha família, principalmente aos meus pais Ruth e Luís, pelo incentivo, apoio e principalmente compreensão por todos momentos de ausência.

Agradeço ao professor Djalma Souza por toda orientação, ajuda, confiança, oportunidade e incentivo no trabalho.

Agradeço a todos os amigos do LAMAV/SEPOL pelo apoio oferecido.

Agradeço aos técnicos e funcionários do LAMAV por toda ajuda.

Agradeço aos membros da banca, que dispuseram de tempo para a apresentação e contribuíram com seus conhecimentos.

Agradeço à Universidade Estadual Norte Fluminense, CAPES e FAPERJ pela oportunidade e apoio financeiro.

A todos, os que não foram citados nominalmente, vocês não são menos importante. Sempre me deram o estímulo necessário para continuar a caminhada.

Muito Obrigada!

# SUMÁRIO

Lista de tabelas .....	x
Lista de Figuras.....	xi
Lista de abreviaturas.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos .....	3
1.1.1 Objetivos gerais .....	3
1.1.2 Objetivos específicos .....	3
1.2 Justificativa.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Biopolímero .....	5
2.2 Fibras Vegetais .....	7
2.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar .....	11
2.2.2 Lignina.....	13
2.2.3 Hemicelulose.....	14
2.2.4 Pectina, Impurezas e Extrativos .....	16
2.3 Celulose .....	16
2.3.1 Butirato acetato de celulose (CAB) .....	19
2.3.2 Propionato acetato de celulose (CAP) .....	19
2.3.3 Acetato de celulose (AC).....	19
2.4 Nanocelulose .....	21
2.4.1 Obtenção de Nanocelulose .....	28

2.4.1.1 Tratamento alcalino .....	28
2.4.1.2 Extração da nanocelulose.....	31
2.5 Nanocompósito .....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Materias .....	42
3.2 Processos para obtenção da nanocelulose .....	42
3.2.1 Secagem das fibras .....	42
3.2.2 Obtenção da nanocelulose .....	43
3.3 Obtenção dos nanocompósitos .....	46
3.4 Caracterização .....	47
3.4.1 Caracterização por espectrofotometria por infravermelho .....	47
3.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura .....	48
3.4.3 Análise Termogravimétrica .....	48
3.4.4 Difração de Raios-X.....	49
3.4.5 Microscopia Ótica de Fluorescência .....	51
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	52
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	52
3.4.8 Microscopia de Força Atômica.....	53
4. RESULTADO E DISCUSSÃO .....	54
4.1 Tratamento Alcalino .....	54
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	54
4.1.2 Microscopia Ótica de Fluorescência .....	56
4.1.3 Espectrofotometria por infravermelho .....	59
4.2 Hidrólise Ácida .....	60
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	60
4.2.2 Difração de Raios-X.....	62
4.4 Análise Termogravimétrica .....	64
4.5 Nanocompósito .....	68
4.5.1 Análise Termogravimétrica.....	68



4.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura .....	69
4.5.3 Difração de Raios-X.....	70
4.5.4 Microscopia de Força Atômica .....	72
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	74
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	76
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de fibras vegetais (Adaptado de Mannan <i>et al.</i> , 1997; Bledzki <i>et al.</i> , 1999; Santos <i>et al.</i> , 2009; Siqueira <i>et al.</i> , 2010; Khalil <i>et al.</i> , 2012) .....	9
Tabela 2: Comparação das fibras lignocelulósicas e sintéticas (Miao <i>et al.</i> , 2013)...	11
Tabela 3: Padronização de acordo com a Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI) .....	22
Tabela 4: Classificação dos derivados de celulose ( Adaptado de Klemm <i>et al.</i> , 2011; Moon <i>et al.</i> , 2011; Siqueira <i>et al.</i> , 2010) .....	23
Tabela 5: Tratamentos alcalinos .....	29
Tabela 6: Tratamentos para obtenção de nanocelulose .....	33
Tabela 7: Exemplos de nanocompósitos reforçados com nanocelulose .....	39
Tabela 8: Nomenclatura dos tratamentos .....	43
Tabela 9: Índice de Cristalinidade (%).....	63
Tabela 10: Cristalinidade do AC e seus Nanocompósitos.....	71

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais biopolímeros utilizados na indústria (Othman, 2014).....	6
Figura 2: Parede celular vegetal (Siqueira <i>et al.</i> , 2010) .....	10
Figura 3: Cana-de-açúcar (Hassuani, 2009) .....	12
Figura 4: Estrutura proposta para a lignina (Mussatto <i>et al.</i> , 2007).....	14
Figura 5: Açúcares encontrados na hemicelulose (Klemm <i>et al.</i> , 2005).....	15
Figura 6: Estrutura química da celulose (Klemm <i>et al.</i> , 2005).....	17
Figura 7: Estrutura química do acetato de celulose (Bardi <i>et al.</i> , 2007) .....	20
Figura 8: Gráfico área superficial específica x diâmetro (Dufresne, 2012 apud Marcos <i>et al.</i> , 2014).....	22
Figura 9: Micrografias de (a) celulose microcristalina (MCC); (b) microfibrila de celulose (MFC); (c) nanofibrila de celulose (NFC); (d) nanocristais de celulose (NCC) (Moon <i>et al.</i> , 2011).....	24
Figura 10: Nanocristais de tunicados (a) / Nanocristais de algodão (b) (Samir <i>et al.</i> , 2005).....	27
Figura 11: Tratamento alcalino com NaOH (Kalia <i>et al.</i> , 2011) .....	29
Figura 12: Processo de Hidrólise ácida nos nanocristais de celulose (Oke, 2010) ...	32
Figura 13: Fluxograma dos tratamentos.....	44
Figura 14: Tratamentos Alcalinos - esquerda: polpa obtida após cada tratamento alcalino com pH 7; direita: água removida de cada tratamento;(a) bagaço de cana in natura; (b) TA1; (c) TA2; (d) TA3; (e) TA4 .....	45
Figura 15: Imagem (a) banho de ultrassom da nanocelulose em suspensão aquosa b) nanocelulose em suspensão após sonificação de 60 min. ....	46
Figura 16: Nanocompósito AC-NA .....	47
Figura 17 : Equipamento de Espectroscopia Infravermelho .....	48
Figura 18: Equipamento TGA-Q5000 TA Instruments TGA-Q5000 TA Instruments .....	49
Figura 19: Picos relacionados ao método de Segal (Park <i>et al.</i> , 2010).....	50
Figura 20: Dimensionamento da fração amorfa no difratometro (Park <i>et al.</i> , 2010) .....	51

Figura 21: Microscópio ótico de fluorescência.....	52
Figura 22: Imagem (a) MET; (b) grades de cobre com nanocelulose .....	53
Figura 23: Micrografias obtidas pelo MEV (a) cana <i>in natura</i> ; (b) TA1; (c) TA2; (d) TA3; (e) TA4. ....	54
Figura 24: Micrografias de fluorescência (a) cana <i>in natura</i> ; (b) TA1; (c) TA2; (d) TA3; (e) TA4 .....	57
Figura 25: Espectro de infravermelho para a fibra de cana <i>in natura</i> e produtos obtidos após casa tratamento alcalino .....	59
Figura 26: Micrografias de MET (a) nanocelulose obtida através da hidrólise a 45°C dispersa e b) aglomerada; (c) nanocelulose obtida através da hidrólise em temperatura ambiente dispersa e (d) aglomerada.....	61
Figura 27: Difração de Raio-X obtida das hidrólises ácida.....	62
Figura 28: Termograma da fibra <i>in natura</i> e do TA4 .....	65
Figura 29: Derivada termogravimétrica da fibra <i>in natura</i> e do TA4 .....	65
Figura 30: Termograma do TA4 e da hidrólise ácida com e sem aquecimento.....	66
Figura 31: Derivada do TA4 e da hidrólise ácida com e sem aquecimento .....	67
Figura 32: Termograma de AC puro.....	68
Figura 33: Termograma nanocompósito AC-NC 6% .....	68
Figura 34: DSC dos filmes de AC puro e seus nanocompositos AC-NC2% e AC-NC6% .....	69
Figura 35: Difrátômetro do AC puro e seus nanocompósitos.....	70
Figura 36: Micrografias obtidas da superfície do (a) filme com AC; (b) AC-NC 1%; (c) AC-NC 2%; (d) AC-NC 4%; (e) AC-NC 6% por AFM .....	72
Figura 37: Micrografias dos filmes de (a) AC puro; (b) AC-NC 1%; (c) AC-NC 2%; (d) AC-NC 4%; (e) AC-NC 6% .....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC - Acetato de Celulose

AFM – Microscopia de Força Atômica

CAB - Butirato Acetato de Celulose

CAP - Acetato Propionato de Celulose

CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico

COCH<sub>3</sub> - Acetila

XDR - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

HCl - Ácido Clorídrico

H<sub>2</sub>O - Água

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido Sulfúrico

I<sub>am</sub> - intensidade no mínimo da difração relacionado com a substância amorfa

I<sub>002</sub> - intensidade correspondente ao máximo do pico cristalino 002

IC - Índice de Cristalinidade

µm - micrômetros (1 x 10<sup>-6</sup> m)

mm - Milímetro

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NaClO - Hipoclorito de Sódio

NC - Nanocelulose

NaOH - Hidróxido de Sódio

nm - Nanômetro (1 x 10<sup>-9</sup>m)

OH - Hidroxila

PCL - Poli (ε-caprolactona)

PGA - Poli-(ácido glicólico)

pH - Potencial Hidrogeniônico

PHAs - Polihidroxialcanoatos

PLA - Poli (Ácido Polilático)

Tg - Temperatura de Transição Vítrea

Tm - Temperatura de fusão

UV - Ultra Violeta

## RESUMO

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

### **NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOCELULOSE OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**FRIRLLEI CARDOZO DOS SANTOS**

26 de Fevereiro de 2016

**Orientador: Prof. Djalma Souza**

O presente trabalho apresenta uma metodologia para extração da nanocelulose do bagaço de cana-de-açúcar para ser utilizado em nanocompósitos com Acetato de Celulose (AC). O bagaço de cana-de-açúcar foi tratado com Hidróxido de Sódio (NaOH) e Hipoclorito de Sódio (NaClO) para remoção de lignina, hemicelulose, pectina e impurezas. Para remoção da região amorfa da celulose as microfibrilas obtidas dos tratamentos alcalinos foram submetidas à hidrólise ácida com ácido sulfúrico em diferentes condições de temperatura. A nanocelulose obtida através da hidrólise ácida aquecida a 45°C foi utilizada para formulação dos nanocompósitos, pois apresentaram menores dimensões. Os filmes foram formulados em diferentes concentrações (1, 2, 4 e 6 % em peso) pela técnica de *casting* em temperatura ambiente. Cada tratamento alcalino foi acompanhado por espectrofotometria por infravermelho e análise de fluorescência para comprovar a remoção da fração amorfa, além de micrografias realizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para apresentar o desfilamento das fibras. A eficiência da hidrólise ácida foi confirmada através de micrografias obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). O índice de cristalinidade (IC) dos nanocristais foi determinado através da Difração de Raios-X (DRX). A superfície dos filmes obtidos foram caracterizados através das microscopias MEV e AFM. Os resultados apontaram que o bagaço de cana é uma excelente fonte para extração de nanocelulose, que a fração amorfa da fibra pode ser removidos com os tratamentos alcalinos sugeridos, e que a hidrólise com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi eficiente tanto na remoção da celulose amorfa quanto na redução da celulose em escala nano com comprimento em torno de 250 nm e diâmetro em torno de 10 nm. A utilização da nanocelulose obtida através da hidrólise aquecida foi escolhida após análise de DRX, pois foi comprovado que esse material possuía maior IC quando comparadas a hidrólise em temperatura ambiente. Os nanocompósitos apresentaram elevada rigidez e fragilidade com elevada cristalinidade quando comparadas ao filme do polímero puro, foi observado através do AFM e do MEV uma superfície com micros poros causados pela presença da nanocelulose. Um dos principais motivos da não compatibilidade do polímero/nanocelulose pode ser atribuído a má adesão da matriz/reforço e ao uso do solvente, pois a celulose diferente do acetato de celulose não é solúvel em acetona e necessitaria de um tratamento superficial para se tornar mais compatível.

## **ABSTRACT**

Abstract of dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master's Degree in Materials Engineering and Science.

### **CELLULOSE ACETATE NANOCOMPOSITE WITH NANOCELULOSE OBTAINED FROM BAGASSE OF SUGARCANE**

**Fririlei Cardozo dos Santos**

**February 26, 2016**

**Advisor: Djalma Souza**

This study presents a methodology for the extraction of nanocelulose of sugarcane bagasse for use in nanocomposites with cellulose acetate (CA). The bagasse sugarcane was treated with sodium hydroxide (NaOH) and sodium hypochlorite (NaClO) to remove lignin, hemicellulose, pectin and impurities. For removal of the amorphous region of cellulose microfibrils obtained from alkali treatments were submitted to acid hydrolysis with sulfuric acid under different temperature conditions. The nanocelulose obtained through acid hydrolysis heated at 45 ° C was used for the formulation of nanocomposites by smaller dimensions presented. The films were formulated at different concentrations (1, 2, 4 and 6 wt%) by the casting technique at room temperature. Each alkaline treatment was accompanied by spectrophotometry by infrared and fluorescence analysis to confirm the removal of the amorphous fraction, micrographs carried out by Scanning Electron Microscope (SEM) to display the desfrilamento fiber. The efficiency of acid hydrolysis was confirmed by micrographs obtained by transmission electron microscope (TEM). The crystallinity index (CI) of the nanocrystals was determined by X-ray Diffraction (XRD). The surface of the obtained films were characterized by SEM and AFM microscopy of. The results showed that the sugarcane bagasse is an excellent source for nanocelulose extraction, the amorphous fraction of the fiber can be removed with the suggested alkaline treatments, and hydrolysis with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was efficient both in the removal of amorphous cellulose as in reducing cellulose nanoscale with a length around 250 nm and a diameter of about 10 nm. The use of heated nanocelulose obtained through hydrolysis was selected after analysis of XRD, it was confirmed that this material had higher when compared to IC hydrolysis at room temperature. The nanocomposites showed high rigidity and brittleness with high crystallinity when compared to the pure polymer film was observed by AFM and SEM of a surface with micro pores caused by the presence of nanocelulose. One of the principal reasons for non-compatible polymer/nanocelulose can be attributed to poor adhesion of the reinforcement/matrix and the use of solvent, since the different pulp of cellulose acetate is not soluble in acetone and require a surface treatment to become more compatible.



# 1. INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, os polímeros sintéticos, derivados principalmente do petróleo, têm adquirido inúmeras aplicações devido ao baixo custo de produção, durabilidade, isolamento térmico e elétrico, resistência à corrosão e a ataques de microrganismo e enzimas. Estes, diferentes de outras matérias-primas (metais e cerâmicos) podem ser facilmente moldados de várias formas e tamanhos, além de proporcionar resistência ao produto final com peso reduzido. No entanto o uso exagerado e a falta de consciência ambiental de grande parte da população levaram a um grave problema ambiental, pois produtos oriundos de fontes fósseis (petróleo e carvão mineral) são de difícil degradação e geram acúmulo contínuo nos aterros sanitários, ou lixões, como são popularmente conhecidos (Moon *et al.*, 2011; Faruk *et al.*, 2012).

A busca por novos produtos que atendam tanto as necessidades da população quanto ambiental está cada vez maior, o desenvolvimento de novas pesquisas deve levar em conta fatores como sustentabilidade e impactos na economia. Produtos totalmente biodegradáveis estão sendo desenvolvidos a partir de biopolímeros, sejam naturais ou não; com a incorporação de fibras ou partículas derivadas de recursos naturais ou resíduos da agroindústria (Kamel, 2007). Os obstáculos para o desenvolvimento desses novos materiais encontram-se, geralmente, no alto custo de produção e nas propriedades ainda inferiores quando comparadas à de polímeros sintéticos (Song *et al.*, 2013).

A elaboração de materiais derivados de fontes renováveis proporcionam garantias para um desenvolvimento sustentável positivo por apresentarem características como biodegradação e biocompatibilidade, onde não prejudica ou danifica de qualquer forma o meio em que é descartado (Ortega, 2007).

Para que os polímeros naturais possam concorrer com os polímeros sintéticos são necessário certas modificações com o intuito de aprimorar algumas propriedades tanto mecânicas quanto térmicas. Essas modificações podem ser realizadas através da adição de outro polímero (blenda), de algum reforço (fibras vegetais, partículas ou nanopartículas) ou através de reações químicas.

O uso de fibras vegetais (naturais) vem crescendo de maneira significativa tanto para utilização como reforço quanto para obtenção de celulose, devido a sua elevada disponibilidade na natureza e a opção de dar um destino a resíduos

descartados no meio ambiente (Patra *et al.*, 2013). A maior parte dessa biomassa vegetal é de baixo valor econômico, principalmente quando são originadas de resíduos da agroindústria.

Fibras naturais também são denominadas lignocelulósicas, referindo-se a seus principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina (Brinchi *et al.*, 2013). Essas fibras também contêm pectina e impurezas como poeiras e graxas, que devem ser removidos para uma melhor compatibilidade com a superfície da matriz polimérica ou então para obtenção de celulose e nanocelulose, através de tratamentos químicos e/ou físicos (Braun *et al.*, 2012).

Dentre os polímeros biodegradáveis a celulose é o mais abundante encontrado na natureza e o principal constituinte das fibras vegetais, conferindo estabilidade e resistência à estrutura, por isso é um dos mais estudados. A celulose pode ser utilizada como matriz principal (fase contínua), carga dispersa em outra matriz polimérica ou através de seus derivados (ésteres celulósicos). Podendo estar no seu tamanho original ou em nanoescala, com regiões amorfas ou puramente cristalinas.

A utilização dos derivados de celulose é uma alternativa para expandir suas aplicações, pois se caracteriza por ser altamente cristalino e insolúvel na presença de solventes comuns. A obtenção de seus derivados pode ocorrer através de reações químicas, pelas quais ocorre a substituição dos grupos hidroxilas (OH) da celulose por outros grupos funcionais, sendo os ésteres de celulose os mais conhecidos (Edgar, 2007).

Os ésteres de celulose mais conhecidos são o Acetato de Celulose (AC), Acetato Butirato de Celulose (CAB) e o Acetato Propionato de Celulose (CAP). Sendo o primeiro o éster mais comercializado industrialmente, por apresentar características promissoras (Edgar *et al.*, 2001).

Com o crescente interesse na nanotecnologia, a celulose tem sido muito utilizada na escala nano como fase dispersa (reforço) em outros polímeros, os nanocristais de celulose são adicionados em pequenas quantidades, e exibem características mecânicas excepcionais, o que os torna mais atraentes para elaboração de nanocompósitos (Moon *et al.*, 2011). Esses nanocristais apresentam baixa densidade, elevadas propriedades específicas e grande área superficial (Dufresne, 2013).

Os nanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose ou nanocelulose obtidos a partir de fontes renováveis são uma alternativa eficiente e de baixo custo para substituição de materiais convencionais (Garcia *et al.*, 2010; Braun *et al.*, 2012). São materiais mais leves com propriedades mecânicas melhoradas, elevada resistência térmica e estabilidade dimensional, além de aprimorarem as propriedades de barreira a gases e de transparência (Dufresne, 2013).

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivos gerais**

De modo geral a presente proposta visa desenvolver uma metodologia adequada para extração de nanocelulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliar sua aplicação como modificadora de propriedades do acetato de celulose.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o efeito de tratamentos alcalinos para a remoção da lignina, hemicelulose, pectina, graxas e outras impurezas, com o objetivo de isolar as fibrilas celulósicas;
- Verificar a eficiência do tratamento com ácido sulfúrico na remoção da fração amorfa da celulose e a capacidade de isolamento de nanocristais de celulose.
- Obter nanocompósitos entre a nanocelulose isolada do bagaço da cana e o acetato de celulose, caracterizando suas propriedades térmicas e morfológicas.

## **1.2 Justificativa**

Com o problema ambiental causado pelo acúmulo de polímeros sintéticos, atualmente há necessidade de novos materiais ambientalmente corretos. Os nanocompósitos de matriz polimérica de acetato de celulose, reforçado com nanocristais de celulose obtidos de resíduos da agroindústria brasileira, são uma alternativa para um novo produto com propriedades distintas e melhoradas.

Novas estratégias de extração da nanocelulose necessitam ser avaliadas permitindo isolar de forma adequada os nanocristais de celulose. Assim a presente proposta de pesquisa busca contribuir com esta nova área de pesquisa desenvolvendo estratégias de isolamento dos nanocristais de celulose adequados a determinado tipo de fonte lignocelulósica.

O presente trabalho propõe a elaboração de um material que poderá ser utilizado como embalagem nas indústrias alimentícia, como um produto renovável e sustentável.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biopolímero

A crescente preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade de gerações futuras têm trazido o desenvolvimento de novas pesquisas na área de polímeros biodegradáveis, biocompósitos e nanobiocompósitos providos de fontes renováveis para substituição de materiais convencionais como metais, cerâmicos e polímeros sintéticos convencionais obtidos do petróleo, pois materiais de origem bio não agredem ou acumulam no ambiente (Miao *et al.*, 2013).

O biopolímero ou simplesmente polímeros biodegradáveis de origem biológica ou fóssil, apresentam a capacidade de ser decomposto quando exposto naturalmente a ação de microrganismos e enzimas, encontradas no meio ambiente, deixando como produtos somente água (H<sub>2</sub>O) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>) que não prejudica a natureza e o meio onde são descartados (Liu *et al.*, 2005).

Biopolímeros apresentam além de propriedades semelhantes à de termoplásticos convencionais biocompatibilidade, biodiversidade, baixo custo, sustentabilidade e reciclabilidade, que são fundamentais para atender às crescentes preocupações ambientais e demandas de energia atualmente (Braunegg *et al.*, 1998).

Biodegradável é todo o material que em contato com o meio ambiente, por meio da ação de sistemas biológicos, tais como microrganismos, bactérias, fungos ou enzimas, e sob determinadas condições degradam e transformam-se em elementos do meio natural (Ojumu *et al.*, 2004; Verlinden *et al.*, 2007). Um material biodegradável ajuda a reduzir a emissão de poluentes, gerando dessa forma um impacto ambiental positivo que colabora com o desenvolvimento sustentável. Isso não ocorre com o polímero sintético, que utiliza matéria-prima fóssil, não renovável (Ortega, 2007).

Quando se compara o tempo de degradação dos biopolímeros com polímeros sintéticos é possível observar uma diferença considerável, enquanto os polímeros tradicionais demoram anos para se degradarem, os biopolímeros levam cerca de algumas semanas ou meses para ser decomposto junto ao ambiente por diversos microrganismos (Braunegg *et al.*, 1998; Khanna *et al.*, 2005; Verlinden *et al.*, 2007).

Os biopolímeros podem ser classificados em três grupos de acordo com sua origem (Reddy *et al.*, 2014; Othman, 2014), tais como:

- Biopolímeros naturais extraídos a partir de plantas ou resíduos da agroindústria, exemplo: celulose, amido, celulose, proteínas, lignina, quitosana;
- Biopolímeros sintéticos produzidos por fermentação microbiana, exemplo: polihidroxialcanoatos (PHA);
- Biopolímeros sintético e quimicamente sintetizado a partir de monômeros derivados de matéria orgânica, exemplos: poliácido láctico (PLA), poli (ε-caprolactona) (PCL), etc.

A Figura 1 apresenta os principais biopolímeros comercializados e utilizados nas indústrias.

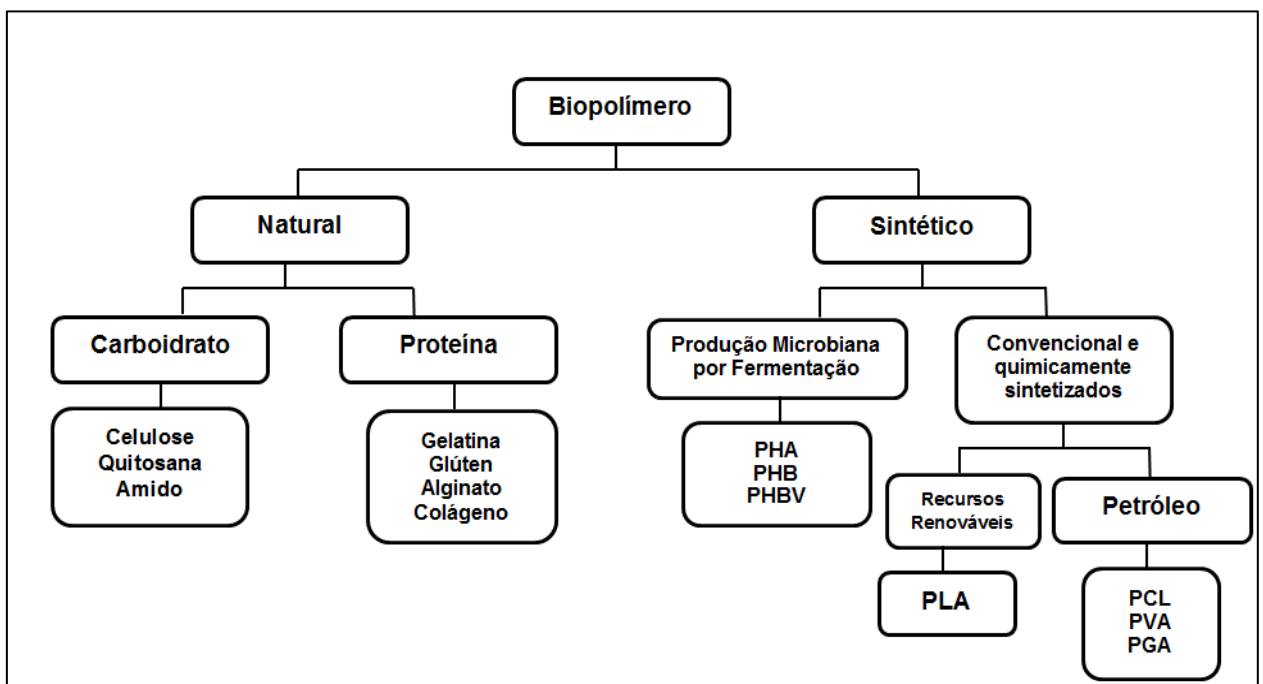


Figura 1 - Principais biopolímeros utilizados na indústria (Othman, 2014).

Os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos inicialmente para serem empregados nas indústrias de embalagens, setores agrícolas e de liberação de fármacos, aplicações que não requerem uma alta resistência mecânica. Dentre os desafios encontrados para a aceitação destes materiais como substitutos para polímeros convencionais derivados de fontes fósseis, estão a limitação das propriedades mecânica e o alto custo de produção.

No entanto, para aprimorar as propriedades mecânicas e reduzir o custo com biopolímeros estão sendo desenvolvidos inúmeros materiais, compósitos, com base nesses polímeros biodegradáveis, sendo esses modificados de diferentes formas seja por mudança química na matriz polimérica, presença de uma carga dispersa como reforço ou interação com outros polímeros.

## **2.2 Fibras Vegetais**

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores mundiais de alimentos e fibras, isso pode ser atribuído à combinação de fatores como clima, investimento em tecnologia, extensão territorial cultivável e qualidade dos produtos. O país exporta para mais de 180 países, tendo como principais compradores a China, União Europeia e Estados Unidos, além dos países do Mercosul (Ministério da Agricultura).

Devido a esse avanço na produção agrícola, o acúmulo de resíduos oriundos da agroindústria aumentou de forma avassaladora, sendo muitas vezes queimados para serem utilizados como fonte energética, ou simplesmente descartada no meio ambiente para decompor, uma vez que presente no solo pode causar a contaminação do meio e o aparecimento de animais peçonhentos (Oliveira *et al.*, 2007). Uma alternativa para agregar valor no produto descartado pelas indústrias é a utilização desse material como reforço para formulação de novos compósitos ou para extração de celulose.

As fibras vegetais ou lignocelulósicas são originadas de fontes renováveis, geralmente resíduos da agroindústria, formadas basicamente por microfibrilas de celulose semicristalina rígida, protegidas por uma matriz amorfa macia de hemicelulose e lignina. Essas microfibrilas de celulose apresentam diâmetro entre 10-100 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) e são

responsáveis por proporcionar resistência, rigidez e firmeza a estrutura das plantas (Bledzki *et al.*, 1999; John *et al.*, 2008). Portanto microfibrilas são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, onde não há ordenamento algum (Siqueira *et al.*, 2010).

As fibras lignocelulósicas são chamadas assim devido seus constituintes básicos celulose, lignina e hemicelulose, podendo conter pequenas quantidades de pectina e impurezas como cinza, graxa e poeira (Satyanarayana *et al.*, 1990).

Segundo Mounika *et al.* (2015) são necessários alguns valores antes de selecionar uma fonte de resíduos agrícola para trabalho, tais como: rendimento médio de resíduo anual, disponibilidade, composição e perdas.

As propriedades das fibras vegetais são totalmente diferentes, podendo sofrer influência do meio onde são plantadas, como são colhidas e processadas, da localização esférica e de fatores climáticos (Jayaprabha *et al.*, 2011). Além da composição química, estrutura interna da fibra, ângulo microfibrilar, dimensões e defeitos celulares, que mudam em diferentes partes de uma mesma planta bem como de outras espécies (Siqueira *et al.*, 2010).

As fibras naturais podem ser classificadas de acordo com a parte da planta em que são extraídas, em cinco diferentes grupos como: fibras do caule, que são os feixes fibrosos na entrecasca do caule da planta a todo o comprimento da haste; fibras de folhas, que correm o comprimento das folhas; fibras de sementes; fibras do núcleo, formadas a baixa densidade, parte interna esponjosa do tronco de certas plantas; e todas as outras fibras vegetais não incluídas acima (Khalil *et al.*, 2012).

Dentre as fibras mais utilizadas para produção de compósitos pode se destacar: cana-de-açúcar, algodão, juta, cânhamo, linho, rami, sisal, fibra de coco, henequén e sumaúma, devido suas propriedades mecânicas e abundância na natureza. Devido ao solo fértil e excelentes condições climáticas o Brasil apresenta uma variedade muito grande de fibras como algodão, bagaço de cana, coco, abacaxi, juta, rami, sisal e banana (Satyanarayana *et al.*, 2007). Em regiões como Norte e Nordeste ocorrem principalmente a produção de fibras de coco, sisal e curauá (Santos *et al.*, 2009). A Tabela 1 apresenta a composição química de algumas fibras encontradas na literatura.



Tabela 1 - Composição química de fibras vegetais (Adaptada de Mannan *et al.*, 1997; Bledzki *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2009; Siqueira *et al.*, 2010; Khalil *et al.*, 2012).

<b>Fibras vegetais</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Impurezas (%)</b>
Sisal	51 - 78	-	7 - 14	2,0
Coco	36 - 53	0,15 - 0,25	39 - 49	-
Algodão	79 - 87	3 - 10	4 - 6	0,6
Juta	61 - 73	13 - 20	12 - 13	0,5
Linho	64 - 75	9 - 17	10,0	0,5
Palha de trigo	30	50	15	5
Cânhamo	70	22	6	2
Rami	65 - 86	13,1	1 - 2	0,3
Kenaf	31 - 39	21,5	15 - 19	-
Curauá	69,0 e 74,1	19,0 e 21,1	1,0 e 2,2	0,6 a 1,2
Bagaço de cana	54,3 - 55,2	16,8 - 29,7	24,3 - 25,3	0,7 - 3,5

A parede celular da fibra é uma membrana heterogênea com estrutura complexa composta por camadas primária, secundária e terciária. As camadas primária e terciária são formadas por regiões de microfibrilas desordenadas, enquanto a camada secundária é formada tanto por regiões ordenadas quanto por regiões desordenadas, característica da fibra de celulose (Ioelovich, 2008). As espessuras médias das camadas constituídas por uma série de microfibrilas celulares determinam as propriedades mecânicas da fibra.

A parede celular de planta, Figura 2, é uma estrutura na qual as moléculas de celulose estão intimamente associados com outros polissacáridos, lignina e extrativos. Cerca de 36 moléculas de celulose individuais estão intimamente unidas por fortes ligações de hidrogênio para formação de fibrilas elementares ou microfibrilas (Nair *et al.*, 2015).

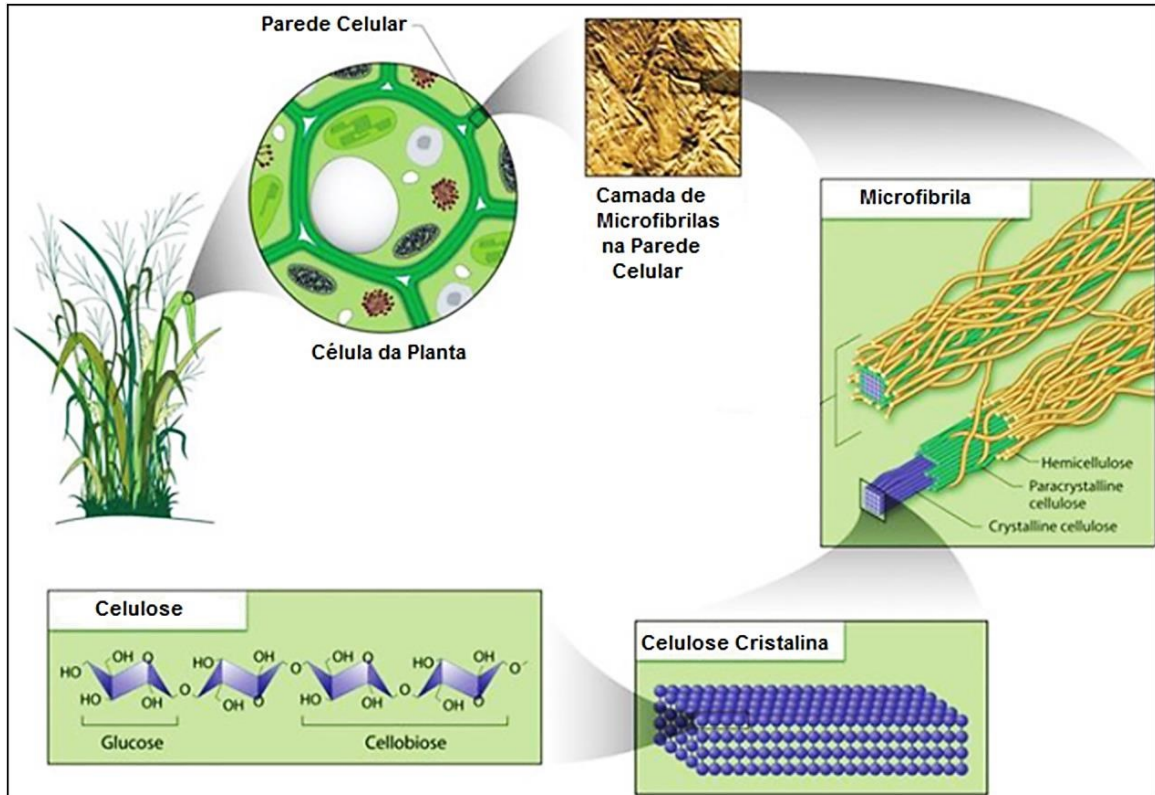


Figura 2 - Parede Celular vegetal (Siqueira *et al.*, 2010).

As fibras lignocelulósicas são fortes concorrentes para substituição das fibras sintéticas em compósitos, pois fibras de carbono e de vidro são geralmente caras e não renováveis (Satyanarayana *et al.*, 2007). Em comparação com as fibras sintéticas as fibras lignocelulósicas apresentam vantagens como abundância e baixo custo por ser de fonte renovável encontrado na natureza ou resíduos descartados de grandes indústrias agrícolas, biodegradabilidade, flexibilidade, riscos mínimos a saúde humana e animal, baixa densidade, módulo de flexão e tração relativamente elevada (Faruk *et al.*, 2012). A Tabela 2 faz uma comparação resumida das principais propriedades das fibras sintéticas e lignocelulósicas.

Tabela 2 - Comparação das fibras lignocelulósicas e sintéticas (Miao *et al.*, 2013).

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro (µm)	Resistência a tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Juta	1,3 - 1,4	25 - 200	393 - 773	13 - 26,4
Linho	1,5	10 - 25	345 - 1100	27,6
Rami	1,5	10 - 25	400 - 938	61,4 - 128
Sisal	1,45	50 - 200	350 - 640	9,4 - 22
Algodão	1,5 - 1,6	10 - 20	287 - 800	5,5 - 12,6
Madeira	0,6 - 1,1	20 - 40	980 - 1770	10 - 80
Vidro	2,1	8 - 15	2000 - 3500	70
Carbono	1,7	5 - 100	2400 - 4000	230 - 400
Aramida	1,4	15	2400 - 4000	230 - 400

No entanto, o uso de fibras naturais em compósitos com matriz polimérica exibem alguns problemas tais como: incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas, tendência para formar agregados durante o processamento e afinidade à humidade devido seu caráter hidrofílico (Beroti *et al.*, 2009). Para amenizar ou até solucionar esses problemas uma possibilidade é o tratamento superficial das fibras, para que se tornem compatíveis com matrizes poliméricas, sejam esses tratamentos químicos e/ou físicos.

### 2.2.1 Bagaço de Cana-de-Açúcar

Introduzida no período colonial, a cana-de-açúcar se tornou uma das principais fontes de produção da economia brasileira. Desde então a cultura da cana cresceu de tal forma que o Brasil não é apenas só o maior produtor agrícola como também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol. A cana-de-açúcar é produzida em quase todo o País, sendo 60% só em São Paulo. As demais zonas produtoras são Paraná, Triângulo Mineiro e Zona da Mata Nordestina (Ministério da Agricultura).

Apesar da previsão de aumento de 1,3% no rendimento médio das lavouras de cana, a estimativa para a produção em 2016 deve atingir 721,4 milhões de toneladas, queda de 4,4% comparada a 2015. A área plantada e a área a ser colhida apresentam redução de 11,6% e 5,6%, respectivamente (IBGE).

De acordo com o Ministério da Agricultura o Brasil é o principal responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, onde deve atingir um aumento médio da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008. Devido ao crescimento do consumo interno de etanol a produção de cana para geração de combustível estimada para 2019 é de 58,8 bilhões de litros, mais que o dobro registrado em 2008 (Ministério da Agricultura). A América do Sul representa cerca de 50% da produção de cana do mundo, aproximadamente 0,8 bilhões de toneladas em 2012 (Vallejos *et al.*, 2015).

A estrutura da cana-de-açúcar é composta por um colmo e por folhas dispostas ao seu redor, Figura 3. Em geral, a massa do colmo corresponde a 80% da massa total da planta. Rodrigues *et al.* (1997) estudaram mais da 10 variedades de cana-de-açúcar e observaram a existências de uma variação de 72,7 a 88,4% na proporção de massa dos colmos em relação a planta inteira. A composição química dos colmos é extremamente variável em função de diversos fatores como: variedade da cultura, idade fisiológica, condições climáticas durante o desenvolvimento e maturação, propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, tipo de cultivo, entre outros fatores (Hassuani, 2009).

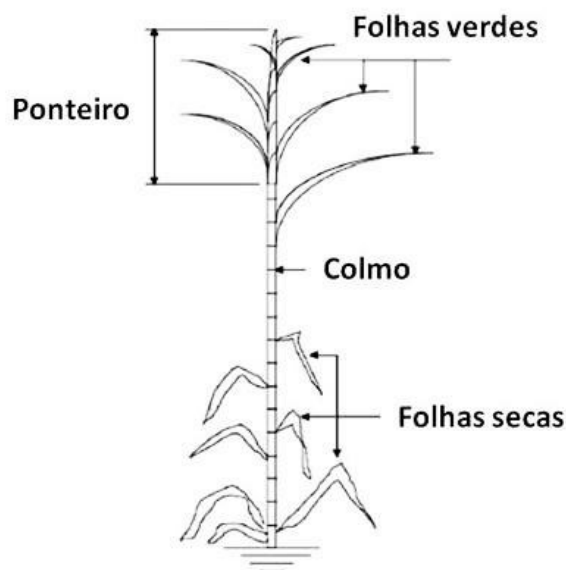


Figura 3 - Cana-de-açúcar (Hassuani, 2009).

O bagaço e a palha da cana são resíduos da agroindústria que normalmente são queimados nas usinas de açúcar e etanol para produção de calor e energia (Vallejos *et al.*, 2015). O desenvolvimento de novas alternativas de aproveitamento amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os impactos negativos gerados no ambiente.

O bagaço de cana é composto por cerca de 60% de celulose, 15% de lignina, 25% de hemicelulose (principalmente xilanos) e quantidades menores de impurezas, extrativos e compostos inorgânicos (Area *et al.*, 2009; Novo *et al.*, 2011).

Tem sido relatado o uso do bagaço de cana nas indústrias como matéria prima para o desenvolvimento de diversos processos, dos quais inclui geração de energia, produção de celulose e papel (Pandey *et al.*, 2000). Uma nova opção está sendo indicada para o uso desses resíduos, o processamento de novos materiais compósitos devido suas características ecológicas e renovável (Cherian *et al.*, 2010).

### 2.2.2 Lignina

A lignina é uma macromolécula presente em todas as plantas, onde está distribuída na sua parede celular, em grande concentração na camada secundária. Representa a parte amorfa das fibras, funciona como uma proteção a ataques biológicos possuem alto grau de polimerização, é hidrofóbico por natureza e composto por constituintes aromáticos e alifáticos. A lignina é um polímero natural, porém não se tem o total conhecimento da sua fórmula química. Sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é em torno de  $90^\circ\text{C}$ , temperatura de fusão aproximada ( $T_m$ ) de  $170^\circ\text{C}$ , não é hidrolisável em ácidos, porém solúvel em soluções alcalinas. A lignina atua impedindo a difusão da matriz polimérica na celulose, dificultando a aderência da fibra (Bledzki *et al.*, 1999; John *et al.*, 2008).

O papel da lignina destaca-se em unir a celulose e a hemicelulose conferindo suporte estrutural, impermeabilidade e resistência à oxidação e a ataques microbianos. Estruturalmente não se tem conhecimento da estrutura completa da lignina, pois é um heteropolímero amorfo, não solúvel em água e opticamente ativo, composta de anéis aromáticos ligados unidos por diferentes tipos de ligações. Mussatto *et al.* (2007) propuseram a estrutura da lignina que está representada na Figura 4.

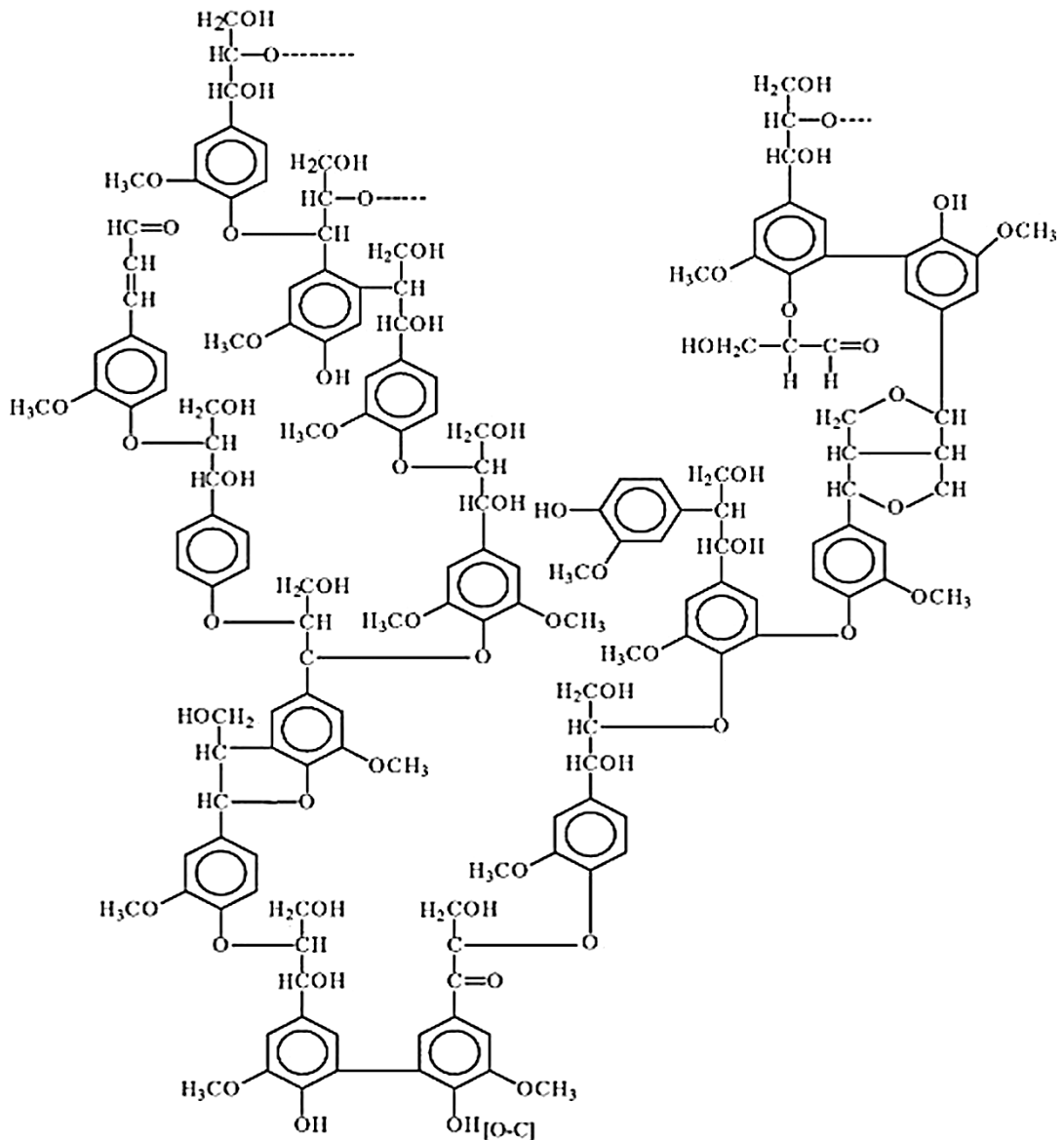


Figura 4 - Estrutura proposta para a lignina (Mussatto *et al.*, 2007).

As moléculas de lignina são integradas por sistemas aromáticos compostos de fenilpropano, que no desenvolvimento das paredes celulares são incorporadas como o último componente, penetrando entre as fibrilas de celulose e hemicelulose, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares (Mussatto *et al.*, 2007).

### 2.2.3 Hemicelulose

A hemicelulose é considerada um compatibilizante que faz a interação entre a lignina e a celulose, dando elasticidade e impedindo o contato das mesmas, através de ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes nas microfibrilas de celulose,

formando uma rede tridimensional que engloba todas microfibrilas (Mannan *et al.*, 1997; Jonh *et al.*, 2007). Diferente da lignina a hemicelulose é hidrofílica, facilmente hidrolisada em ácidos e solúveis em soluções alcalinas (Bledzki *et al.*, 1999; Mohanty *et al.*, 2005; Pérez *et al.*, 2005).

Scheller *et al.* (2010) revisaram a estrutura e a biossíntese da hemicelulose, definindo-as como um grupo de polissacarídeos específicos caracterizados por serem estruturalmente diferentes da celulose ou da pectina e por terem esqueletos constituídos por resíduos de glicose, xilose ou manose unidos por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).

As hemiceluloses podem conter pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e/ou ácidos urônicos (ácidos glucurônico e galacturônico), que interagem uns aos outros geralmente por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), sendo também possível encontrar ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3),  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6),  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2),  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3) e  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) nas ramificações (Dutta *et al.*, 2012). A Figura 5 apresenta diferentes tipos de monossacarídeos presentes na hemicelulose, dos quais se pode destacar  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose, a  $\beta$ -D-glicose,  $\alpha$ -L-arabinosepiranose, ácidos- $\beta$ -D-glucurônico, entre outros (Morán *et al.*, 2008; Dutta *et al.*, 2012).

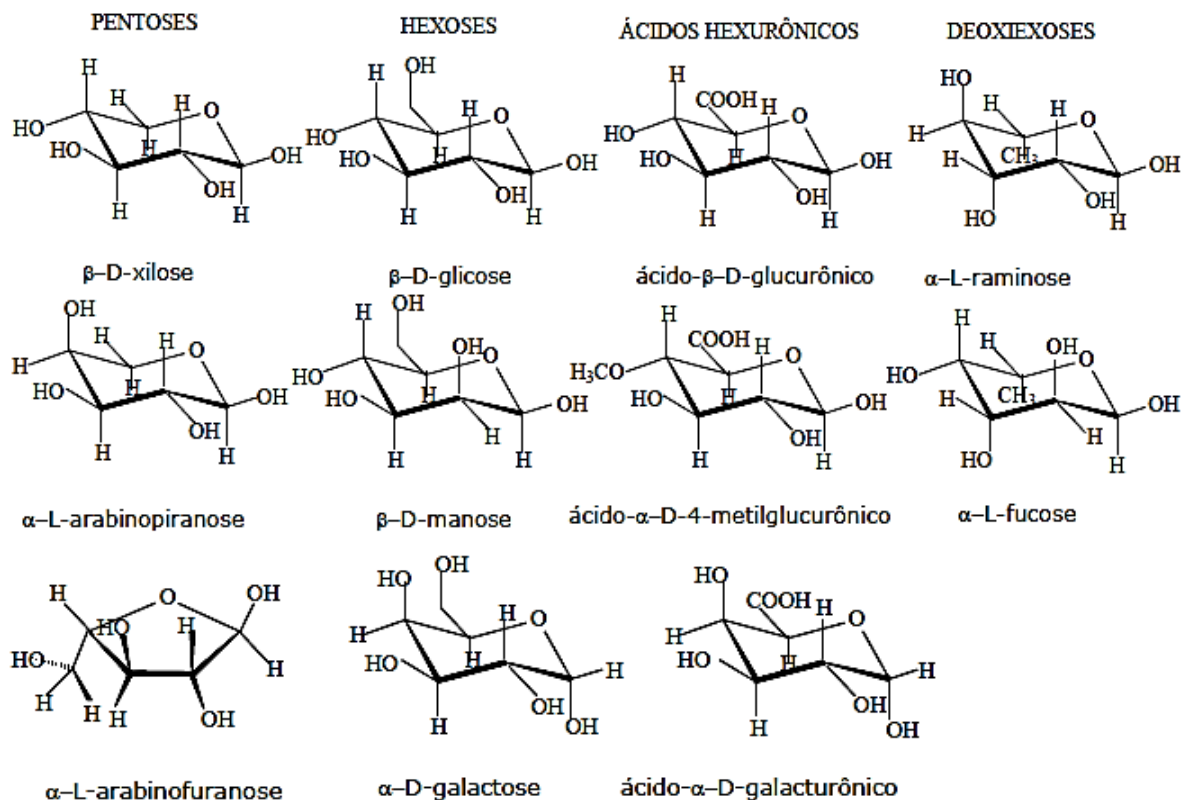


Figura 5 - Açúcares encontrados na hemicelulose (Klemm *et al.*, 2005)

A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura da hemicelulose, que se diferencia de uma espécie de planta para outra e diferentes componente de uma única biomassa (caule, folhas, raízes, casca) (Peng *et al.*, 2012).

#### **2.2.4 Pectina, Impurezas e Extrativos**

A pectina é um polissacarídeo formado por monômeros de ácido galacturônico, suas moléculas compõem a parede celular dos vegetais junto com a celulose, hemicelulose e lignina, elas conferem flexibilidade e consistência às fibras (John *et al.*, 2008).

Extrativos são compostos químicos presentes na parede celular das fibras em menores quantidades, geralmente formados a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas ácidas, ceras, e alguns outros tipos de compostos orgânicos, na forma de monômeros, dímeros ou polímeros. Geralmente solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros (Mounika *et al.*, 2015).

### **2.3 Celulose**

A celulose é o principal biopolímero oriundo de fontes renovável conhecido, pois é o material orgânico mais abundante na terra encontrado em plantas, bactérias e animais, com elevada capacidade de ordenamento espacial (Figura 6), apresenta longas cadeias, chamadas de fibras elementares, com ligações intermoleculares principalmente ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo. Com peso molecular variável a celulose tem como fórmula empírica  $(C_6 H_{10}O_5)_n$ , com um valor mínimo de  $n = 200$  (tipicamente 300 a 700, podendo passar de 7000) (Morán *et al.*, 2008).

A Unidade Repetitiva (UR) da celulose é conhecida como celobiose, composta pela junção de duas moléculas de glicose através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. A UR da celulose apresenta uma estrutura linear ou fibrosa na qual contém seis grupos hidroxila (OH) que realizam ligações intermoleculares do tipo de hidrogênio (H) (Silva *et al.*, 2009).



Em consequência à formação de ligação de hidrogênio a celulose exibe uma forte tendência para a formação de cristais, que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns.

A celulose é o polissacarídeo responsável por conferir rigidez e firmeza às estruturas das plantas (Samir *et al.*, 2005). Apresenta elevada cristalinidade, baixa estabilidade térmica - apresentando sinais de decomposição antes de atingir o estado fundido, sua principal característica é o de poder ser modificado através de reações químicas, onde ocorre a substituição dos grupos hidroxilas (OH) por outros grupos funcionais (Edgar *et al.*, 2001; Klemm *et al.*, 2005). As hidroxilas encontradas nas estruturas da celulose fornecem o caráter hidrofílico destes polímeros, com sua retirada a celulose torna-se mais susceptível a outras matrizes (Samir *et al.*, 2005).

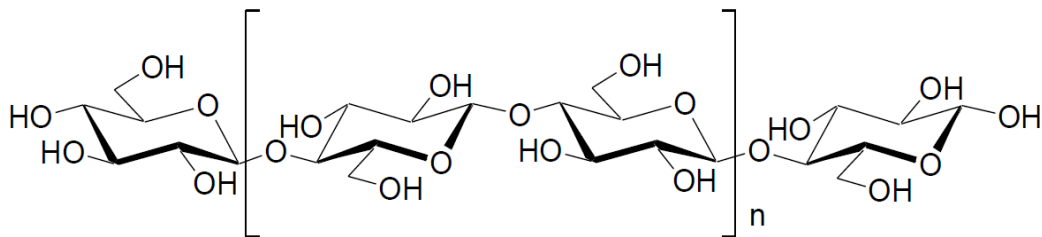


Figura 6 - Estrutura química da celulose (Klemm *et al.*, 2005).

Uma das pesquisas que vêm apresentando grande interesse quando se trata de celulose é sua aplicação na área de biocombustível, onde a quebra da celulose com enzimas e fermentação dos açúcares produz etanol (Oke, 2010).

A partir de reações químicas com as hidroxilas (OH) da celulose é possível obter polímeros derivados de celulose com propriedades semelhantes à de polímeros sintéticos providos de fontes não renováveis. Reações com grupos OH podem modificar características estruturais, químicas e físicas do polímero de acordo com o grau de substituição da hidroxila, modificando completamente o comportamento cristalino e a solubilidade da celulose.

A vantagem de modificar a estrutura da celulose original surgiu pela necessidade de aprimorar certas desvantagens como seu baixo ponto de fusão, aumentando sua janela de processamento, e sua insolubilidade em água ou em certos solventes comuns, devido fortes ligações de hidrogênio (Edgar *et al.*, 2001).

O que diferencia os derivados de celulose e define suas propriedades específicas como solubilidade, toxicidade, estabilidade química e térmica são a constituição e combinação dos grupos substituintes além do grau de substituição e a distribuição dos grupos funcionais (Klemm *et al.*, 2005).

O grau de substituição é um dos parâmetros mais importantes quando se trata da substituição de grupos funcionais, pois afeta propriedades como cristalinidade, biodegradabilidade e solubilidade. Um exemplo da importância do grau de substituição é a mudança na solubilidade do acetato de celulose que varia de 0 a 3, sendo 0 insolúvel na maioria dos solventes (celulose nativa), 1 solúvel em água, 2 solúvel em tetraidrofurano ou acetona e 3 solúvel em diclorometano ou clorofórmio (Cerqueira *et al.*, 2010).

A substituição da OH por grupos ésteres dão origem aos ésteres de celulose. Os ésteres de celulose mais conhecidos são o acetato de celulose (AC), acetato propionato de celulose (CAP) e butirato de acetato de celulose (CAB) devido as suas propriedades e o fácil manuseio (Edgar *et al.*, 2001). Eles apresentam propriedades semelhantes à de termoplásticos convencionais na produção de embalagens, papéis, fibras, filmes e membranas a um baixo custo (Verhoogt *et al.*, 1994; Edgar *et al.*, 2001).

Os ésteres de celulose geralmente são solúveis em água e dão uma solução altamente viscosa em baixas concentrações. Por isso, são amplamente utilizados em tintas, adesivos, cosméticos e na área farmacêutica para revestimento de comprimidos. Eles englobam um grande número de características como transparência ótica, flexibilidade, resistência ao impacto, capacidade de polimento, estabilidade a radiação UV, resistência a fissuras no filme e dispersão dos pigmentos (Edgar *et al.*, 2001).

Ésteres de celulose apresentam características promissoras no segmento de fármacos como baixa toxicidade no ser humano, produtos endógenos, boa estabilidade, alta temperatura vítrea (Tg), biocompatibilidade, capacidade para formar micro e nanopartículas, capacidade de alterar as propriedades por adição de plastificantes ou outros polímeros não-tóxicos, alta permeabilidade à água e em alguns casos capacidade de solubilizar em relação ao pH. Certos ésteres apresentam a eficiência na liberação controlada de drogas pelo pH, desenvolvendo sistemas de dosagem mais promissoras para os pacientes, ou seja, o medicamento só é absorvido na área exata de concentração (Edgar, 2007).

### 2.3.1 Butirato acetato de celulose (CAB)

O Butirato de Acetato de Celulose (CAB) é originado da substituição da OH por acetato e butirato. CAB tem características como rigidez, transparência, fácil modelagem e hidrofobicidade, é usado como aditivo em verniz para madeira, na indústria automotiva como revestimento metálico e impermeabilizante para assentos automotivos, na produção de tintas como compatibilizante e agente promotor de retenção de cor e adesivo para azulejo (Edgar *et al.*, 2001). No entanto ele apresenta um odor de ácido butírico.

### 2.3.2 Propionato acetato de celulose (CAP)

O Propionato Acetato de Celulose (CAP) surge da substituição da grupos OH por acetato e propionato na unidade repetitiva da celulose, o que modifica significativamente algumas características da celulose, como aumento na resistência térmica (Edgar *et al.*, 2001; Gardner *et al.*, 2004). O que diferencia o CAP do CAB é a substituição do propionato pelo butirato nas unidades repetitivas.

O CAP apresenta propriedades intermediárias às do AC e CAB, pode ser utilizado como substituto do CAB em aplicações, onde odor é indesejado, pois não emite odor algum.

### 2.3.3 Acetato de celulose (AC)

O acetato de celulose com alto grau de acetilação é um polímero amorfo, não tóxico, sem sabor, sem odor, biodegradável e menos inflamável que o nitrato de celulose, além de resistente na presença de ácidos fracos (Romero *et al.*, 2009).

O acetato de celulose (AC) é produzido por reações de acetilação da celulose, onde grupos OH são substituídos por grupos acetila ( $\text{COCH}_3$ ) usando ácido acético como solvente, ácido sulfúrico como catalisador e anidrido acético como agente acetilante, podendo ser extraído de qualquer fonte renovável. O AC é solúvel em acetona e tem baixa solubilidade em hidrocarbonetos (Cerqueira *et al.*, 2010).

Dentre os ésteres de celulose o acetato de celulose (AC), mostrado na Figura 7, é o polímero mais comercializado e apresenta características promissoras, como baixo custo, permeabilidade a vapor d'água, resistência ao impacto, possibilidade de

solubilização em vários solventes e capacidade de formação de filmes transparentes (Cerqueira *et al.*, 2010). Tem aplicações em fibras de plásticos, filmes fotográficos e membranas porosas. O AC apresenta vantagens para aplicação como barreira seletiva em processos de separação de solução. No entanto suas propriedades mecânicas são baixas devido ao comportamento rígido à temperatura ambiente, que provem da sua elevada temperatura de transição vítrea.

O AC é um polímero biodegradável, porém devido sua complexa estrutura molecular necessita de um grupo específico de microrganismos para que haja rompimento de suas ligações (Bardi *et al.*, 2007).

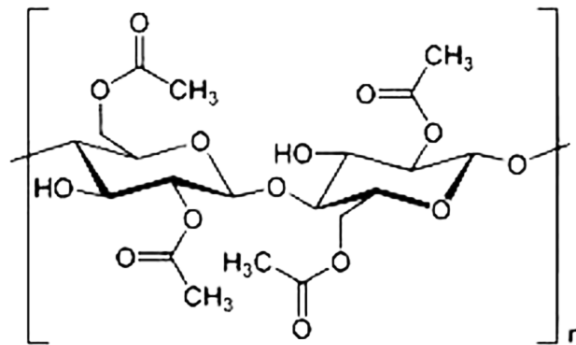


Figura 7 - Estrutura química do Acetato de celulose ( $C_{21}H_{22}O_{14}$ )<sub>n</sub> (Bardi *et al.*, 2007).

Em formulações de acetato de celulose é comum o uso de plastificantes, com a finalidade de melhorar a processabilidade, aumentar a tenacidade e a flexibilidade, assim como diminuir o módulo elástico e a temperatura de transição vítrea do polímero (Krauskopf, 2003).

O acetato de celulose tem sido usado por alguns pesquisadores para liberação controlada de medicamentos, devido propriedades como baixa toxicidade, boa estabilidade, elevada permeabilidade, elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), produção de filmes resistentes, biocompatibilidade com uma série de agentes aditivos e habilidade para a formação de micro e nanopartículas (Edgar, 2007). Além da liberação controlada de drogas o AC pode ser aplicado na área humana em processos de separação por membranas, tais como hemodiálise, nanofiltração, osmose inversa, sensores e proteção de filmes ópticos e separação de gases (Cerqueira *et al.*, 2010). O AC é resistente ao intemperismo e estável a radiações na região do UV. Os polímeros CAP e CAB são mais solúveis e possuem melhor resistência ao impacto quando comparados ao AC.

É possível encontrar na literatura trabalhos a respeito de nanocompósitos a base de Acetato de Celulose (AC). Wibowo *et al.* (2006) fabricaram nanocompósitos de AC/argila para observação na mudança das propriedades mecânicas, os autores observaram aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade 38 e 33% respectivamente, comparados ao polímero puro, mas a resistência ao impacto diminuiu em 23%.

Rodriguez *et al.* (2012) prepararam filmes de AC e argila modificada com quitosana, foi observado redução das taxas de transmissão de oxigênio dos nanocompósitos e a transparências de filmes foi afetada a baixas concentrações de reforço.

Yang *et al.* (2013) pesquisaram nanocompósitos reforçados com nanocelulose modificada superficialmente por acetilação. Os resultados apontaram elevada transparência em todos os nanocompósitos, além de aumento nas propriedades mecânicas de resistência à tração, módulo de Young e tensão de ruptura de 9, 39, e 44%, respectivamente.

## 2.4 Nanocelulose

A escala nano refere-se a valores da ordem de  $1 \times 10^{-9}$  metros, conhecidos como nanômetros. Nanopartículas são objetos que possuem pelo menos uma dimensão na escala nano, ou seja, menor do que 100 nm (Marcos *et al.*, 2014)

As nanopartículas apresentam grande área superficial específica, quanto menor a partícula maior será a área superficial (Figura 8), pois com a diminuição do diâmetro mais átomos estão presentes na superfície (Dufresne, 2012 apud Marcos *et al.*, 2014; John *et al.*, 2008). Nanocelulose é o domínio cristalino obtido a partir de fontes renováveis, celulósicos utilizados para aumentar as propriedades mecânicas e biodegradabilidade em compósitos poliméricos (Cherian *et al.*, 2010).

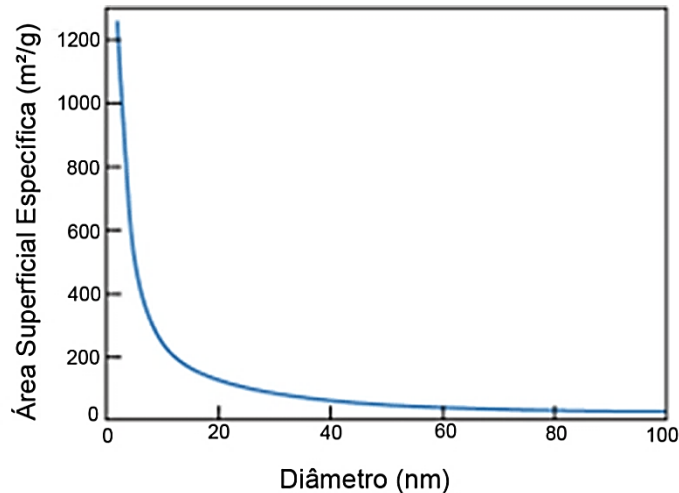


Figura 8 - Gráfico da área superficial específica x diâmetro (Dufresne, 2012 apud Marcos *et al.*, 2014).

A associação técnica da indústria de celulose e papel (TAPPI) padronizou a nomenclatura, abreviação e dimensões aplicada a nanomateriais, ilustrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Padronização de acordo com a TAPPI (Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI) - TAPPI WI3021 <http://www.tappi.org/content/hide/draft3.pdf>).

Nomenclatura	Abreviação	Dimensão
Nanocristais ou Nanocelulose	CNC	Ø 3 a 10 nm
Nanofibras	CNF	Ø 5 a 30 nm
Microcristais	CMC	Ø 10 a 15 µm
Microfibras	CMF	Ø 10 a 100 nm

Ø = Diâmetro

É possível encontrar na literatura diferentes formas de nomenclatura para nanocelulose, pois não é algo obrigatoriamente padronizado, alguns autores classificaram os derivados de celulose de acordo com seu tamanho e fonte (Klemm *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011; Siquera *et al.*, 2010). A Tabela 4 trás algumas classificações dos tipos de celulose encontrados na literatura, esses derivados de celulose se diferem na forma, tamanho e composição.

Tabela 4 – Classificação dos derivados de celulose (Adaptado de Klemm *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011; Siqueira *et al.*, 2010)

Tipo de Celulose	Tamanho
Celulose Microcristalina (CMC) ou Microcristais de Celulose (MCC)	Composto por celulose, lignina, hemicelulose, pectina e outros componentes em menor escala Diâmetro: 10 a 15 $\mu\text{m}$ Comprimento: pode chegar a mm
Microfibrila de Celulose (MFC) ou Microfibras de Celulose	Composto por celulose amorfa e cristalina Diâmetro: 10 a 100 nm Comprimento: vários micrômetros
Nanofibrila de Celulose (NFC)	Composto por celulose amorfa e cristalina Diâmetro: 5 a 30 nm Comprimento: 500 a 2000 nm
Nanocelulose (NC) ou Nanocristais de celulose (NCC) ou Bigodes	Composto por celulose cristalina Diâmetro: 3 a 10 nm Comprimento: 50 a 500 nm

Celulose Microcristalina (MCC) são partículas porosas com cerca de 10-50  $\mu\text{m}$  de diâmetro e vários micrometros de comprimento, podendo chegar a mm, possuem um elevado teor de celulose, compostas por agregados de cristais fortemente ligados por ligações de hidrogênio, Figura 9a. MCC é um material comercialmente disponível utilizada para aplicações farmacêutica e na indústria alimentícia (Moon *et al.*, 2011).

Microfibrilas de celulose (MFC) são frequentemente produzidas por processos físicos, através da delaminação da polpa de madeira por pressão, antes e/ou após o tratamento químico ou enzimático (Klemm *et al.*, 2011). São regiões com domínios cristalinos e amorfos, micro cristais longos e flexíveis, com cerca de 20 nm de diâmetro e vários micrômetros de comprimento (Brinchi *et al.*, 2013). MFC é resultante da desintegração de fibras de celulose sob alto cisalhamento e forças de impacto (Teixeira *et al.*, 2009). Essas fibras podem ser flexível ou rígida já que são compostas tanto por regiões cristalinas como amorfas.

Nanofibrila de celulose (NFC) são muitas vezes confundido com MFC, pois ambos são compostos somente por celulose (amorfa e cristalina), no entanto NFC apresentam diâmetros mais finos com cerca de 5 a 30 nm de diâmetro e 500 a 2000 nm de comprimento, Figura 9c, (Moon *et al.*, 2011).

Nanocelulose ou nanocristais de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, regiões que permitem a formação de cristais individuais de alta pureza e cristalinidade, com estrutura altamente ordenada, cristais semelhantes a agulhas ou bastões, Figura 9d, com 3 a 10 nm de largura e de 50 a 500 nm de comprimento (Klemm *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011; Siquera *et al.*, 2010).

Na Figura 9 é possível observar a diferença morfológica entre os derivados de celulose.

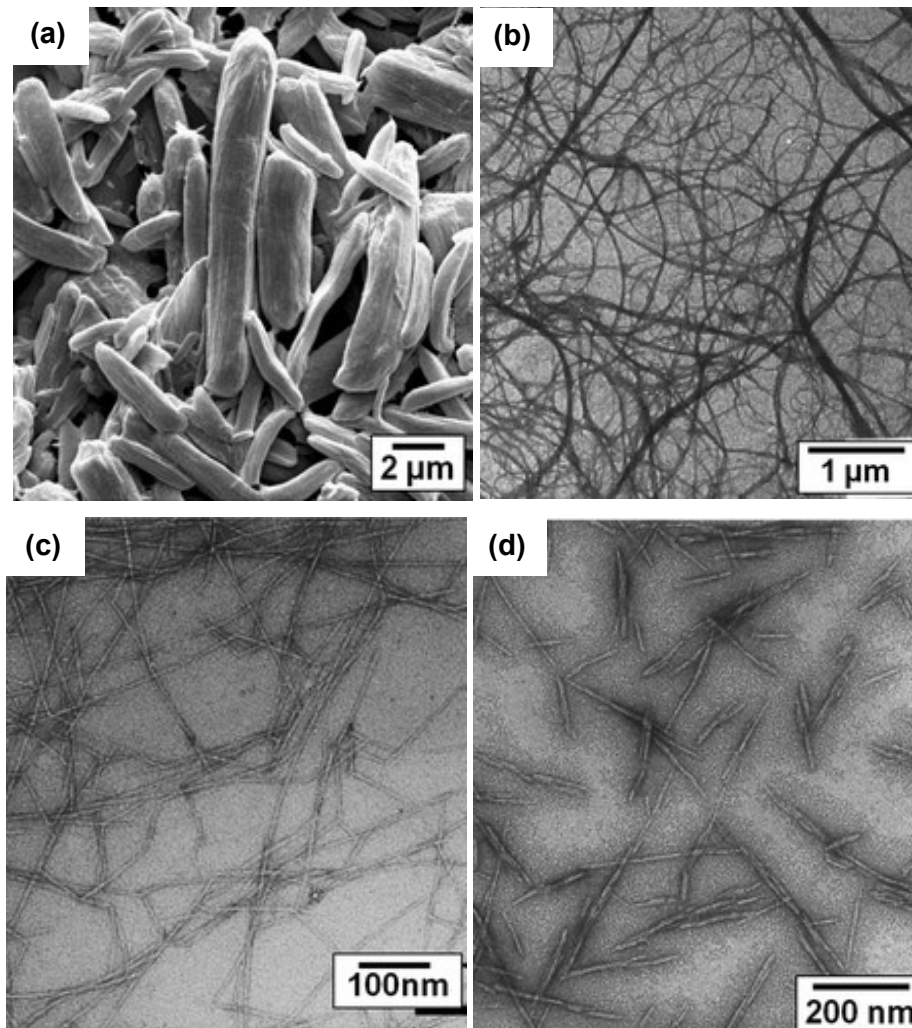


Figura 9 – Micrografias de (a) Celulose Microcristalina (MCC); (b) Microfibrila de celulose (MFC); (c) Nanofibrila de celulose (NFC) e (d) Nanocristais de Celulose (NCC) (Moon *et al.*, 2011).



Nanocristais de celulose são unidades poliméricas distintas que possuem aspectos elétricos, óticos, químicos e mecânicos específicos, diferentes das estruturas maiores das fibras. Por ser de escala nm as nanofibras oferecem a vantagem de um material leve e resistente, podendo ser aplicados em áreas específicas como em sensores e na área biomédica (Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011).

Geralmente a nanocelulose é gerada pela remoção da parte amorfa das cadeias celulósicas na presença de hidrólise com ácido forte, seguida da desagregação das nanopartículas através de ultrassom (Silva *et al.*, 2009).

As propriedades, como cristalinidade e o tamanho das partículas, dependem da fonte de origem e do método de extração da celulose e nanocelulose. Nanocelulose derivada de fontes renováveis (cana-de-açúcar, algodão, coco, etc) frequentemente possuem comprimentos que variam de 100 a 300 nm, enquanto a celulose natural de algas pode chegar a alguns micrômetros.

Já no caso da hidrólise o tipo do ácido, o tempo e a temperatura de preparo influencia fortemente nas características dos cristais, partículas obtidas com ácido clorídrico (HCl) exibem uma menor carga negativa quando comparadas as obtidas com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), resultando em soluções coloidais mais estáveis, quanto maior o tempo de reação, menores serão as partículas obtidas (Klemm *et al.*, 2011). A presença de calor normalmente gera cristais menores e mais dispersos, no entanto deve ser de forma controlada para que não ocorra degradação do material. As condições de hidrólise ácida (concentração temperatura, tempo, e ácido) devem ser controladas e adaptado para cada tipo de fibra (Bras *et al.*, 2011).

Nanocelulose ou nanocristais de celulose são os domínios cristalinos que possuem devido sua escala nanométrica elevada rigidez, alta cristalinidade, atoxidade, abundância na natureza, alta resistência à tração, baixo peso, biocompatibilidade, biodegradabilidade e elevada temperatura de fusão, o que é muito interessante quando há a necessidade de trabalhar a altas temperaturas. A principal desvantagem é seu caráter hidrofílico (Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Machado *et al.*, 2012).

Nanocristais de celulose ou “bigode”, como são chamados por alguns autores, são cristais de celulose lineares formados por unidades de glicose com três grupos hidroxilas (OH) nos carbonos 2,3 e 6, onde ocorre a formação de estruturas a partir

das interações intermoleculares que dá origem à parede celular da fibra (Lima *et al.*, 2004).

Assim como as fibras vegetais as nanofibras e nanocelulose são muito utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, apresentam vantagens como baixo custo, recicláveis e recurso renovável, além de apresentar uma elevada relação resistência-peso (Miao *et al.*, 2013). Esses materiais são muito conhecidos e utilizados como reforço devido suas características físicas de rigidez, espessura e comprimento (Lima *et al.*, 2004). As dimensões reduzidas das fibras em nanoescala permitiram o contato direto entre a matriz polimérica e as partículas de celulose, proporcionando uma boa adesão interfacial (Kalia *et al.*, 2011).

Em geral os nanocristais podem ser utilizados como reforço em compósitos, pois são hastes moleculares rígidas que transferem resistência e possuem um padrão molecular superficial de grupos hidroxila (OH). Esses nanoreforços têm sido incorporados em matrizes poliméricas, devido ao seu potencial para melhorar as propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, ópticas e dielétricas, além de serem obtidas de fontes renováveis, resultando na formação de nanobiocompósitos totalmente biodegradáveis, quando adicionados a matrizes biodegradáveis (Lima *et al.*, 2004; Hubbe *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2012).

De acordo com Samir *et al.* (2005) e Miao *et al.* (2013) os altos módulos apresentados pelo reforço dos nanocristais são representadas pelas regiões de alta pureza onde desenvolvem de forma ordenada cristais quase perfeito, após tratamentos onde é eliminado a região amorfa.

As fontes mais conhecidas para produção de nanocelulose são madeira, resíduos de culturas, bagaço de cana-de-açúcar, celulose bacteriana, tunicados, e alguns outros tipos de celulose relativamente puro, tais como celulose regenerada além de resíduos vegetais como palha de trigo tubérculos de batata, linho, polpa de beterraba, cânhamo, nabo, raiz sueco, eucalipto, sisal, soja, banana e algodão (Hubbe *et al.*, 2008). Imagens de nanocristais de origem animal (tunicados) e vegetal (algodão) são mostradas na Figura 10.

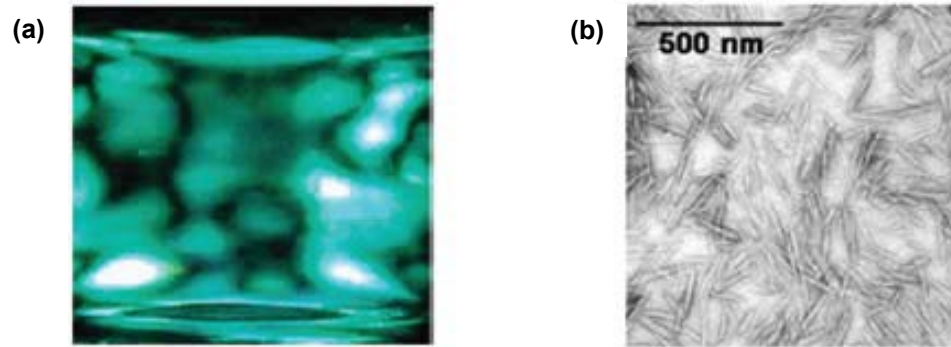


Figura 10 - Nanocristais de tunicados (a); Nanocristais de algodão (b) (Samir *et al.*, 2005).

As diferentes fontes de celulose geram diferentes propriedades e tamanhos de cristais mesmo sob condições iguais de processo, assim como surge distintas características de acordo com cada matéria-prima (Dong *et al.*, 1998).

As nanopartículas de celulose podem ser aplicadas na indústria de plástico, PVC, em matriz com outros polímeros naturais ou sintéticos e na preparação de filmes finos (Silva *et al.*, 2009). Samir *et al.* (2005) e Hubbe *et al.* (2008) citam áreas industriais propícias para aplicação dos nanocristais como na área de segurança com sensores ópticos, filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio aumentando sua resistência e no campo da medicina.

Para a produção de fibras celulósicas deve-se superar desafios como fonte de matéria prima diferentes (madeira, resíduos agrícolas ou celulose bacteriana), a ausência de compatibilidade com outros polímeros, a aglomeração na secagem e a natureza hidrofílica do material (Hubbe *et al.*, 2008; Brinchi *et al.*, 2013).

O principal desafio com nanopartículas celulósicas está relacionado com a sua dispersão homogênea dentro de uma matriz polimérica. Além disso, as nanopartículas de celulose têm uma forte tendência para a agregação por causa da interação dos grupos hidroxilo superficiais o que pode limitar o potencial de reforço mecânico no nanocompósito (Dufresne, 2013).

Uma alternativa para reduzir os problemas relacionados ao uso de nanocristais de celulose é a modificação química na superfície dos cristais de forma a torná-los mais hidrofóbicos, o principal objetivo das modificações é reduzir a aglomeração desses materiais e melhorar sua dispersão nas matrizes poliméricas hidrofóbicas. São conhecidas modificações por acetilação, esterificação, com isocianato, silano e enxerto de polímero (Yang *et al.*, 2013). As dispersões dos cristais de celulose nas matrizes apolares estão sendo realizadas por alguns autores

através da presença de um surfactante, tensoativo ou plastificante (Habibi *et al.*, 2010).

O principal desafio para a funcionalização química da nanocelulose consiste em realizar o processo de forma que ele apenas modifica a superfície dos cristais, preservando a morfologia original para evitar qualquer conversão polimórfica e para manter a integridade do cristal (Habibi *et al.*, 2010).

#### **2.4.1 Obtenção de Nanocelulose**

Nanopartículas de celulose são extraídas principalmente a partir das paredes celulares de fibras vegetais, que conforme a Tabela 1 mostra a composição de algumas fibras lignocelulósicas em que há diferenças no conteúdo de celulose lignina, hemicelulose, pectina e impurezas que devem ser separados através de processos químicos (Oke, 2010).

Para o isolamento da celulose e nanocelulose a partir de fontes lignocelulósicas é necessário que haja a remoção da região amorfa das fibras que envolvem a celulose, principalmente a lignina e a hemicelulose, através de tratamentos químicos.

Os processos químicos mais utilizados para extração da celulose são: mercerização, tratamento alcalino com base forte para solubilização de hemicelulose, pectina, cera e óleo e branqueamento, em meio básico ou ácido (Faruk *et al.*, 2012). Já para obtenção de nanocelulose é necessário à presença de um ácido forte, em um processo conhecido como hidrólise ácida, geralmente com ácido sulfúrico ou clorídrico, para que ocorra a remoção da região amorfa da celulose e a quebra da celulose em escala nanométrica (khalil *et al.*, 2012).

##### **2.4.1.1 Tratamento Alcalino**

O tratamento alcalino provoca a quebra das fibras em partes menores, reduzindo seu diâmetro, o que resulta em maior dispersão e aderência do reforço com a matriz permitindo uma melhor molhabilidade pelo polímero. Proporciona um efeito na orientação molecular dos cristalitos de celulose, com a progressiva remoção da lignina e hemicelulose, desenvolvendo uma superfície áspera nas fibras,

o que oferece um aumento na adesão fibra-matriz, resultando na melhoria das propriedades mecânicas, principalmente na rigidez e resistência à tração (Joseph *et al.*, 1996; Bledzki *et al.*, 1999).

Geralmente o branqueamento é realizado com cloreto de sódio ou peróxido de hidrogênio para degradar lignina, enquanto a mercerização é realizada com hidróxido de sódio para solubilizar pectinas e hemicelulose presente na parede celular das fibras (Mounika *et al.*, 2015).

De acordo com Kalia *et al.* (2011) o tratamento alcalino modifica a superfície química das fibras, deixando as fibras mais susceptível a hidrólise ácida. A Figura 11 demonstra a reação com NaOH, onde ocorre a substituição do H pelo Na.

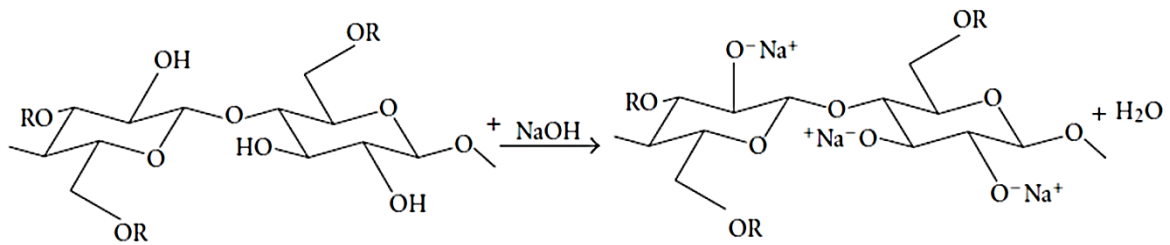


Figura 11 - Tratamento alcalino com NaOH (Kalia *et al.*, 2011).

Diferentes tratamentos alcalinos são possíveis, com diferentes concentrações, tempos e reagentes, na tabela 5, estão resumidos alguns processos que ocorrem geralmente antes da hidrólise ácida.

Na Tabela 5 estão resumidas algumas referências de tratamentos alcalinos de diferentes autores.

Tabela 5 - Tratamentos alcalinos.

Fonte de origem	Tratamento	Referência
Cenoura	- NaOH a 2% (w/w) a 80°C, por 2h	Siqueira <i>et al.</i> , 2016
	- clorito de sódio 1,7% (w/w) a 80°C, durante 2h	
Pinha	- NaOH (2-6%) a 70°C, por 4h - cloreto de sódio acidificada (NaClO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> + COOH 1: 1) a 70°C durante 2 h (3x)	Rambabu <i>et al.</i> , 2016
Tronco de palma	- NaClO <sub>2</sub> a 70°C durante 1h - hidróxido de potássio (KOH) 6% em peso a 20°C por 24 h	Lamaming <i>et al.</i> , 2015

Casca de pinheiro	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 1% a 90°C em 120 min</li> <li>- água destilada (3200 ml), ácido acético glacial (10 ml), e clorito de sódio (30 g) 70-80°C por 1h</li> <li>- depois da 1ª h de reação foi adicionado ácido acético (10 ml) e clorito de sódio (30 g), esse processo foi repetido por 4h</li> </ul>	Nair <i>et al.</i> , 2015
Fibras de algodão descartadas das indústrias têxteis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 5% a 80°C</li> <li>- Solução com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 ml/L, NaOH 2ml/L e detergente 1ml/L</li> </ul>	Nascimento <i>et al.</i> , 2015
Palha de milho	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 2,0% a 80°C por 4h</li> <li>- solução de hipoclorito de sódio 1,7% + ácido etanoico (CH<sub>3</sub>COOH) + NaOH (1:1) (w/v) a 60 ° C durante 24h</li> </ul>	Costa <i>et al.</i> , 2015
Bucha Luffa cylindrica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 4% a 80°C, por 2h (3x)</li> <li>- clorito de sódio (1,7%) a 80°C, durante 2 horas (4x)</li> </ul>	Siqueira <i>et al.</i> , 2013
Bagaço de cana-de-açúcar	<ul style="list-style-type: none"> <li>- clorito de sódio 7% (w/v)</li> <li>- sulfito de sódio 5% (w/v)</li> <li>- hidróxido de sódio (NaOH) 17,5% (w/v)</li> </ul>	Mandal <i>et al.</i> , 2011
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pseudocaule da bananeira-</li> <li>- Juta (caule)</li> <li>- Folha de abacaxi (PALF)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 2% por 6 h a 30°C</li> <li>- explosão de vapor foi aplicado sobre a fibra mercerizada a uma pressão de 137 Pa (20 libras) durante 1 h.</li> <li>- dióxido de cloro um (NaClO<sub>2</sub>) por 1h a 50°C, foi realizada para remover a lignina permaneceu.</li> </ul>	Abraham <i>et al.</i> , 2011
Bagaço de cana-de-açúcar	<ul style="list-style-type: none"> <li>- peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 11% (v/v)</li> <li>- NaOH 5%(w/w)</li> </ul>	Teixeira <i>et al.</i> , 2011
Fibras da casca do coco	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH a 2%, por 2h a 80°C (2x)</li> <li>- 150 ml de água contendo 1,5 g de NaClO<sub>2</sub> e 8-10 gotas de ácido acético durante 1h (3x)</li> </ul>	Rosa <i>et al.</i> , 2010
Pseudocaule da bananeira	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 5% (m/v) em temp. amb. Por 2h</li> <li>- solução com peróxido de hidrogênio 24% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e NaOH 4% por 2h a 50°C</li> </ul>	Pereira <i>et al.</i> , 2010
Curauá	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 10% durante 30 min</li> </ul>	Santos <i>et al.</i> , 2009

	- NaOH a 80°C, 2h, - solução de NaOH com a adição de 1% w/v de Na <sub>2</sub> S a 80°C, por 1,5h	Li <i>et al.</i> , 2009
Ramo de amora (casca)	- cloreto de sódio 0,7% v/v a 80°C, 1,5h - solução com NaOH 2.7g e 7,5 ml de ácido acético em 100 ml de água destilada	
Bagaço de cana	- NaOH 4 % a 80°C por 4 hrs - solução com clorito de sódio e ácido acético	Bhattacharya <i>et al.</i> , 2008
Fibra de coco	NaOH (1,2 e 5%) por 1hr a 25°C	Santos, 2006
Sisal	- NaOH 10% por 1h - lavada com água destilada e ácido acético	Joseph <i>et al.</i> , 1996

O tratamento alcalino é entre os tratamentos o mais econômico e muitas vezes utilizado como pré-tratamento para ativar os grupos hidroxila da celulose e lignina da fibra.

De um modo geral, o tratamento alcalino causa o inchaço das fibras e remoção parcial da hemicelulose, lignina, pectina, cera, óleos e outras impurezas encontradas na fibra *in-natura*, aumentam a quantidade de celulose expostos na superfície das fibras, diminuindo a camada não-celulósico externa o que promove um melhor empacotamento das cadeias de celulose, que são responsáveis pela cristalinidade da fibra. Então o tratamento resulta no aumento da cristalinidade, redução do diâmetro e da densidade das fibras (Bledzki *et al.*, 1999; Ng *et al.*, 2015).

#### 2.4.1.2 Extração da nanocelulose

A extração da nanocelulose ou nanocristais celulósicos de fibras vegetais consiste da quebra da matriz amorfa presente na celulose após remoção alcalina das regiões desordenadas constituída pela lignina, hemicelulose e pectina (em alguns casos), através da presença de um ácido, durante um processo conhecido como hidrólise ácida (Figura 12) (Oke, 2010). Geralmente a hidrólise é seguida por centrifugação, para retirada do ácido, diálise e ultrassom, para uma maior dispersão da suspensão.

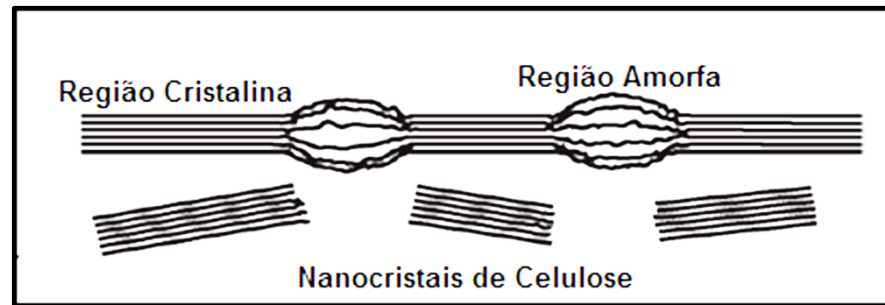


Figura 12 - Processo de Hidrólise ácida nos nanocristais de celulose (OKE, 2010).

O tratamento através de ácido forte sob forma controlada pode ser aplicado às fibras celulósicas permitem a dissolução dos domínios amorfos e a obtenção de uma suspensão aquosa. Diferentes ácidos fortes têm sido empregados para degradar as fibras de celulose, os ácidos clorídrico e sulfúrico têm sido amplamente utilizados, mas também se tem conhecimento de trabalhos com ácido fosfórico, bromídrico, nítrico, ácidos orgânicos ou até uma mistura composta de ácidos (Dufresne, 2013; Marcos *et al.*, 2014).

Frequentemente a hidrólise ácida é utilizada diluída, em comparação com o ácido concentrado apresenta a vantagem do baixo consumo de ácido, no entanto para se obter o mesmo resultado deve-se trabalhar a temperatura mais elevada (Rabemanolontsoa *et al.*, 2016).

A utilização do ácido clorídrico não é recomendada devido sua limitação para dispersar em solventes e a obtenção de uma suspensão instável, tendendo para floculação. No entanto a remoção do ácido clorídrico após a hidrólise é mais fácil do que a do ácido sulfúrico (Dong *et al.* 1998; Silva *et al.*, 2009).

O ácido sulfúrico têm sido o mais utilizado e considerado o método mais eficiente, os sulfetos reagem com as hidroxilas da superfície através de um processo de sulfonação, originando grupos ésteres de sulfato aniônicos. Os grupos sulfonados na celulose são carregados negativamente o que induz a formação de uma camada eletrostática que cobre toda superfície das nanopartículas promovendo sua dispersão em água (Dong *et al.* 1998; Marcos *et al.*, 2014).

Uma desvantagem com a utilização do ácido sulfúrico é o comprometimento da estabilidade térmica dos nanocristais (Dufresne, 2013), no entanto a neutralização da reação com hidróxido de sódio (NaOH) pode ser realizada para amenizar esse problema (Marcos *et al.*, 2014). Já a hidrólise realizado com ácido clorídrico (HCl) aumenta a estabilidade térmica dos nanocristais, no entanto são



facilmente removidos da solução, o que facilita a formação de agregados, eliminando as dimensões em nanoescala (Teixeira *et al.*, 2010).

A hidrólise realizada com ácido maleico tem apresentado bons resultados no isolamento de nanocristais de celulose, assim como em reações com ácido sulfúrico, porém não promove reações de degradação (Rabemanolontsoa *et al.*, 2016).

O tempo de reação influencia nas propriedades finais dos cristais, um tempo mais longo de hidrólise proporciona cristais com comprimentos menores e mais dispersos, porém pode ocorrer a degradação de regiões cristalinas. Além do tempo o tipo do ácido também afeta as propriedades finais dos materiais, o ácido clorídrico rende cristais de celulose com carga de superfície mínima e o uso de ácido sulfúrico gera suspensões aquosas altamente estáveis (Dong *et al.*, 1998; Beck-Candanedo *et al.*, 2005).

Teixeira *et al.* (2011) relataram em seu estudo que o tempo prolongado de reação pode remover não só a fase amorfa, mas também a região cristalina da celulose. Os autores analisaram o efeito do tempo de reação no bagaço de cana-de-açúcar e observaram que o índice de cristalinidade da nanocelulose obtida em 30 min é consideravelmente maior do que os obtidos em 75 min, concluíram assim que o período mais prolongado de reação degradou parte da celulose cristalina.

O tratamento com solvente é utilizado para inchar a celulose microcristalina, tornando-a mais susceptível a separação das nanofibras. A utilização de surfactantes facilita a dispersão cristais de celulose em solventes orgânicos.

Há inúmeras condições de hidrólise encontrada na literatura para a produção de nanopartículas de celulose relacionados com tipo e concentração do ácido, tempo e temperatura de reação. Na Tabela 6 estão resumidos alguns tratamentos para obtenção de nanocelulose.

Tabela 6 - Tratamentos para obtenção de nanocelulose.

Fonte de origem	Tratamento	Resultados	Referência
Palha de milho	Ácido sulfúrico 64% a 50°C durante 20 min.	- cristalinidade de 55,04% - razão de aspecto (L/D) de 54,7 ± 24	Costa <i>et al.</i> , 2015
Tronco de palma	Ácido sulfúrico 64% a 45°C durante 1h	- diâmetro 7,67nm e 7,97nm - comprimento 397,03nm e 361,70nm - IC=68,07%	Lamaming <i>et al.</i> , 2015

Casca de alho	Ácido sulfúrico 45% durante 2h a 60°C	- IC=63% - forma esférica com o tamanho de 58-96 nm	Reddy <i>et al.</i> , 2014
Bucha Luffa cylindrica	Ácido sulfúrico 65% a 50°C durante 40 min	- comprimento médio de 242nm - diâmetro em torno 5,2nm - IC=96,5%	Siqueira <i>et al.</i> , 2013
Algodão	Ácido sulfúrico 60% a 45°C, durante 60 min.	- aumentou o índice de cristalinidade - dimensões media de 12 nm x 177 nm	Morais <i>et al.</i> , 2013
Línter de algodão (20 g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64% a 45°C durante 20 min,	- diâmetro médio: 8-12 nm - comprimento: 120-300 nm	Yang <i>et al.</i> , 2013
- Pseudocaule da bananeira- - Juta (caule) - Folha de abacaxi (PALF)	Ácido oxálico (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 5%, seguido pelo seguindo de explosão de vapor durante 1h. 137 Pa (20 libras) de pressão	- diâmetro em torno de 5-50 nm. IC= banana 83,8% PALF 89,3% Juta 88,6%	Abraham <i>et al.</i> , 2011
Bagaço de cana-de-açúcar	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 60%, 50°C 5hrs	- dimensões de 35nm x 170nm	Mandal <i>et al.</i> , 2011
Bagaço de cana-de-açúcar	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 64% em diferentes tempos (30 e 75 min.)	- formato de hastes - comprimento médio de 255 ± 55nm, para ambos tempos - 30 min diâmetro de 4 ± 2 nm - 75 min diâmetro de 8 ± 3 nm - hidrólise em 30 min apresentou um IC maior do que de 75	Teixeira <i>et al.</i> , 2011
Fibras de casca de coco	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 64% a 45°C, 120, 150 e 180 min	- cerca de 5 nm de diâmetro e 300nm de comp., em geral para todos tempos - cristais obtidos a 180° apresentaram menor estabilidade térmica	Rosa <i>et al.</i> , 2010
Algodão	Diferentes ácidos - Ácido sulfúrico 60% - HCl - mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :HCl (1:1; v/v) Condições fixa a 45 °C por 75 min.	- solução obtida com HCl mostrou aglomeração após 24h - nanofibras hidrolisadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> decompõem em temperatura inferior aos demais processos	Teixeira <i>et al.</i> , 2010

Ramo de amora	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64% a 60°C durante 30 min	- diâmetro dos bigodes obtidos foi variou de 20 a 40 nm - comprimento entre 400-500nm - IC de 73,4%	Li <i>et al.</i> , 2009
Bagaço de mandioca	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6,5 M a 60 ° C sob agitação vigorosa durante 40 min.	- 2-11 nm de espessura e 360-1.700 nm de comprimento.	Teixeira <i>et al.</i> , 2009
Línter de algodão	Ácido sulfúrico 65%, variando a temperatura em 45°C, 54°C, 63°C e 72°C, com tempo fixo de 30 min.	- redução do tamanho dos cristais com o aumento da temperatura	Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> , 2008
Abeto da Noruega	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 63.5% por 2 hrs	- comprimento entre 200 e 400 nm e diâmetro menor que 10 nm	Bondeson <i>et al.</i> , 2006
- Madeira de pinheiro negro - Eucalipto	Ácido sulfúrico 64% a 45°C, por períodos que variam entre 25 e 45 min	- 5 nm de diâmetro, para ambas amostras - maior tempo de reação obteve cristais mais homogêneos com menores dimensões	Beck-Candanedo <i>et al.</i> , 2005

Dimensões dos nanocristais são influenciadas pelas condições de hidrólise ou pré-tratamento. No entanto, é amplamente aceite que a matéria-prima é o fator mais importante, então deve se esquematizar procedimentos específicos para cada tipo de material lignocelulósico (Beck-Candanedo *et al.*, 2005).

## 2.5 Nanocompósito

Nanocompósitos assim como compósitos tradicionais são compostos por diferentes componentes, uma matriz contínua e uma fase dispersa, onde são projetados para formar novos materiais com propriedades melhoradas, que não podem ser atendidas pelos materiais convencionais. Dessa forma, um nanocompósito ou compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que apresente propriedades de ambas as fases que o constituem (Siqueira *et al.*, 2010).

Nanocompósitos são materiais em que um dos componentes possua pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, compostos de uma matriz (fase contínua), formada por um ou mais polímeros; e carga (fase dispersa), partículas em

escala nano adicionadas em pequenas quantidades (Siqueira *et al.*, 2010; Khalil *et al.*, 2012). Em geral apresentam características únicas, distintas dos compósitos com os mesmos componentes, porém em escalas maiores, pois partículas com dimensões nanométricas apresentam uma área superficial elevada, o que promove maior dispersão na matriz polimérica e uma maior interação, proporcionando melhora nas propriedades em geral (Esteves *et al.*, 2004; Hussain *et al.*, 2006).

Bionanocompósitos são materiais em que a matriz polimérica e reforço são ambos derivados de recursos biodegradáveis com pelo menos uma dimensão dos enchimentos em escala nanométrica (Yang *et al.*, 2013).

A produção de nanocompósitos de matriz polimérica pode proporcionar vantagens como baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho. E quando se trata de componentes derivados de fontes renováveis acrescenta-se vantagens relacionadas a sustentabilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, elevada disponibilidade e baixa densidade (Esteves *et al.*, 2004; Marcos *et al.*, 2014)

Em comparação com os compósitos tradicionais os nanocompósitos apresentam redução no peso, pois trabalham com menor concentração da carga de 2 a 10% enquanto os compósitos de 20 a 35% para um mesmo efeito sobre as propriedades. Essa vantagem pode ser observada em aplicações militares e aeroespaciais, onde existe a necessidade um produto resistente e leve (Morelli *et al.*, 2010).

Propriedades de nanocompósito dependerão da natureza da matriz polimérica, a interação entre matriz e nanopartículas, e estrutura de grandes elementos interfase, compósitos com reforços na escala nano tem maior área de superfície e defeitos menores em reforçar a parte em comparação com compósitos reforçados de tamanho micro (Khalil *et al.*, 2014). Uma das questões importantes em nanocompósitos é a porcentagem de carga que influencia as propriedades de nanocompósitos.

Devido à boa dispersão de nanopartículas nível de celulose em água, é, obviamente, a forma mais adequada de processamento, ambos os polímeros solúveis em água podem ser usado. Depois de se misturar a dispersão de nanopartículas de celulose com a solução de polímero, um nanocompósito pode ser obtido pela simples evaporação da água. Este modo de tratamento permite que a

preservação do estado de individualização das nanopartículas resultantes da sua dispersão coloidal em água (Dufresne *et al.*, 2013).

Materiais fabricados a partir da nanocelulose tem a vantagem de desenvolver boas propriedades com considerável redução do peso, no entanto é necessário controlar algumas características como hidrofiliidade – a afinidade que o material tem com umidade podendo inchar e variar suas dimensões afetando as propriedades mecânicas dos nanomateriais - , degradação térmica, dificuldade em obter uma carga nanométrica e reduzir custos com a produção (Samir *et al.*, 2005; Hubbe *et al.*, 2008). O uso da utilização da nanocelulose como reforço é limitada somente em matrizes termoplásticas como polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila e poliestireno (Samir *et al.*, 2005).

O uso de nanopartículas celulósicas em matrizes polimérica têm apresentado melhoras significativas nas propriedades mecânicas, de barreira e óticas, por isso estão sendo considerados fortes candidatos em estudos e pesquisas tecnológicas. O aumento nas propriedades finais dos nanocompósitos é devido à elevada rigidez da celulose puramente cristalina quando bem distribuídas nas matrizes apresentando elevada interação (Hussain *et al.*, 2006; Marcos *et al.*, 2014).

Quando se refere à nanocelulose e nanocompósitos há uma variedade de desafios a serem observados, na produção, caracterização e aplicação dos materiais, basicamente em relação ao custo e a qualidade, para que possa expandir sua utilização em novas aplicações.

Uma das principais desvantagens com polímeros naturais é seu caráter hidrofílico e não poderia ser diferente quando se trabalha com nanocristais de celulose, embora apresentem menor afinidade em absorver umidade do que a celulose deve se evitar a exposição à umidade (Klemm *et al.*, 2011). Um processo muito utilizado para reduzir ou eliminar esse problema é o encapsulamento numa matriz de polímero hidrofóbico (Samir *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2009). Ou então a incorporação de moléculas com caráter hidrofílico na cadeia do polímero, uma copolimerização (Esteves *et al.*, 2004).

A modificação superficial dos nanocristais baseia se na redução da energia superficial específica, devido essa característica superficial tendem a interagir e aglomerar. Para uma melhor dispersão e compatibilidade nas matrizes poliméricas hidrofóbicas, é necessário que haja modificação na superfície dos cristais, seja fisicamente ou quimicamente (Ng *et al.*, 2015). A modificação química da superfície

dos nanocristais de celulose envolve as hidroxilas expostas na sua superfície resultante da elevada área superficial que a escala nano apresenta (Dufresne *et al.*, 2013).

A modificação da superfície de nanocelulose com silanos tem apresentado bons resultados para aplicação em nanocompósitos com matrizes hidrofóbicas, as cadeias de silano conferem estabilidade aos nanocristais podem melhorar as interações de entre matriz/reforço (Robles *et al.*, 2015).

A distribuição das nanopartículas no polímero deve ser uniformemente distribuída, para um maior aproveitamento da sua dimensão e suas características, pois a dispersão das nanopartículas em determinadas matrizes poliméricas hidrofóbicas é um dos principais problemas a serem resolvidos para produção dos nanocompósitos (Marcos *et al.*, 2014).

Nanopartículas modificadas quimicamente podem apresentar efeitos contraditórios na limitação das interações entre as nanopartículas por meio de ligações de hidrogênio que é à base das propriedades mecânicas notáveis de nanocompósitos baseados nanocelulose (Dufresne *et al.*, 2013).

Com redução de tamanho a área superficial das fibras ficam expostas, apresentando um grande número de grupos hidroxilas altamente reativos com forte tendência a aglomeração induzindo a perda de nanoescala, e assim limitando o seu potencial (John *et al.*, 2008; Miao *et al.*, 2013). Para promover uma boa interação é necessário reduzir a energia de superfície das nanopartículas, que é possível com a adição de um agente compatibilizante ou tensoativo podendo substituir parte dos grupos hidroxila por grupos apolares (Marcos *et al.*, 2014)

No entanto, a concentração de agente tensoativo necessária para cobrir toda superfície das partículas é elevada, o que poderia prejudicar as propriedades resultantes do material (Miao *et al.*, 2013).

Quando ocorre o processamento dos nanocompósitos deve se observar a compatibilidade entre o nanoreforço e a matriz polimérica, a estrutura molecular da matriz, que influencia a interação, a proporção de partículas de reforço e o método de preparação de mistura, para obter um material com excelentes propriedades (Souza *et al.*, 2010; Miao *et al.*, 2013).

É possível encontrar inúmeros trabalhos a respeito de nanocompósitos na literatura, alguns exemplos estão relatados na Tabela 7.

Tabela 7 - Exemplos de nanocompósitos reforçados com nanocelulose.

<b>Matriz Polimérica</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referência</b>
Poliéster Insaturado	- maior absorção de água, - aumento do módulo de elasticidade - sem mudança significativa na Tg	Lavoratti <i>et al.</i> , 2016
Butirato Acetato de Celulose (CAB)	- aumento no módulo de armazenamento de 2070 para 3521 a 30°C; e de 30,9 para 658,9 a 160°C	Siqueira <i>et al.</i> , 2016
Quitosana	Módulo de elasticidade aumentou de 236 para 342 (Mpa), redução da resistência a tração de 24.7 para 15.7 (MPa)	Borysiak <i>et al.</i> , 2016
Poliamida 6 (PA6)	- módulo de Young aumentou de 1400 para 1700 Mpa - resistência à tração aumentou de 70 para 80 Mpa	Peng <i>et al.</i> , 2016
Acetato de polivinila (PVA)	- aumento no módulo de 126 MPa para 200 MPa após a adição de 8% de carga - aumento da cristalinidade - aumento na entalpia de fusão	Yuwawech <i>et al.</i> , 2015
Poliuretano (PU)	- melhora nas propriedades mecânicas. - leve aumento na Tm de 49,4 para 50,1°C, sem mudança considerável na Tg	Benhamou <i>et al.</i> , 2015
Borracha natural	- redução no alongamento na ruptura 860 para 410 (%) - redução na resistência à tração de 3,52 para 4,25 (MPa)	Thomas <i>et al.</i> , 2015
Poliéster insaturado com CNC modificado com silano (SiH <sub>4</sub> )	- aumento de ~20% na resistência à ruptura - aumento de 25% na resistência ao impacto - aumento no módulo de armazenamento de 4560 para 5353 a -100°C e 24 37 150°C - não houve grandes diferenças na temperatura máxima de degradação de 380–388 e Tg	Kargarzadeh <i>et al.</i> , 2015

Acetato de Celulose	<ul style="list-style-type: none"> <li>- elevada transparência</li> <li>- aumento na resistência à tração, módulo de Young e tensão de ruptura 9, 39, e 44%, respectivamente.</li> </ul>	Yang <i>et al.</i> , 2013
Policaprolactona (PCL) com nanocristais de celulose foi modificada quimicamente com n-octadecil isocianato (C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NCO).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ligeiro aumento no módulo de elasticidade</li> <li>- aumento da tensão na ruptura</li> <li>- aumento na <i>t<sub>m</sub></i> 63,4°C para 64,9°C e na <i>T<sub>g</sub></i> de -62,0°C -57,3°C</li> </ul>	Siqueira <i>et al.</i> , 2013
Quitosana	<ul style="list-style-type: none"> <li>- melhora significativamente nas propriedades de barreira, permeabilidade ao vapor diminuída em 27%</li> <li>- sem mudanças significativas nas propriedades térmicas</li> </ul>	Khan <i>et al.</i> , 2012
Butirato Acetato de Celulose (CAB)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aumento no módulo de elasticidade 83%</li> <li>- melhora significativa no módulo de armazenamento</li> </ul>	Siqueira <i>et al.</i> , 2011
Acetato de polivinila (PVA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aumento da resistência à tração com o aumento em torno de 48%</li> <li>- alongamento na ruptura cerca de 20%;</li> <li>- aumento da temp. de degradação</li> </ul>	Mandal <i>et al.</i> , 2011
Poliuretano (PU)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aumento na resistência quase 300% e a rigidez por 2,600%</li> </ul>	Cherian <i>et al.</i> , 2011
Borracha natural	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fratura frágil,</li> <li>- aumento no módulo de Young e resistência à tração</li> </ul>	Bendahou <i>et al.</i> , 2010
Amido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aumento na resistência de 3,9 Mpa para 11,5 Mpa</li> <li>- módulo de Young passou de 31,9 MPa para 823,9 Mpa</li> <li>- além da redução da afinidade com a água.</li> </ul>	Cao <i>et al.</i> (2008)
Glicerol-amido plastificado	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aumento da <i>T<sub>g</sub></i></li> <li>-resistência aumentou de 2,5 para 7,8 Mpa</li> <li>- módulo de Young foi de 36 MPa para 301 MPa</li> </ul>	Lu <i>et al.</i> , 2005



O principal campo para aplicação de filmes biodegradáveis é o setor de embalagem, que apresenta uma crescente demanda por materiais seguros e minimamente processados, considerada o mercado de maior consumo de polímeros sintéticos formando uma das principais fontes de poluição, com a eliminação de resíduos. Particularmente a embalagem de alimento requer resistência mecânica e barreira para gases (principalmente de oxigênio), vapor (umidade), sabor e aroma (Brinchi *et al.*, 2013).

Azeredo *et al.* (2012) utilizaram nanocompósito de polpa de acerola, alginato e nanocelulose de línter e de coco para revestir a acerola, com o objetivo de averiguar o tempo de prateleira da fruta. Os autores observaram um aumento no tempo de prateleira das acerolas revestidas com o filme, que atuou como uma barreira para o vapor de água, evitando a perda de peso e o surgimento de aberturas na casca dos frutos.

A aplicação dos nanocompósitos abrange além do setor de embalagens áreas como eletrônica, computação, comunicações, aeroespacial, materiais esportivos, saúde e medicina, energia, meio ambiente e transporte (Hussain *et al.*, 2006). Inúmeras aplicações já são encontradas para esses nanocompósitos tais como em catálise, optoeletrônica, dispositivos magnéticos, tintas, revestimentos e como materiais retardadores de chama (Esteves *et al.*, 2004).

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

Os nanocristais de celulose foram extraídos do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço foi cedido pela Usina Canabrava, situada em Campos dos Goytacazes/RJ. Para os tratamentos alcalinos o Hipoclorito de Sódio (NaClO) P.A. 5% e o Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A. em pastilhas, foram adquiridos da Vetec. A hidrólise ácida foi realizada com Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) P.A., adquirido da Vetec. Para a preparação dos nanocompósitos foi utilizado como matriz polimérica Acetato de Celulose (AC) adquirido da Sigma-Aldrich, com massa molar média de 30.000 g/mol e porcentagem em massa de grupos acetato de 39,8%. Foi utilizado como solvente na preparação dos filmes Acetona P.A. adquirida da Vetec.

### **3.2 Processos para obtenção da nanocelulose**

#### **3.2.1 Secagem das fibras**

O bagaço de cana foi lavado durante sete dias consecutivos, para remoção de impurezas, poeiras, cinzas, areias e açúcares presentes no bagaço, ele foi mantido imerso em água destilada e esta foi trocada a cada 12 horas. Após a lavagem o bagaço foi seco em estufa de convecção natural a 60°C para a remoção de umidade.

As fibras do bagaço de cana, após secagem, foram cortadas em moinho de facas da marca Primotécnica do modelo LP1003, localizado no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ) e reduzidas em tamanho médio de 500 µm, para posteriores tratamentos.

A Tabela 8 apresenta a nomenclatura e abreviações dos tratamentos realizados no presente trabalho.

Tabela 8 – Nomenclatura dos tratamentos.

<b>Abreviação</b>	<b>Tratamento</b>
<i>In-natura</i>	Fibra de bagaço de cana-de-açúcar no estado natural
TA1	1° Tratamento alcalino com NaOH a 45°C
TA2	2° Tratamento alcalino com NaClO em temperatura ambiente (~30°C)
TA3	3° Tratamento alcalino com NaOH a 45°C
TA4	4° Tratamento alcalino com NaClO em temperatura ambiente (~30°C)
AC	Acetato de Celulose
H.A. 60% s.a.	Hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60% em temperatura ambiente (~30°C)
H.A. 60% c.a.	Hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60% a 45°C
AC-NC puro	Filme de acetato de celulose puro
AC-NC 1% c.a.	Filme de acetato de celulose com 1% de nanocelulose (hidrólise a 45°C)
AC-NC 2% c.a.	Filme de acetato de celulose com 6% de nanocelulose (hidrólise a 45°C)
AC-NC 4% c.a.	Filme de acetato de celulose com 6% de nanocelulose (hidrólise a 45°C)
AC-NC 6% c.a.	Filme de acetato de celulose com 6% de nanocelulose (hidrólise a 45°C)

### 3.2.2 Obtenção da nanocelulose

A obtenção da nanocelulose segue os processos citados no fluxograma apresentado na Figura 13.

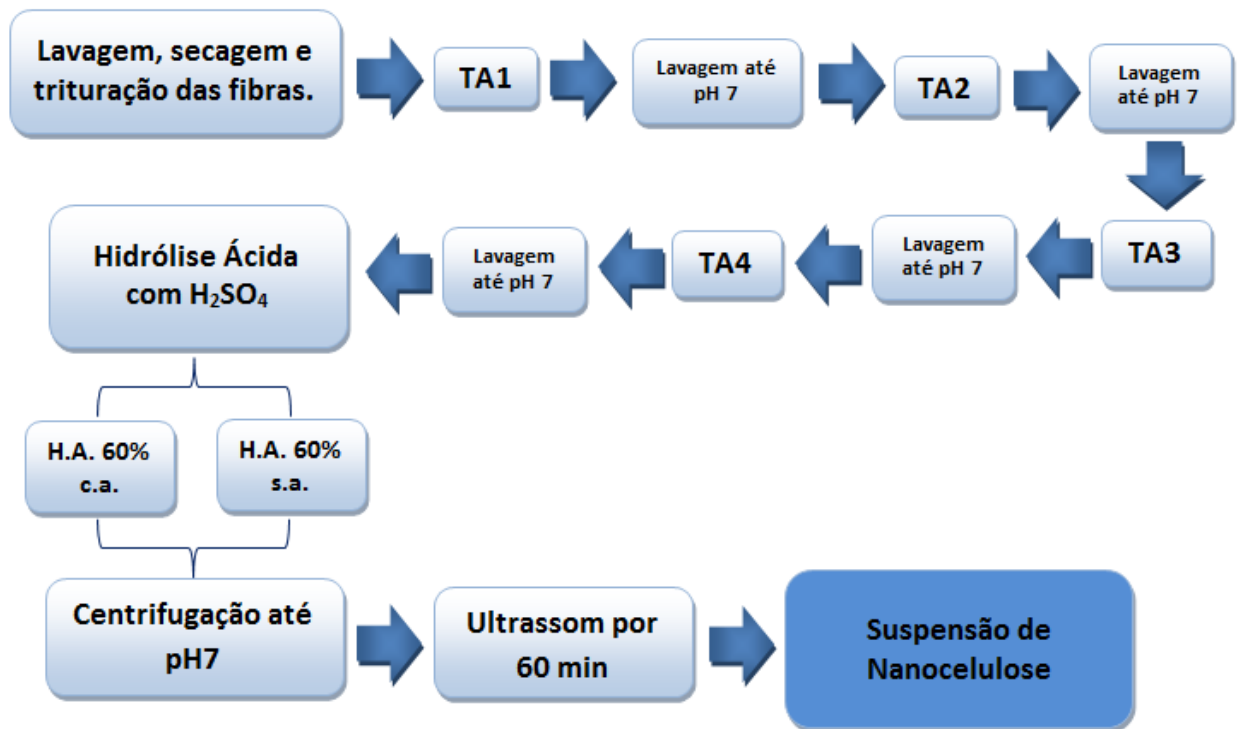


Figura 13 - Fluxograma dos tratamentos.

As fibras de cana sofreram sucessivos tratamentos alcalinos para remoção da região amorfa, compostas pela lignina, hemicelulose, pectina e impurezas. Foram realizados dois processos de mercerização e dois de branqueamento de forma alternada e sucessiva, como representado no fluxograma da Figura 13. A mercerização foi realizada com hidróxido de sódio (NaOH) 5% (m/v) sob vigorosa agitação por 4 horas a 45°C, e o branqueamento foi realizado com hipoclorito de sódio (NaClO), na proporção 2:1, onde a cada 100 ml de água destilada era adicionado 200 ml de NaClO, sob vigorosa agitação por 2 horas em temperatura ambiente.

Foi possível observar a remoção da lignina e da hemicelulose através da suspensão da polpa resultante após cada tratamento, Figura 14. A solução resultante de cada tratamento foi lavada em água destilada até que atinja o pH 7 (neutro).

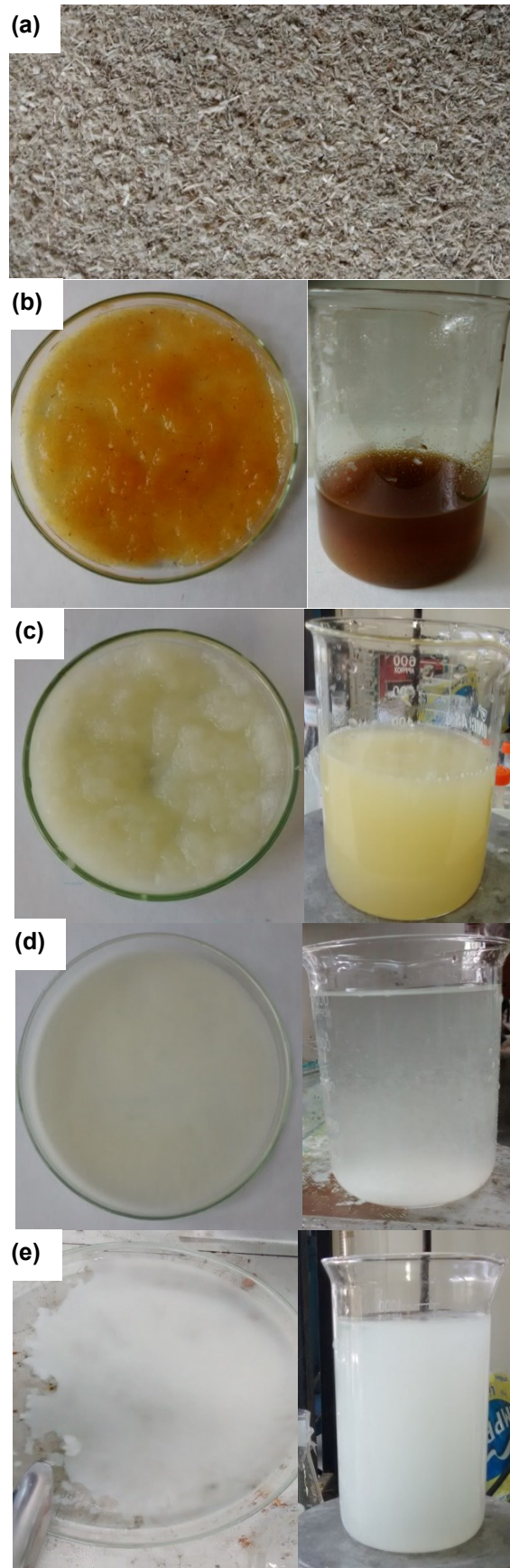


Figura 14 - Tratamentos Alcalinos - esquerda: polpa obtida após cada tratamento alcalino com pH 7/ direita: água removida de cada tratamento (a) bagaço de cana *in-natura*; (b) TA1; (c) TA2; (d) TA3; (e) TA4.

As fibrilas celulósicas obtidas após os tratamentos alcalino sofreram redução de tamanho através da solubilização da fração amorfa da celulose por hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60% (m/m) por 2 horas, variando as condições de temperatura a 45°C e em temperatura ambiente (~30°C), sob vigorosa agitação, como resumido no fluxograma da Figura 13. A polpa originada sofreu centrifugação para a remoção do excesso de ácido e lavadas em água destilada até atingir pH 7.

O produto obtido após centrifugação foi levada ao banho de ultrassom (Figura 15a) por 60 min com gotas de clorofórmio para melhor conservação e estabilidade da nanocelulose em suspensão, assim como relatado por Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008. Mandal *et al.* (2011) e Yuwawech *et al.* (2015) observaram que no final dos processos químicos obtiveram uma suspensão coloidal estável, de coloração branca (Figura 15b), assim como encontrado no presente trabalho.

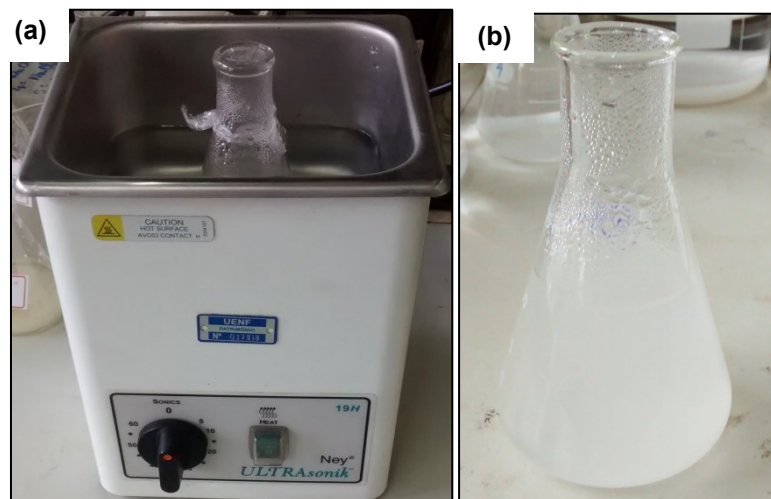


Figura 15 - Imagem (a) banho de ultrassom da nanocelulose em suspensão aquosa; (b) nanocelulose em suspensão após sonificação de 60 min.

### 3.3 Obtenção do nanocompósito

Com o intuito de avaliar o efeito dos nanocristais de celulose como reforço na formulação de nanocompósitos com matriz polimérica de fontes renováveis como o Acetato de Celulose (AC), bem como a necessidade de modificação da superfície da nanocelulose, foram preparados filmes através da técnica de evaporação de solvente (*casting*). Filmes densos foram preparados nas concentrações em massa de polímeros/nanocelulose 99/1, 98/2, 96/4, 94/6% e o filme com AC puro para comparação.

Os filmes foram obtidos a partir da solução de AC em acetona na razão massa/volume de 3/1 através de vigorosa agitação por 12 horas. Após esse tempo a solução foi vertida em placas de petri a temperatura ambiente de aproximadamente 30°C, sendo mantida em local reservado para evaporação lenta do solvente por aproximadamente 3 dias. Os filmes, independente da composição, obtiveram uma coloração branca e opaca (Figura 16), consequência da utilização da acetona como solvente.



Figura 16 – Nanocompósito AC-NC.

### 3.4 Caracterização

#### 3.4.1 Caracterização por espectrofotometria por infravermelho

O bagaço *in-natura* da cana, o material obtido de cada tratamento alcalino e os obtidos através da hidrólise ácida foram analisados com o auxílio da Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier, utilizando o sistema Prestige 21 da marca Shimadzu (Figura 17), existente no LAMAV/CCT, no intervalo de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras secas foram misturadas com Brometo de Potássio (KBr) e prensadas á vácuo para a formação da pastilha. Verificou-se a mudança nas bandas características à lignina, pectina e hemicelulose, no intuito de confirmar a eficiência do tratamento aplicado para remoção destas frações. Foi utilizada também como técnica de caracterização das mudanças superficiais dos nanocristais de celulose, observando mudanças nas bandas que representa a celulose amorfa e cristalina.



Figura 17 – Equipamento de Espectroscopia na região do Infravermelho.

### 3.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Com o auxílio da Unidade de Caracterização Térmica e Superficial presente no LAMAV/CCT realizou-se o estudo das propriedades térmicas dos filmes formulados.

Foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura DSC-Q2000 TA-*Instruments* com unidade de resfriamento, LNCA, (faixa de temperatura de -20 a 250°C) e taxa de aquecimento de 10°C/min. Observou-se a temperatura e entalpia de fusão ( $T_m$ ,  $\Delta H_m$ ) do polímero de partida e do nanocompósitos formulado, e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para verificar os impactos nas transições térmicas do polímero objeto de estudo pela adição das nanofibras.

### 3.4.3 Análise termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA) fornece informações características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura, de acordo com a perda de massa.

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi conduzida em um equipamento TGA-Q5000 TA *Instruments* (Figura 18), num intervalo de temperatura entre 30-650°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando fluxo de nitrogênio de 60ml/min, como gás de arraste.





Figura 18 – Equipamento TGA-Q5000 TA Instruments (LAMAV/CCT).

#### 3.4.4 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para avaliar as alterações na porcentagem e estrutura cristalina dos materiais de estudo. Foi utilizado um sistema XRD 7000 da Shimadzu, utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ) e filtro de Ni, na faixa de  $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$  com velocidade de varredura  $1^\circ/\text{min}$ .

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado usando o método de Segal *et al.* (1959) que considera a altura dos picos. O método propõe medições empíricas para permitir a comparação rápida das amostras de celulose. O IC é calculado a partir da razão da altura de pico a 002 ( $I_{002}$ ), o pico mais intenso, e a altura mínima entre os dois picos ( $I_{\text{am}}$ ) entre os 002 e os picos 101, como mostrado na Figura 19. Este método é útil para comparar a diferença relativa entre as amostras, no entanto, não é recomendado para estimar a quantidade de material cristalino e amorfo presentes nas amostras.

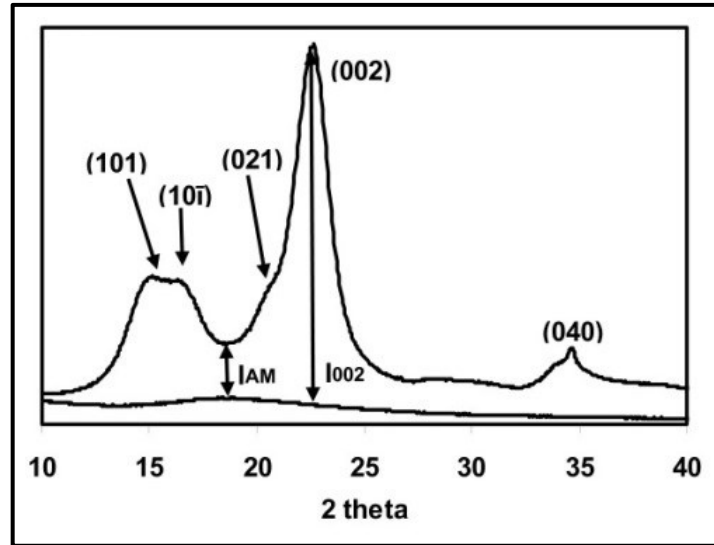


Figura 19 – Picos relacionados ao método de Segal (Park *et al.*, 2010).

Através do difratograma da Figura 19 é possível calcular o IC pela Equação 1.

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

Onde:  $I_{am}$  é a intensidade no mínimo da difração relacionado com a substância amorfa e  $I_{002}$  é a intensidade correspondente ao máximo do pico cristalino, como apresentado na Figura 19.

Além do método de Segal *et al.* (1959) que considera a altura dos picos, o índice de cristalinidade (IC) foi calculado através do método descrito por Ruland (1961), que aplica uma relação simples entre as áreas dos picos cristalinos e o halo amorfo de um difratograma de raios X.

A determinação da área correspondente a cada região pode ser realizada através de programas computacionais adequados que permitam realizar a deconvolução e o ajuste do difratograma (Canevarolo Jr, 2007). A Figura 20 apresenta como um espectro amorfo pode ser dimensionado. Os valores obtidos através do difratograma são utilizados na equação 2, onde é calculado a razão entre a área cristalina e a área total da amostra.

$$\%C = \frac{\sum A_{picos}}{\sum A_{total}} \times 100 \quad (2)$$

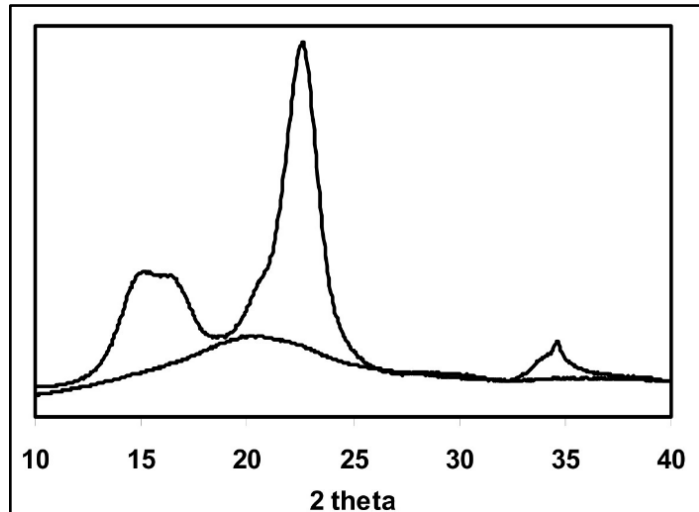


Figura 20 – Dimensionamento da fração amorfa no difratômetro (Park *et al.*, 2010).

### 3.4.5 Microscopia Ótica de Fluorescência

Através da Microscopia Ótica de Fluorescência é possível visualizar grupos de sistemas específicos que fluorescem na presença de radiação excitante. A técnica pode ser usada para determinar presença de grupos específicos. Entre esses sistemas insaturados conjugados associados à fluorescência destacam-se aqueles com ligações simples e duplas alternadas, como acontece nos sistemas aromáticos, encontrados principalmente nas paredes celulares das plantas, principalmente na lignina.

A técnica de fluorescência foi aplicada com o objetivo de acompanhar a remoção da lignina através da redução dos grupos aromáticos em um Microscópio ótico de fluorescência Axioplan (Zeiss), Figura 21, com os filtros BP (band-pass) com comprimento de onda de excitação entre 460 e 490 nm e comprimento de onda de emissão LP (long-pass) de 510 a 550 para visualização da emissão de fluorescência. As imagens foram obtidas por meio de uma câmera fotográfica digital Canon Power Shot A640 acoplada ao microscópio e com o auxílio do programa Zoom Browser EX, localizado no Laboratório de Biologia Celular e de Tecidos da UENF (LBCT/CBB/UENF).



Figura 21 – Microscópio Ótico de Fluorescência.

### 3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar morfológicamente a fibra *in-natura*, mercerizada e branqueada, observando-se visualmente os efeitos dos tratamentos químicos. Foi também utilizada para avaliar a morfologia da seção de fratura criogênica dos filmes formulados.

A morfologia das fibras e dos nanocompósitos foi caracterizada por MEV, empregando fita adesiva de carbono e recobrimento com camada de ouro, mediante a técnica de “*Sputtering*”, no equipamento MEV SSX550 Shimadzu, disponível no LAMAV/CCT.

### 3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia das nanoestruturas de celulose em suspensão aquosa foi analisada por um Microscópio Eletrônica de Transmissão (MET) localizado no Laboratório de Biologia Celular e de Tecidos, situados na UENF (LBCT/CBB/UENF), no equipamento JEOL 1400 PLUS (Figura 22-a), a suspensão foi posta na grade de cobre de 300 *mesh*, recoberta com filme (Formvar) onde permaneceu por 15 min., antes de ter o excesso drenado com o auxílio de papel de filtro. A grade com nanocelulose em solução aquosa foi recoberta com uma gota de acetato de uranila 5%, e deixada para secar em temperatura ambiente por 10 hrs (Figura 22-b).

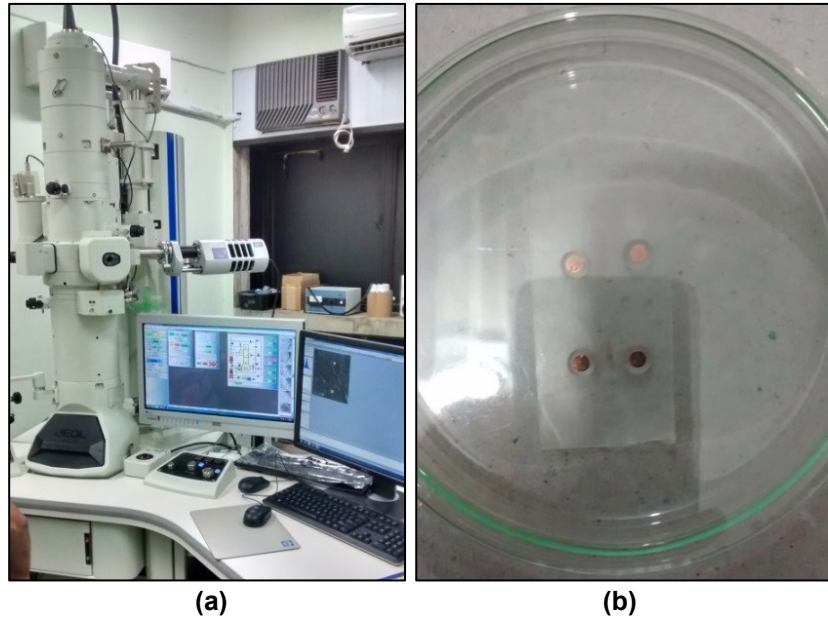


Figura 22 – Imagem (a) MET; (b) Grades de cobre com nanocelulose.

### 3.4.8 Microscopia de Força Atômica

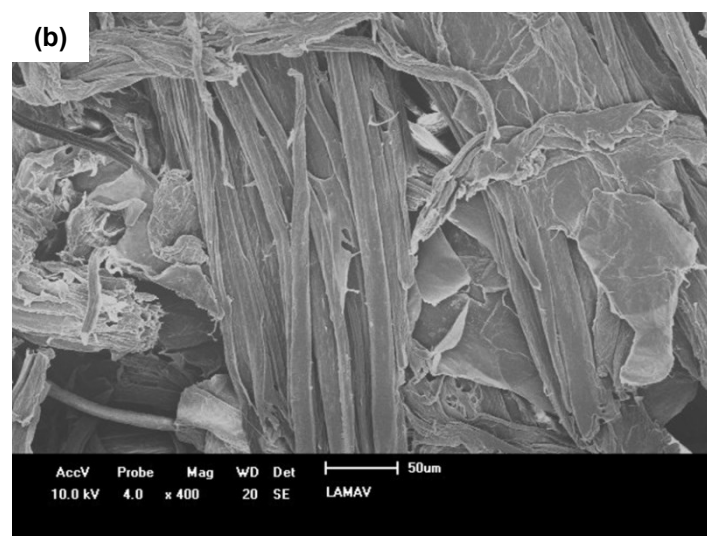
Foi obtido pela técnica de AFM imagens de superfície de “*casting*” dos nanocompósitos com o intuito de avaliar a dispersão e interação das nanofibras com a matriz, as análises foram feitas em um AFM Multimode Nanoscope III scanning probe microscope Veeco Instruments, disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. Foi utilizado o modo “*tapping*” e ponteira de fósforo dopado com silício de frequência de ressonância entre 235 e 295 KHz com taxa de varredura de 0,5 Hz. As análises foram feitas em atmosfera ambiente a 27°C.

## 4. RESULTADO E DISCUSSÃO

### 4.1 Tratamento Alcalino

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A variação morfológica dos produtos de reação alcalina foi acompanhada através de micrografias obtidas por MEV. A Figura 23 apresenta micrografias da fibra *in-natura* e dos produtos obtidos de cada processo de mercerização e branqueamento.



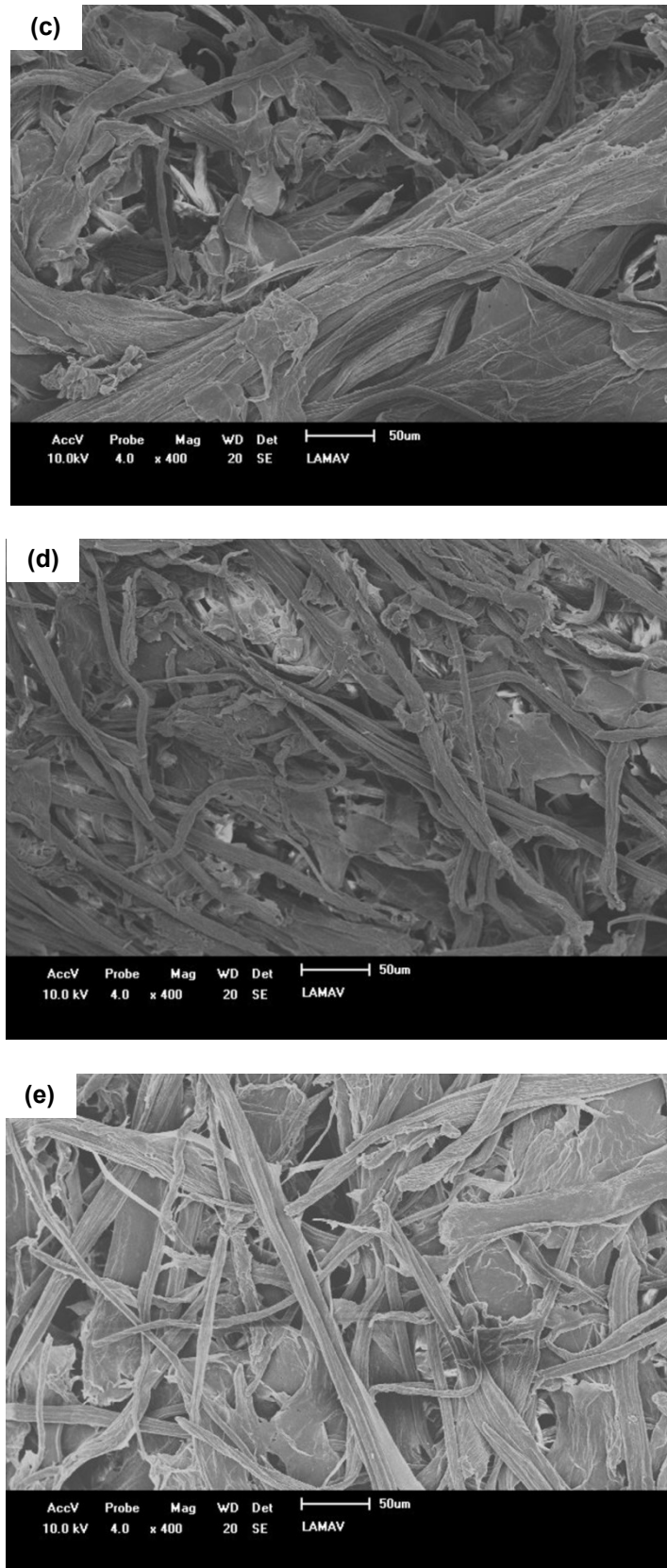


Figura 23 – Micrografias obtidas pelo MEV (a) cana *in-natura*; (b) TA1; (c) TA2; (d) TA3; (e) TA4.

Através da análise das micrografias foi possível observar a redução do diâmetro das fibras. O diâmetro do bagaço de cana *in-natura* é muito maior quando comparadas às fibras dos tratamentos posteriores. Nota-se pelas micrografias que as fibras aparentam ser compostas por várias camadas de microfibrilas. Cada fibra possui uma estrutura compacta com um alinhamento na direção do eixo da fibra. A superfície da fibra *in-natura* tem aspecto áspero, devido à presença de ceras, cinzas, óleo entre outras impurezas (Mandal *et al.*, 2011).

Já no primeiro tratamento alcalino é possível observar um desfibrilamento das fibras com remoção parcial da matriz que envolve a celulose, representado pela lignina e hemicelulose, e conseqüente redução no diâmetro das fibras, assim através dos processos químicos as fibras são reduzidas a cada tratamento. O tratamento químico afeta a morfologia das fibras em termos de tamanho e de suavidade de superfície das fibras.

Inicialmente as fibras *in-natura* (Figura 23a) apresentam um diâmetro que variava de 168 a 322  $\mu\text{m}$ , atingindo no final do quarto tratamento alcalino (Figura 23e) um diâmetro entre 10,8 a 17,2  $\mu\text{m}$ . As medidas foram realizadas através das imagens do MEV com o uso do software SS-550, versão 2.08 da Shimadzu Corporation.

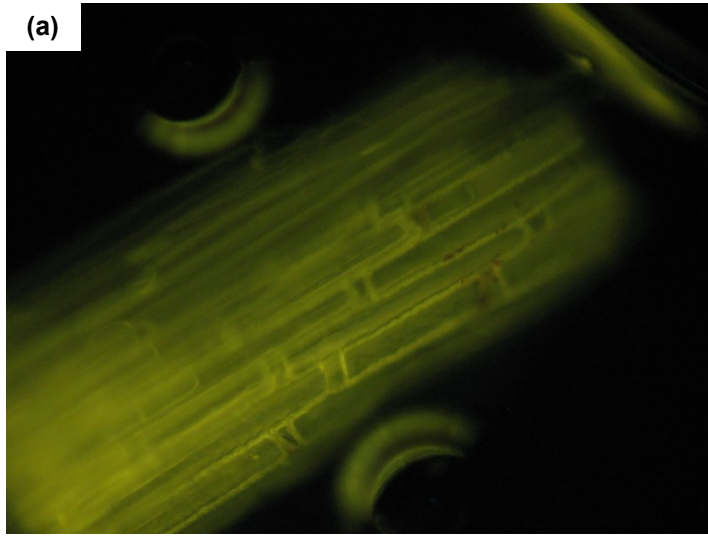
A remoção dos componentes que impregnam a celulose, bem como a desfibrilação das fibras são etapas importantes e eficientes no isolamento dos cristais de celulose por da hidrólise ácida. Assim a remoção da região amorfa e desfibrilação do material permite que a superfície das fibras se torne mais limpa e suscetível a hidrólise ácida, pois essa região amorfa atua como defeitos estruturais e são responsáveis pela clivagem transversal das microfibrilas em nanocristais, sob hidrólise ácida (Rosa *et al.*, 2010).

#### **4.1.2 Microscopia Ótica de Fluorescência**

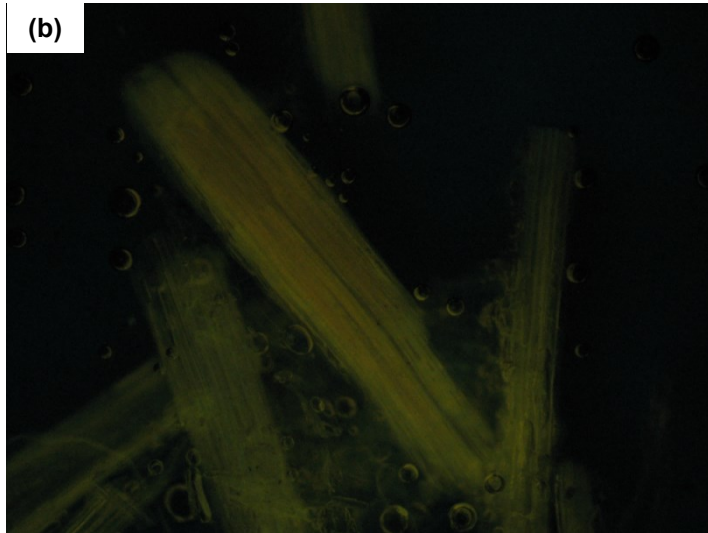
A caracterização por Microscopia Ótica de Fluorescência foi utilizada com o objetivo de verificar a remoção de compostos aromáticos, como a lignina. Através do monitoramento da redução de fluorescência emitida por esses grupos. A análise foi realizada na fibra *in-natura* e nos derivados dos tratamentos alcalinos, as micrografias podem ser observadas na Figura 24.



(a)



(b)



(c)



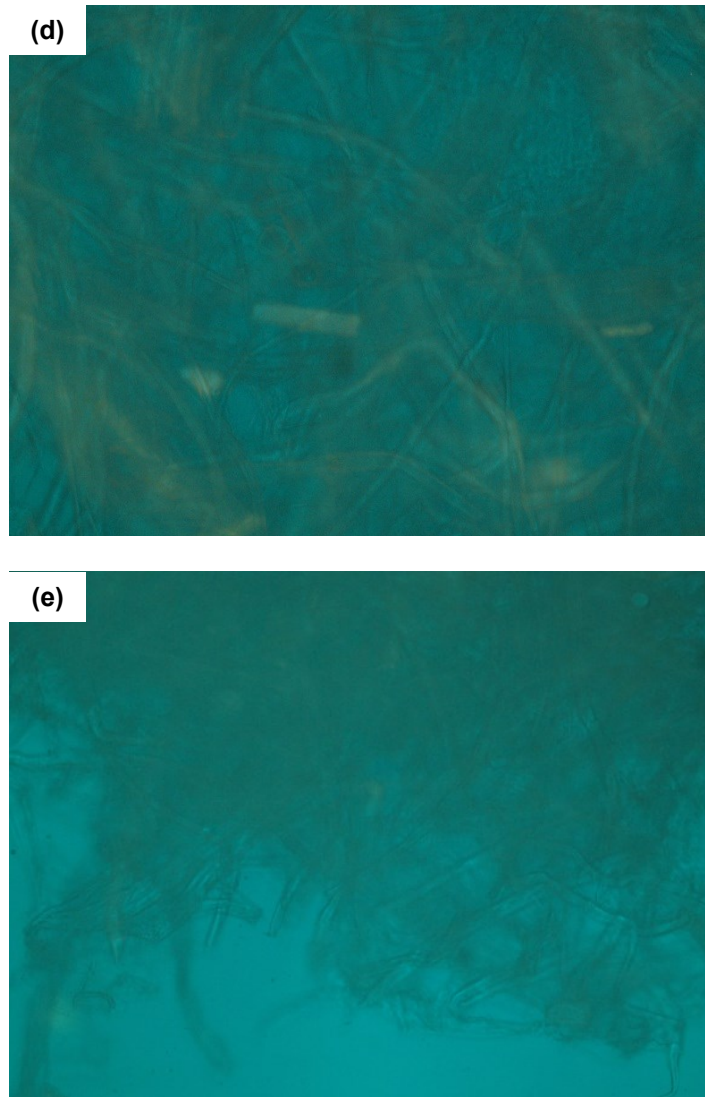


Figura 24 – Micrografias de fluorescência (a) cana *in-natura*; (b) TA1; (c) TA2; (d) TA3; (e) TA4.

As micrografias apresentadas na Figura 24 comprovam a remoção dos grupos químicos aromáticos a cada novo tratamento alcalino, através da redução de materiais que fluorescem na presença de radiação excitante, ou seja, ao passo de cada tratamento a quantidade de material que fluoresce é reduzida, até que o último tratamento onde não é observada presença de qualquer luz fluorescente. Confirmando a eficiência dos tratamentos alcalinos para remoção de lignina do bagaço de cana.

É notável a desfibrilação do bagaço de cana, assim como observado por MEV o diâmetro inicial das fibras são muito maiores e compactas, formando um conjunto de microfibrilas, e ao passo que ocorre os processos químicos a região amorfa que engloba essas microfibrilas vão sendo removidas, conseqüentemente, reduzindo o diâmetro do material.

#### 4.1.3 Espectrofotometria por infravermelho

Os produtos obtidos após cada tratamento alcalino foram avaliados com o auxílio da Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier, Figura 25, sendo acompanhada a mudança nas bandas características à lignina, pectina e hemicelulose para verificar a eficiência do tratamento aplicado na remoção destes componentes.

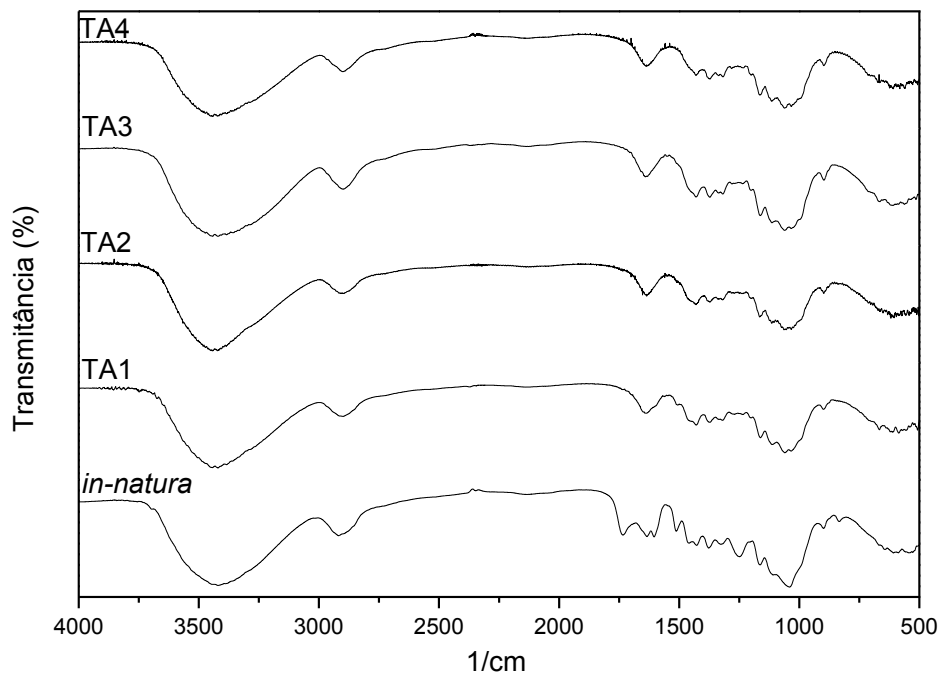


Figura 25 - Espectro de infravermelho para a fibra de cana *in-natura* e produtos obtidos após cada tratamento alcalino

A Figura 25 relaciona os espectros de infravermelho para cada etapa do processo alcalino, assim como para o bagaço de cana-de-açúcar *in-natura*.

Os sinais em 1250 e 1740  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros são atribuídos à presença de lignina, pectina e hemicelulose, de acordo com Abraham *et al.* (2013). O sinal em 1740  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento vibracional do grupo C=O do acetilo e ésteres presentes na pectina, hemicelulose e lignina, onde nota-se redução no primeiro tratamento alcalino, correspondente ao primeiro processo com NaOH, e a partir do segundo tratamento alcalino não observa-se mais este sinal correspondente a esta banda. Para o sinal em 1250  $\text{cm}^{-1}$  nota-se o desaparecimento já no primeiro tratamento, sem grandes diferenças nos demais processos alcalinos. Assim como as

bandas em  $1520\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas à estrutura aromática da lignina, são reduzidas gradativamente a cada tratamento químico (Guimarães *et al.*, 2009; Rosa *et al.*, 2010).

Os materiais celulósicos geralmente apresentam banda larga em  $3.350\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração das ligações dos grupos – OH e em  $2.900\text{ cm}^{-1}$  devido as vibração das ligações dos grupos C-H (Bilba *et al.*, 2007). Segundo Tomaz *et al.* (1994) a banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$  é o padrão interno de correção da amostra, independe das mudanças na cristalinidade.

Os sinais em  $1424$ ,  $1380$  e  $1325\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à celulose cristalina, enquanto a banda de  $750\text{ cm}^{-1}$  a  $890\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à celulose amorfa, onde se pode averiguar diferença a partir primeiro tratamento (Camargo *et al.*, 2014). Devido ao sucesso da remoção da lignina e hemicelulose.

Os resultados de espectrofotometria de infravermelho mostram que o tratamento adotado foi eficiente para o isolamento das fibrilas de celulose e progressiva remoção das frações de lignina, pectina e hemicelulose das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

## **4.2 Hidrólise Ácida**

### **4.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A fim de determinar o comprimento da nanocelulose, o diâmetro, a relação de aspecto (comprimento e largura) e a morfologia da nanocelulose para indicar o estado de agregação dos cristais, amostras altamente diluídas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Na Figura 26 são apresentadas as imagens das micrografias obtidas por TEM das amostras de nanocelulose em solução aquosa, obtidas através de diferentes condições de temperaturas. Em geral os cristais possuem forma alongada e circular, semelhante a agulhas, assim como encontrado por Yang *et al.* (2013).

São apresentadas duas variações de nanocelulose uma realizada com aquecimento ( $45^{\circ}\text{C}$ ) durante a hidrólise ácida e outra realizada em temperatura ambiente ( $30^{\circ}\text{C}$ ). As micrografias apresentam em geral cristais com o formato de agulha, semelhante a hastes ou bastões, com materiais dispersos e certos

aglomerados, Figura 26, assim como relatado por Lima *et al.* (2004) e Machado *et al.* (2012).

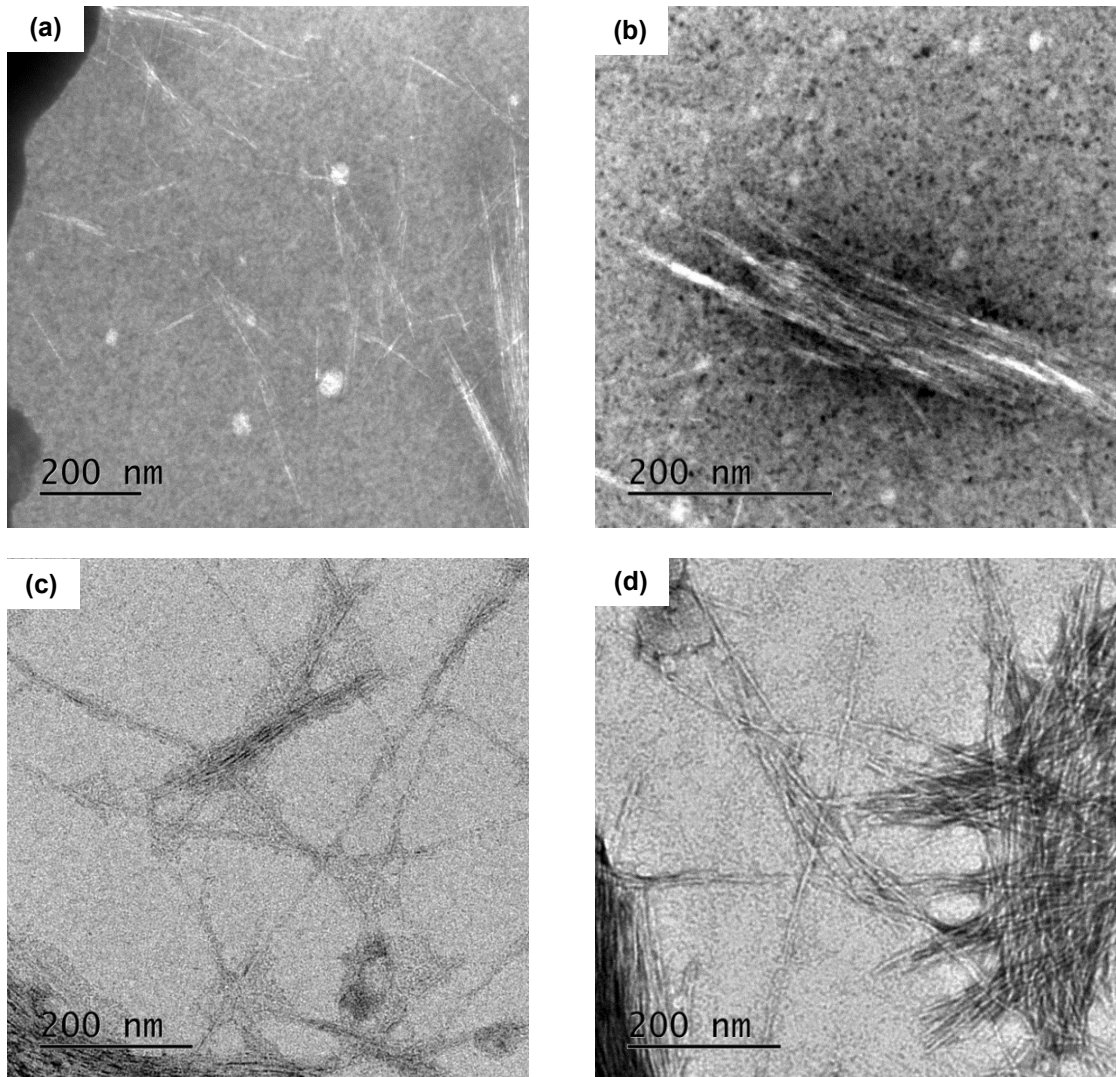


Figura 26 - Micrografias de MET (a) nanocelulose obtida através da hidrólise a 45°C dispersa e (b) aglomerada; (c) nanocelulose obtida através da hidrólise em temperatura ambiente dispersa e (d) aglomerada.

Foram observadas diferenças consideráveis nos métodos de obtenção da nanocelulose, a suspensão obtida com acréscimo de temperatura apresentou-se mais dispersa (Figura 26a), com dimensões menores dos cristais, e redução da quantidade de região aglomerada (Figura 26b).

A partir das micrografias obtidas pelo MET pode se observar que o comprimento e o diâmetro médio dos cristais foram de aproximadamente 300 nm e 10 nm, respectivamente, para nanocristais obtidos com acréscimo de temperatura e

aproximadamente 500 nm e 30 nm, para nanocristais obtidos em temperatura ambiente.

Foi possível observar a aglomeração dos nanocristais devido à falta de cargas negativas na superfície dos cristais, as quais são responsáveis pela repulsão eletrostática (Lima *et al.*, 2004).

Apesar de apresentar regiões aglomeradas o processo mostrou-se eficiente para o isolamento de nanocelulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar, sendo necessárias certas adaptações se for aplicada para outras fontes celulósicas, pois cada fibra vegetal possui composição e estruturas distintas.

#### 4.2.2 Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X da nanocelulose obtida a partir da hidrólise do bagaço de cana com ácido sulfúrico diluída a 60% (m/m) com e sem acréscimo de temperatura são apresentadas na Figura 27. Foi realizado uma comparação entre o métodos de Segal *et al.* (1959), que leva em conta a altura dos picos, e o método descrito por Ruland (1961), que considera a redução da área amorfa, para cálculo dos índices de cristalinidade (IC), relatados na Tabela 9.

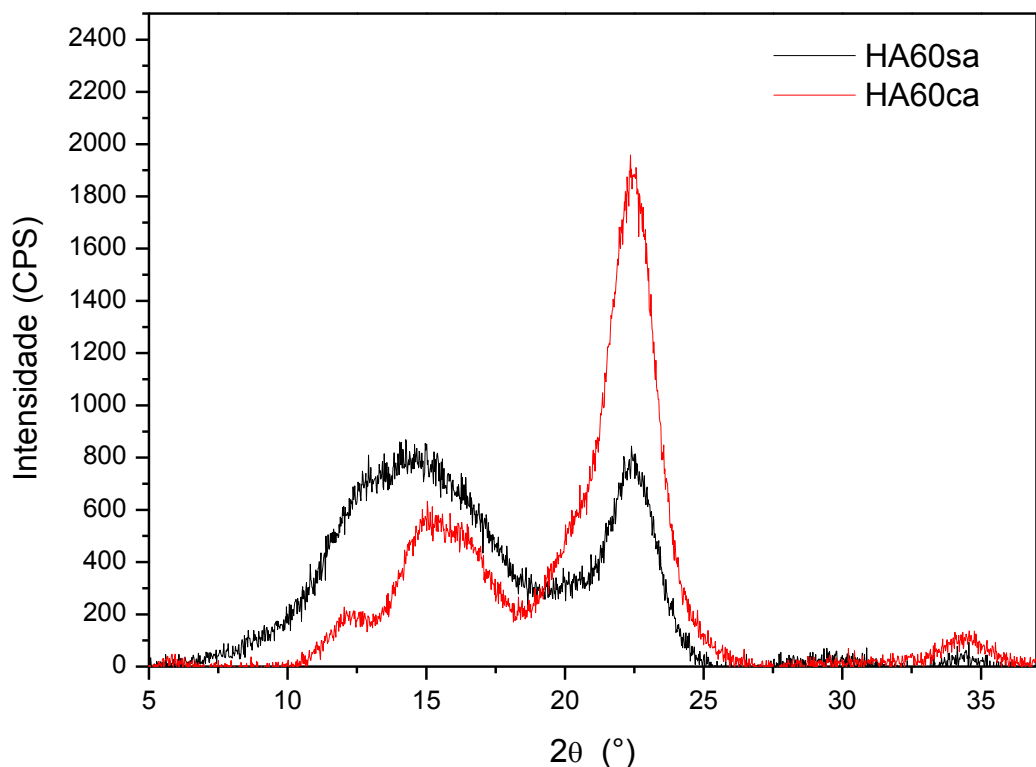


Figura 27 - Difração de Raios-X obtida das hidrólises ácida.

Todas duas amostras exibem três picos bem definidos em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $2\theta = 22,5^\circ$ ,  $2\theta = 34,5^\circ$  característica de celulose I, assim como relatado nos trabalhos de Mandal *et al.* (2011), Espino *et al.* (2014) e Nascimento *et al.* (2015), dos respectivos planos de difração (101) (002) e (040), de acordo com o encontrado na literatura por Yang *et al.* (2013).

Além dos picos mencionados acima a nanocelulose extraída da hidrólise ácida a 60% (m/m) aquecida a  $45^\circ\text{C}$  apresenta um ombro a  $12,5^\circ$  característico de celulose II, também descrito por Teixeira *et al.* (2011) em sua pesquisa.

A cristalinidade percentual aumenta gradativamente com a redução do halo amorfo a partir da celulose para nanocelulose, observando um aumento considerável na nanocelulose obtida com acréscimo de temperatura (Mandal *et al.*, 2011). O aumento na cristalinidade da nanocelulose indica que a hidrólise aquecida foi eficiente, diferente da realizada em temperatura ambiente ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ) que apresenta baixa taxa de cristalinidade, indicando que há regiões que não sofreram ataque ácido (Teixeira *et al.*, 2011).

A tabela 9 resume os índices de cristalinidade da hidrólise ácida com e sem acréscimo de temperatura, onde é realizada uma comparação entre o método de Segal *et al.* (1959) e Ruland (1961). Para o cálculo dos valores de cristalinidade são utilizadas as seguintes equações:

- Segal et al (1959) – Equação 1 
$$\text{IC} = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \text{ (\%)}$$

- Ruland (1961) – Equação 2 
$$\text{IC} = \frac{\sum A_{\text{picos}}}{\sum A_{\text{total}}} \times 100 \text{ (\%)}$$

Tabela 9 - Índice de Cristalinidade (%).

Amostra	Segal <i>et al.</i> (1959)	Ruland (1961)
Nanocelulose obtida pela HA 60% c.a	77,27	70,0
Nanocelulose obtida pela HA 60% s.a	42,86	50,0

Os valores encontrados através dos métodos sugeridos para cálculo dos índices de cristalinidade sugerem que ambos são eficientes. O método de Ruland (1961) é considerável mais confiável do que o método de Segal (1959), que é considerado um método empírico, pois utiliza programas computacionais para delimitar as áreas do halo amorfo e cristalino, enquanto o segundo método considera somente a altura dos picos. No entanto pela semelhança dos resultados pressupõe-se que ambos os métodos são eficientes para cálculo do índice de cristalinidade da celulose.

O elevado valor do IC atribuído a nanocelulose aquecida pode ser correspondente ao melhor isolamento da região cristalina da celulose. Semelhante ao IC encontrado por Teixeira *et al.* (2011) de 70,5% para o bagaço de cana.

A técnica de DRX foi eficaz na comprovação do melhor método para obtenção de nanocristais, com grande parte da celulose residual após os processos ácido e básico sob a forma cristalina, viabilizando o processo de produção de nanocristais de celulose a partir desta amostra.

#### **4.4 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em diferentes amostras dos processos de obtenção da nanofibra, no polímero puro e no nanocompósito AC-NC 6% para comparação do comportamento quando exposto a variação de temperatura.

As Figuras 28 e 29 apresentam o termograma e a derivada, respectivamente da fibra *in-natura* e 4° tratamento alcalino.



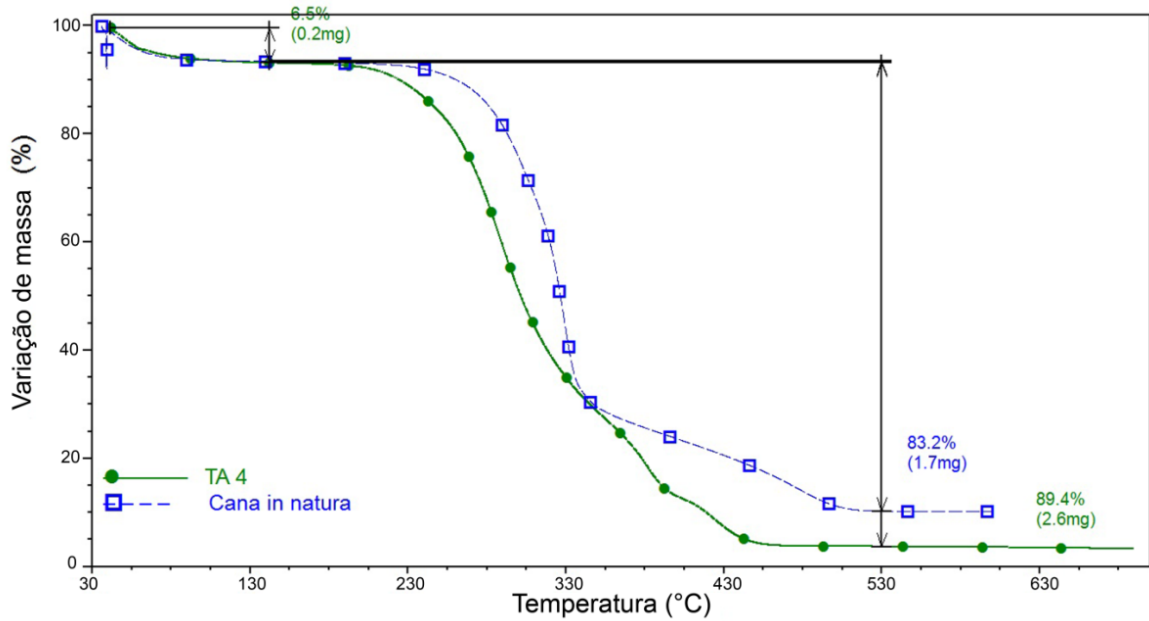


Figura 28 - Termograma da fibra *in-natura* e do TA4.

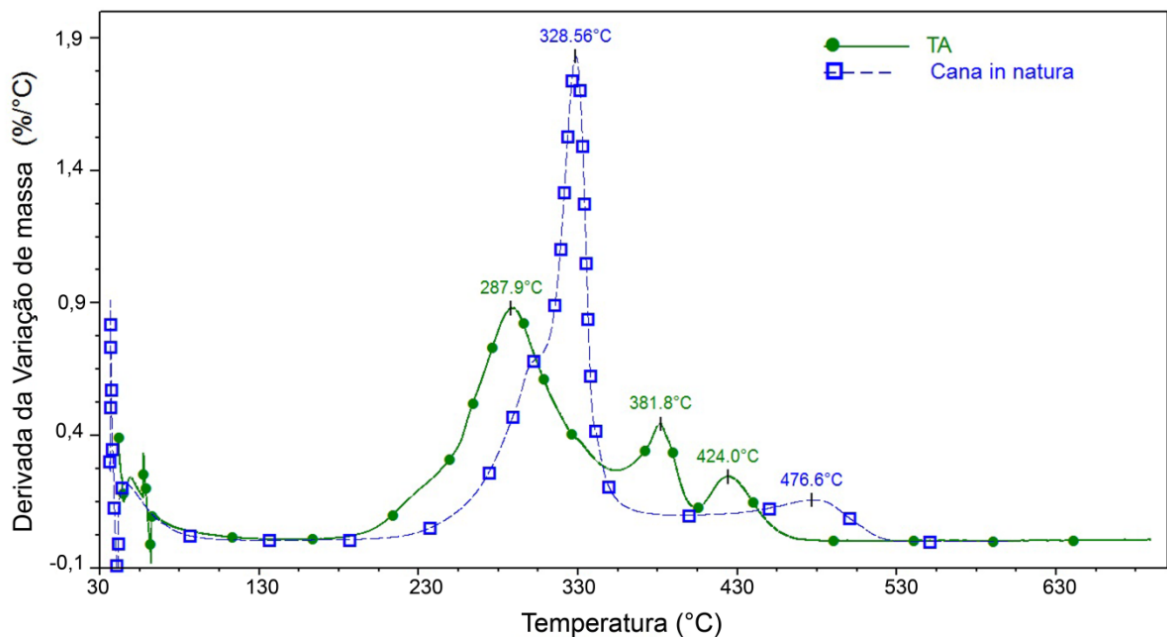


Figura 29 - Derivada termogravimétrica da fibra *in-natura* e do TA4.

Observa-se nos termogramas de TGA e DTG (Figuras 28 e 29) três eventos para as fibras *in-natura* e quatro eventos para a celulose obtida no 4º tratamento alcalino (TA4). O primeiro evento é relacionado à perda de umidade da amostra e ocorre entre 40,0°C e 130,0°C, com uma perda de massa de 6,5%, devido às características hidrofílicas da celulose, para ambas as amostras. O segundo evento é relacionado à degradação térmica da celulose, por volta de 287,9°C para a

celulose do (TA4) e 328,6°C para a fibra *in-natura*, isso pode ser atribuído pela presença da lignina que possui elevada resistência à degradação, podendo agir como retardante, devido à estabilidade conferida pelos grupos aromáticos na molécula, fazendo com que a fibra sem tratamento apresente uma maior temperatura de degradação quando comparada ao material tratado. No terceiro ocorre a degradação da lignina, em torno de 476,6°C para a fibra *in-natura* (Moran *et al.*, 2008; Rosa *et al.*, 2010).

A remoção da hemicelulose pode ser observada pelo desaparecimento do ombro a 290°C na celulose, sendo visualizado somente na fibra *in-natura* através da derivada termogravimétrica (Rosa *et al.*, 2010).

É interessante observar como a extração da lignina reduz a resistência do material ao aumento da temperatura, a degradação do bagaço sem tratamento inicia em 250,0°C e atinge a taxa de máxima de degradação 338,6° C (curva DTG) enquanto que a celulose provida do TA4 tem seu início a 205,0° C e a taxa de degradação máxima a 287,9° C (curva DTG).

A influência da presença do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser analisada no termograma da Figura 30 e na derivada termogravimétrica da Figura 31, os termogramas comparam a celulose obtida no último tratamento alcalino (TA4) e a hidrólise ácida com e sem aquecimento.

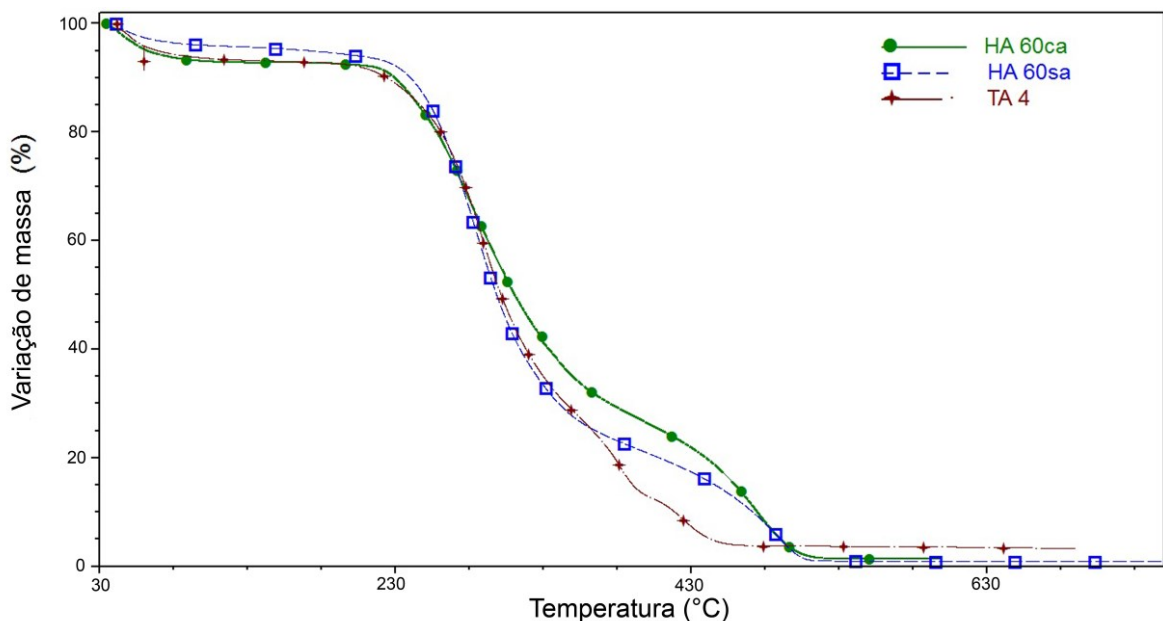


Figura 30 - Termograma do TA4 e da hidrólise ácida com e sem aquecimento.

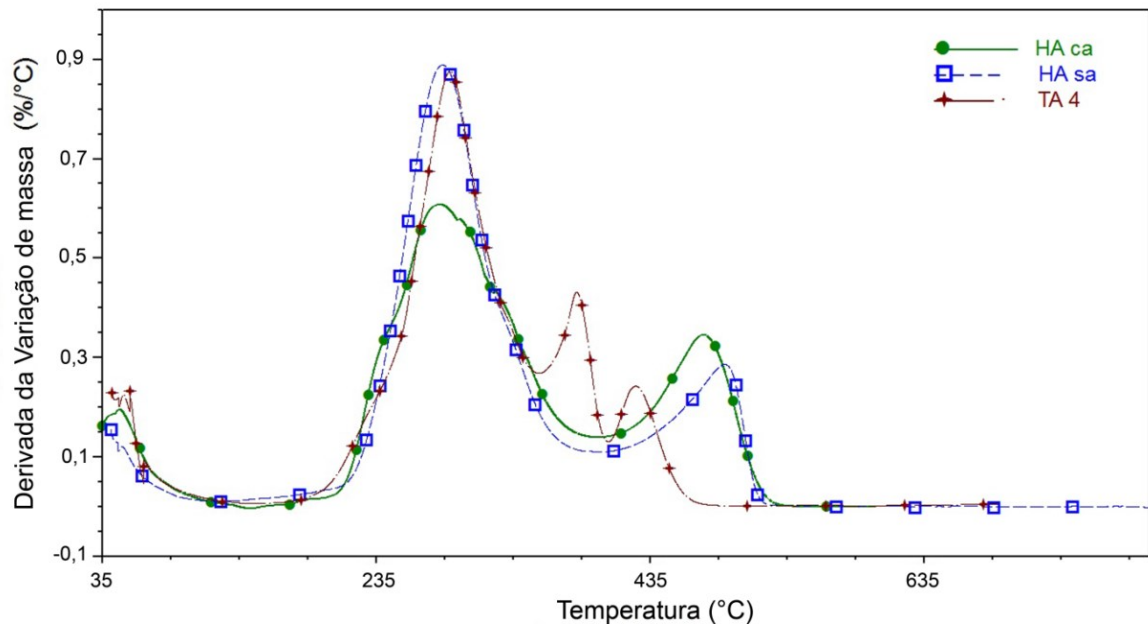


Figura 31 - Derivada do TA4 e da hidrólise ácida com e sem aquecimento.

No termograma, Figura 31, nota-se a presença de três eventos para TA4 e dois para HA c.a e HA s.a, o primeiro relacionado à evaporação da umidade, o segundo evento corresponde a degradação da celulose, no caso da nanocelulose é possível observar uma pequena queda na temperatura de degradação máxima, atribuída a substituição das hidroxilas pelos grupos sulfatos o que reduz a energia de ativação para a degradação da celulose, tornando a amostra menos resistente ao aquecimento. Observando as curvas das amostras da hidrólise, nota-se o terceiro evento, onde ocorre a quebra de ligação das moléculas de celulose mais internas, isto é, que não fizeram contato com o ácido sulfúrico, como relatado pelos autores Moran *et al.*, 2008; Rosa *et al.*, 2010. O ombro observado a 235,0°C antes do pico principal de decomposição a 280,0°C, sugere que existem duas fases de degradação semelhante à relatada por Li *et al.* (2009).

As amostras apresentam temperatura inicial de degradação em torno de 210,0°C e temperatura máxima de degradação em cerca de 285,0°C, compatível com da literatura que ocorre tipicamente a 200,0 – 300,0°C (Moon *et al.*, 2011; Brinchi *et al.*, 2013).

## 4.5 Nanocompósitos

### 4.5.1 Análise Termogravimétrica

A Figura 32 e 33 apresentam o termograma e a derivada do filme de Acetato de Celulose (AC) e do nanocompósito AC-NC 6%. Através do qual se analisou a influência da presença da nanocelulose na matriz de AC.

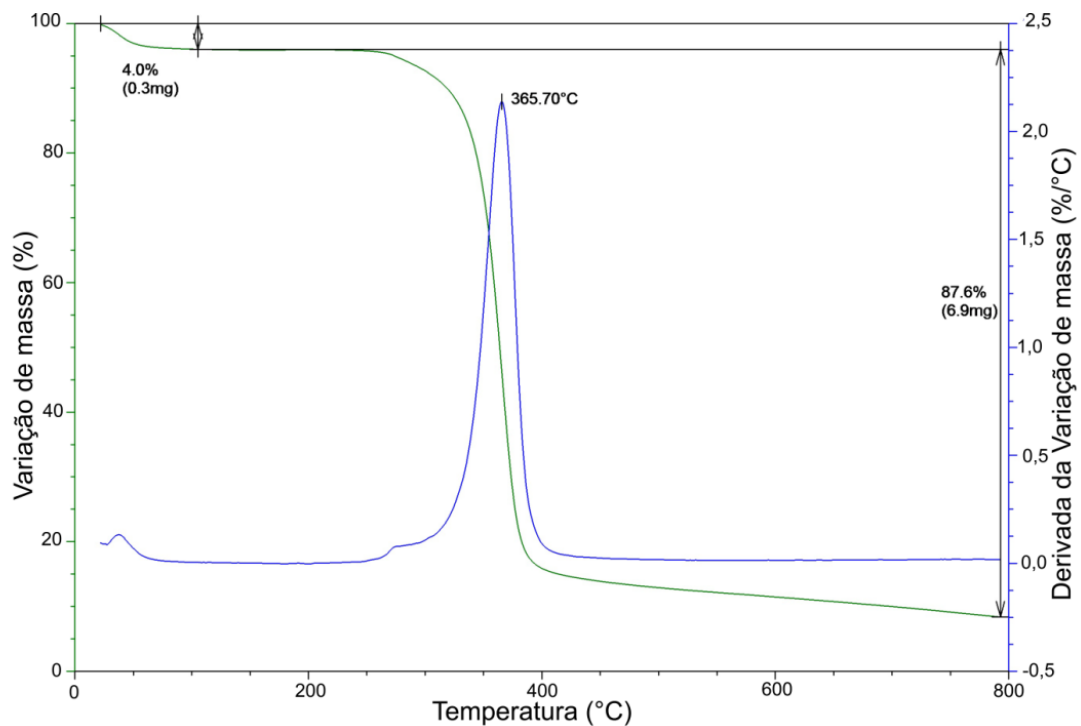


Figura 32 - Termograma de AC puro.

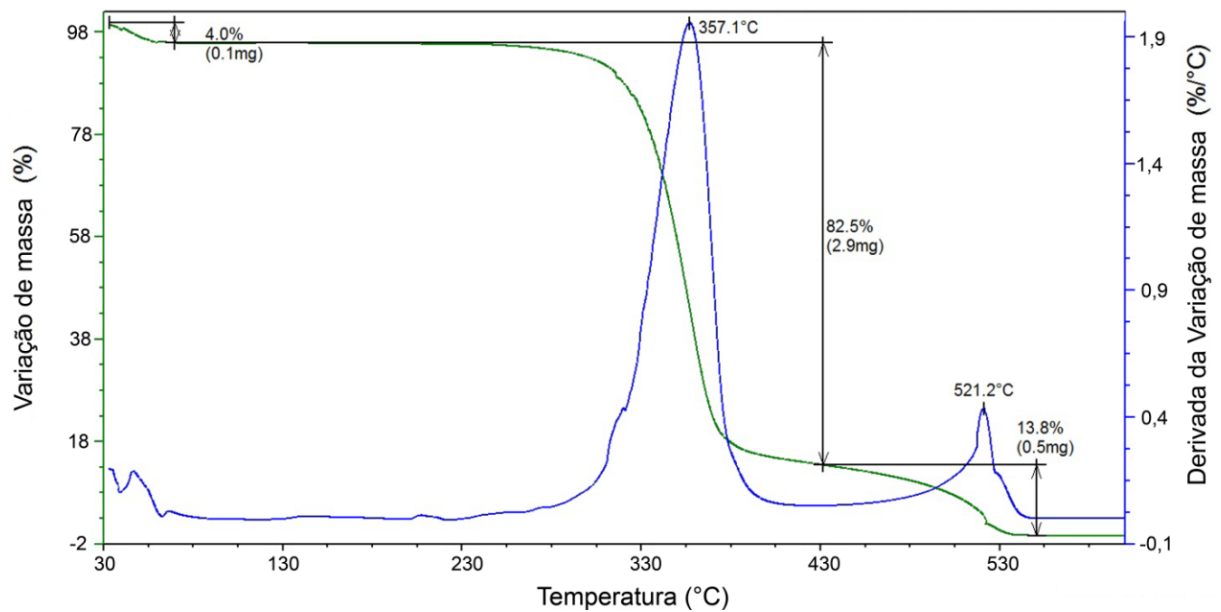


Figura 33 - Termograma nanocompósito AC-NC 6%.

As Figuras 32 e 33 apresentam os resultados da análise termogravimétrica do filme de AC puro e do nanocompósito contendo 6% de nanocristais de celulose (AC-NC 6%), respectivamente. Observou-se que todas as amostras apresentam perda de massa a partir de 60,0°C, 4% em peso, devido a umidade adsorvida na superfície da amostra.

Nota-se uma pequena variação na temperatura máxima de degradação, o nanocompósito apresenta redução no pico máximo, no entanto apresenta uma perda de massa inferior a 82,5 % comparado a 87,6% do AC virgem.

#### 4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os termogramas dos nanocompósito AC-NC 2%, AC-NC 6% e do filme com AC puro são mostrados na Figura 34. Entre as amostras de nanocompósito, percebeu-se que não há diferença considerável na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e na temperatura de fusão ( $T_m$ ) com a adição da nanocelulose, apresentando uma pequena diferença quando comparados ao filme de AC. Roohani *et al.* (2008) e Bras *et al.* (2010) observaram o mesmo comportamento para nanocompósitos de PVOH parcialmente hidrolisado com nanocelulose de línter, e nanocompósitos de borracha natural reforçado com nanocristais do bagaço de cana.

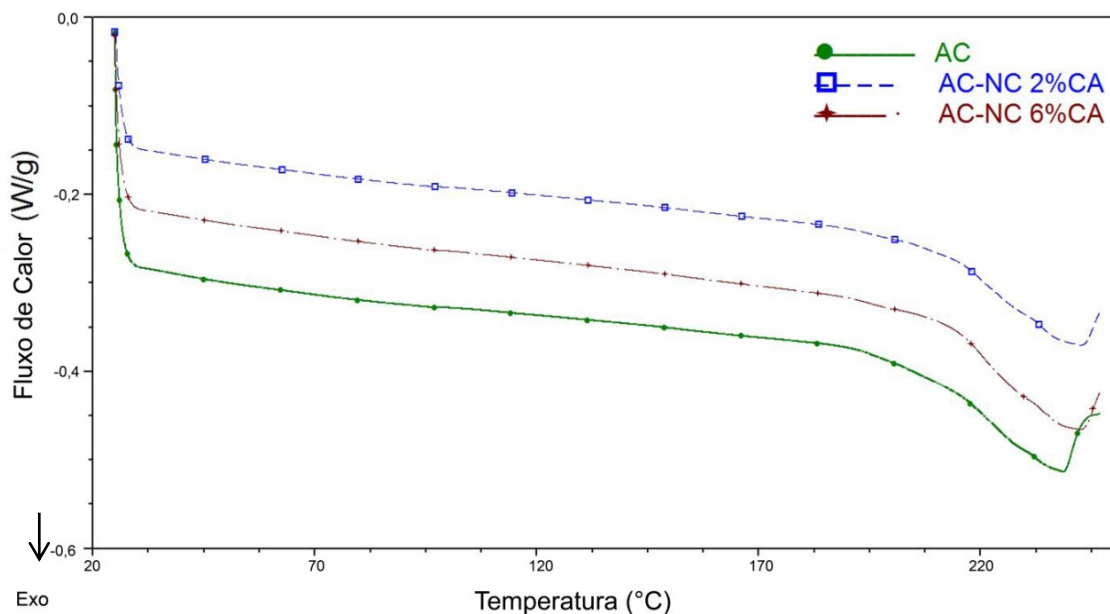


Figura 34 - DSC dos filmes de AC puro e seus nanocompositos AC-NC2% e AC-NC6%.

Como mencionado anteriormente não foi possível observar pelo DSC mudança na linha base que identifique a  $T_g$ , que se apresentou de forma discreta.

No entanto, nota-se uma leve inflexão da curva em torno de 190,0°C, referente a Tg do AC, assim como relatado por Kamide *et al.* (1985) e Souza *et al.* (2016).

É evidente que todas as curvas de aquecimento apresentam um desvio endotérmico correspondente às temperaturas de fusão (Tm) do AC puro e seus compósitos, a Tm do AC pode ser estimada em torno de 220,0°C, assim como encontrado por Kamide *et al.* (1985), enquanto os nanocompósitos apresentaram um pequeno aumento na Tm em aproximadamente 233,0°C, aumento também relatado por Mandal *et al.* (2011).

A mudança no comportamento cristalino dos nanocompósitos se atribui à presença dos nanocristais que provavelmente estão atuando de forma a modificar os domínios cristalinos do acetato de celulose.

#### 4.5.3 Difração de Raios-X

As análises de DRX foram realizadas para verificar o efeito que os nanocristais de celulose promovem nos nanocompósitos de acetato de celulose. A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios-X para o filme de acetato de celulose puro e os seus nanocompósitos com 1, 2, 4 e 6% de nanocelulose.

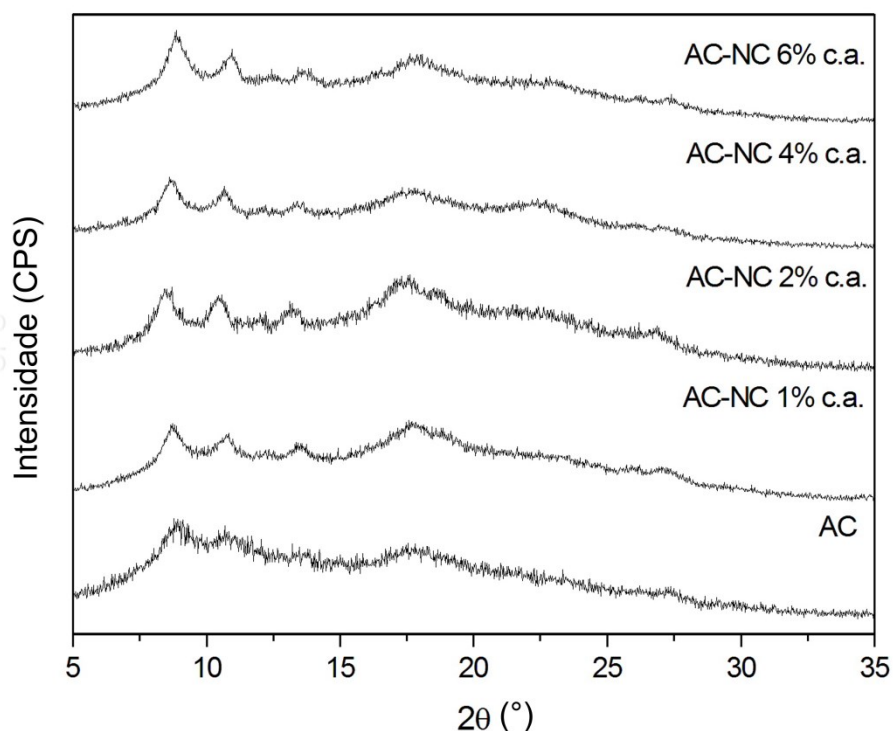


Figura 35 - Difratorômetro do AC puro e seus nanocompósitos.

Pelos difratogramas pode-se observar a presença de picos de baixa intensidade característicos do AC em  $2\theta=8^\circ$ ,  $2\theta=11^\circ$ ,  $2\theta=13^\circ$  e  $2\theta=18^\circ$ , assim como relatado por Abdel-Naby *et al.* (2014), Bendaoud *et al.* (2014) e Dauda *et al.* (2015). Para todos os nanocompósitos os picos de difração são melhores definidos, em particular para o nanocompósito AC-NC 6% c.a, em comparação com o difratograma do filme a matriz de AC puro. Este comportamento é um indicativo do efeito dos nanocristais de celulose sobre a matriz de acetato de celulose.

A mudança no comportamento cristalino dos nanocompósitos, observada por DRX, pode ser atribuída a um efeito nucleante dos nanocristais de celulose, favorecendo o crescimento dos domínios cristalinos nos nanocompósitos (Pei *et al.*, 2010). O aumento da cristalinidade foi progressivo ao acréscimo de carga com aparente mudança na intensidade dos picos e melhor definição dos mesmos.

A cristalinidade dos filmes de Acetato de Celulose e seus nanocompósitos foram calculadas pelo Software origin 6.0, através da área dos picos, de acordo com a Equação 2:

$$\%C = \frac{\sum A_{\text{picos}}}{\sum A_{\text{total}}} \times 100 \quad (2)$$

O resultado é apresentado na Tabela 10, onde pode-se observar que com o incremento da fração em peso de nanocelulose a porcentagem de cristalinidade dos filmes aumenta também.

Tabela 10 – Cristalinidade do AC e seus nanocompósitos.

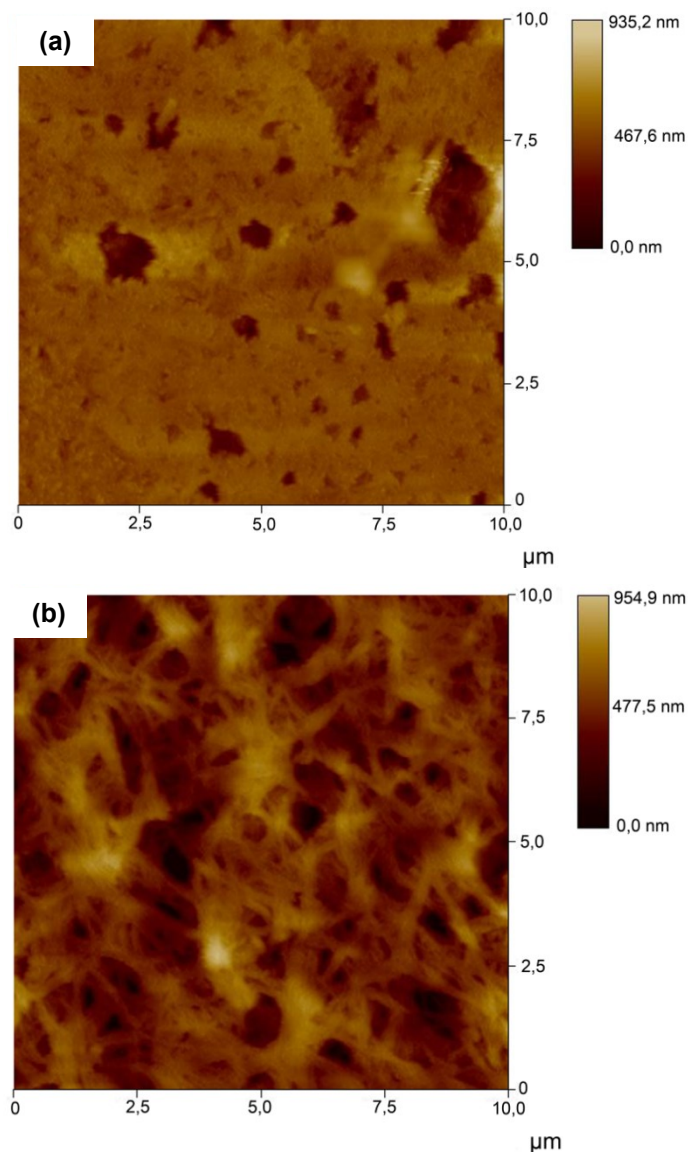
Amostra	Área dos Picos	Área Total	%Cristalinidade
AC	467	1169	40
AC-NC 1%	824	1957	42
AC-NC 2%	840	1639	51
AC-NC 4%	635	1294	49
AC-NC 6%	793	1525	52

Para os nanocompósitos com 2, 4 e 6% em massa de nanofibras de celulose a porcentagem de cristalinidade é relativamente próxima, o que pode ser atribuída a má dispersão das nanocargas no compósito.

Os resultados de DRX mostram que há efeito dos nanocristais de celulose sobre a cristalinidade do AC, assim como o observado por DSC em que a temperatura cristalina parece ter sido deslocada pela incorporação dos nanocristais de celulose. Tal deslocamento é atribuído a mudanças nos domínios cristalinos do AC, associados principalmente as nanocargas.

#### 4.5.4 Microscopia de Força Atômica

Foi realizada análises de microscopia de força atômica da superfície dos nanocompósitos formulados e do filme de AC, para avaliar a existência de interação entre polímero/nanocelulose. As micrografias estão apresentadas na Figura 36.





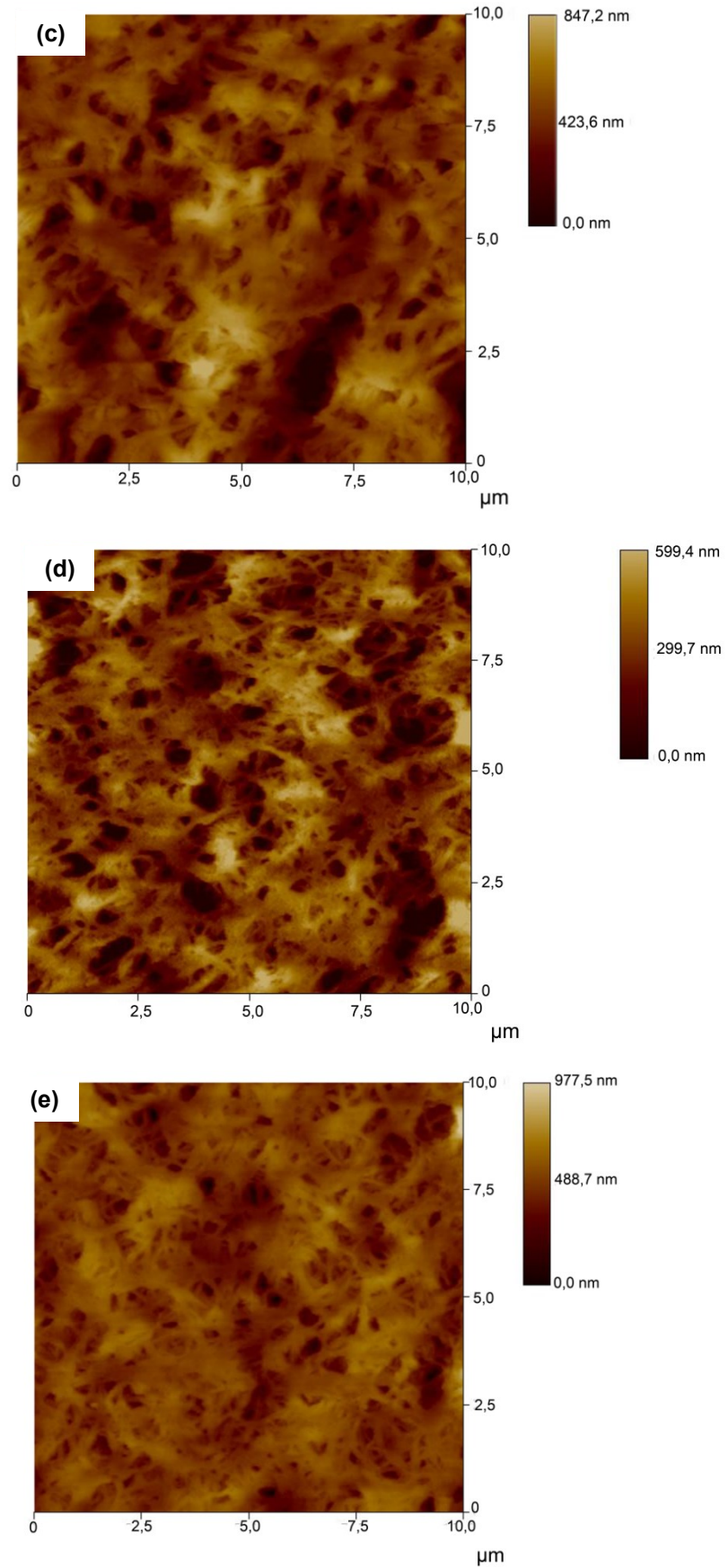


Figura 36 - Micrografias obtidas da superfície do (a) filme com AC; (b) AC-NC 1%; (c) AC-NC 2%; (d) AC-NC 4%; (e) AC-NC 6% por AFM.

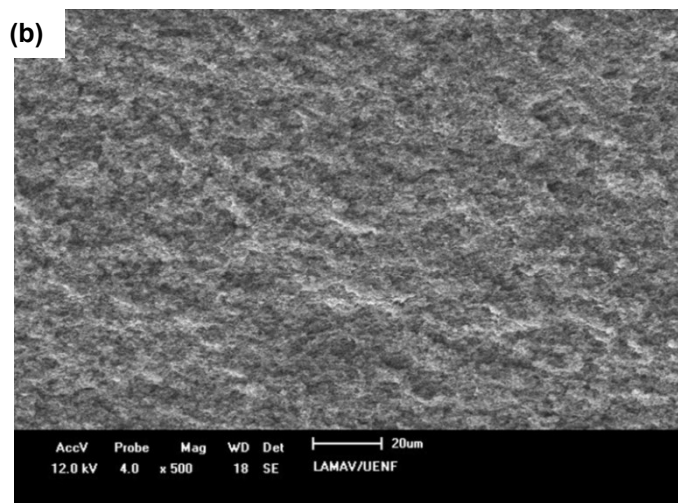
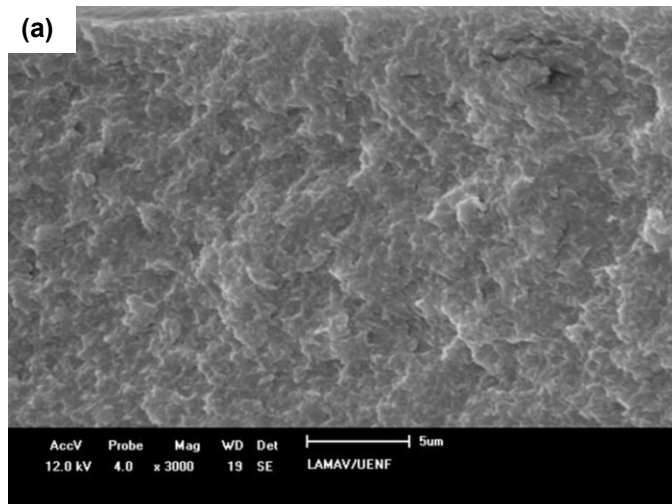
A imagem do filme de AC revela uma superfície com pequenas descontinuidades que podem ser resultantes do processo de evaporação do solvente.

A morfologia observa sugere que a nanocelulose possa estar encapsulada pela matriz devido à aparência de uma estrutura fibrilar, esses nanocristais de celulose atuaram como nucleantes no processo de cristalização do AC.

As micrografias revelam uma estrutura aparentemente porosa, essa porosidade pode ser resultado do caráter hidrofílico dos nanocristais de celulose e hidrofóbico da matriz polimérica.

#### 4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes dos nanocompósitos foram fraturados criogenicamente (nitrogênio líquido) e as micrografias da superfície fraturada foram analisadas por MEV.



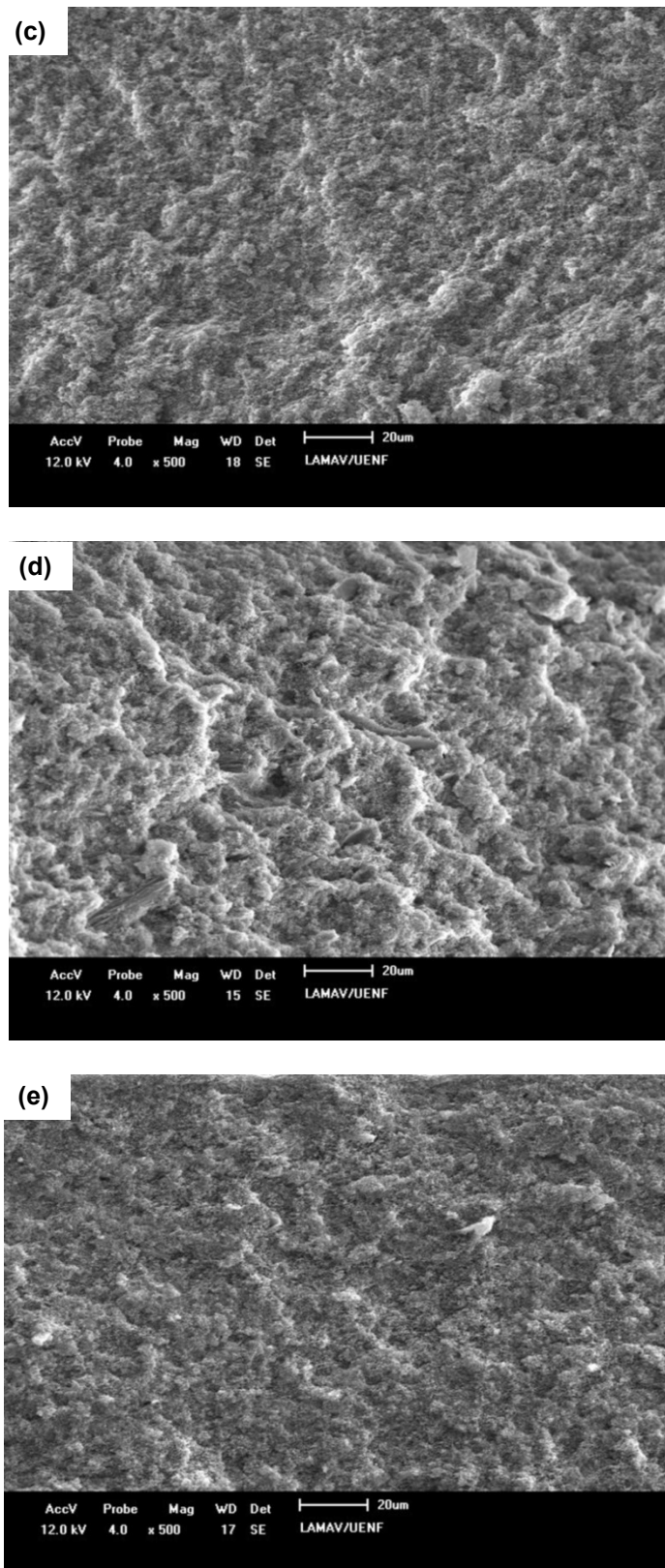


Figura 37 - Micrografias dos filmes de (a) AC puro; (b) AC-NC 1%; (c) AC-NC 2%; (d) AC-NC 4%; (e) AC-NC 6%.

A Figura 37 mostra as superfícies fraturadas de AC puro e seus nanocompósitos com 1, 2, 4 e 6% em peso de nanocelulose. Nota-se que a superfície transversal do polímero puro (Figura 37a) revela uma morfologia característica de um filme denso, como observado na Figura 36<sup>a</sup> obtida pelo AFM.

Analisando a morfologia da seção transversal dos nanocompósitos observa-se a existência de inúmeros microporos que tendem a aumentar com o incremento de nanocelulose. A morfologia observada na seção transversal dos filmes sugere que os nanocristais de celulose possam estar encapsulados pela matriz e o desequilíbrio hidrofílico/hidrofóbico, carga/matriz, possa ser resultado pela existência da morfologia observada.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O tratamento alcalino realizado com hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio apresentou bons resultados quanto a extração da fração não celulósica (lignina, hemicelulose e pectina). Foi observado pelas análises de espectroscopia de infravermelho a perda gradual de bandas características à fração não celulósica nos produtos de tratamento alcalino. Através de análises de microscopia de fluorescência foi observado a inexistência de efeito de fluorescência da lignina para o último tratamento alcalino.
- Observou-se após cada etapa de tratamento alcalino a redução do diâmetro das fibras e conseqüentemente desfibrilação dos feixes celulósicos. Através das análises termogravimétricas constatou-se a redução da temperatura de degradação das fibrilas de celulose obtidas no quarto tratamento alcalino, evento que pode ser atribuído à remoção de lignina.
- A hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 60% em peso por 2 horas em diferentes condições de temperatura, a 45°C e a temperatura ambiente (28-30°C) mostrou a existência de efeito da temperatura nos nanocristais de celulose isolados. A hidrólise realizada com aquecimento obteve cristais com dimensões menores e melhor capacidade de dispersão dos nanocristais, além de maior porcentagem de cristalinidade, o que pode ser atribuído a maior remoção de celulose amorfa durante a hidrólise.
- A formulação dos nanocompósitos foi realizada com a nanocelulose extraída do tratamento ácido com aquecimento dividido às dimensões dessas. Os filmes foram obtidos pela técnica de evaporação de solvente. Foi observado por DSC mudança no comportamento cristalino dos filmes com aparente deslocamento da temperatura de transição cristalina para maiores valores o que pode ser atribuído à mudanças nos domínios cristalinos da matriz de acetato de celulose. A mudança no comportamento cristalino dos nanocompósitos foi comprovada por análise de DRX, que mostrou que a incorporação de nanocelulose aumento da fração cristalina dos filmes. A ausência de compatibilidade entre polímero/nanocelulose pode ser constatada através das micrografias que mostrou uma morfologia porosa.

- Portanto a metodologia para extração de nanocelulose mostrou-se eficiente para obtenção de nanocelulose a partir do bagaço de cana, no entanto a adição deles na matriz de acetato de celulose modificou o comportamento cristalino do acetato de celulose. Expondo a necessidade de modificação superficial dos cristais de celulose para interagir com matrizes hidrofóbicas.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com o objetivo de ampliar o desenvolvimento de nanocompósitos sugere-se:

- utilização de agentes surfactantes ou tensoativos, a fim de melhorar a dispersão e adesão das nanofibrilas de celulose em polímeros hidrofóbicos.
- modificação química superficial dos nanocristais através de reações de enxertia de grupos hidrofóbicos com os grupos hidroxilo da superfície dos nanocristais.
- avaliar a influencia da adição de nanocelulose em matrizes poliméricas solúveis em água, com e sem a adição de qualquer modificante de superfície.
- modificar o polímero de forma que os cristais de celulose interajam com a matriz.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-NABY, A. S.; AL-GHAMDI, A. A. (2014) Poly(vinyl chloride) blend with biodegradable cellulose acetate in presence of N-(phenyl amino) maleimides. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 70, pp. 124–130.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. (2011) Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, ed. 4, pp. 1468–1475.

AREA, C. M.; FELISSIA, F. E.; VALLEJOS, M. E. (2009) Ethanol-water fractionation of sugar cane bagasse catalyzed with acids. *Cellulose chemistry and technology*, vol. 43, pp. 271–279.

AZEREDO, H. M. C.; MIRANDA, K. W. E.; RIBEIRO, H. L.; ROSA, M. F.; NASCIMENTO, D. M. (2012) Nanoreinforced Alginate-Acerola Puree Coatings on Acerola Fruits. *Journal of Food Engineering*, vol. 113, pp. 505–510.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. (2007) Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli(caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 26, ed. 1, pp. 43–47.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D.G. (2005) Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 1048–1054.

BENDAHOU, A.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. (2010) Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol. 46, ed. 4, pp. 609–620.

BENDAOU, A.; CHALAMET, Y. (2014) Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, vol. 108, pp. 75–82.

BENHAMOU, K.; KADDAMI, H.; MAGNIN, A.; DUFRESNE, A.; AHMAD, A. (2015) Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface. *Carbohydrate Polymers*, vol. 122, pp. 202–211.

BEROTI, A. R.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M. C. A. (2009) Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, pp. 20–24.



BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W.T. (2008) Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymers*, vol. 73, pp. 371–377.

BILBA, K.; ARSENA, M. A.; OUENSANGA, A. (2007) Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations. *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 58–68.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, vol. 24, pp. 221–274.

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

BORYSIK, S.; GRZĄBKA-ZASADZIŃSKA, A. (2016) Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, ed. 3, 9 pp.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. (2010) Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, vol. 32, ed. 3, pp. 627–633.

BRAS, J.; VIET, D.; BRUZZESE, C.; DUFRESNE, A. (2011) Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. *Carbohydrate Polymers*, vol. 84, ed. 11, pp. 211–215.

BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; HOLLINGSWORTH, L. O. (2012) Supra-molecular ecobionanocomposites based on polylactide and cellulosic nanowhiskers: synthesis and properties. *Biomacromolecules*, vol. 13, ed. 7, pp. 2013–2019.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. (1998) Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspect. *Journal of Biotechnology*, vol. 65, pp. 127–161.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. (2013) Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, ed. 1, pp. 154–169.

CAMARGO, L. A. de; PEREIRA, S. C.; FARINAS, C. S.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. (2014) Obtenção de nanowhiskers de celulose a partir dos resíduos da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ).

CANEVAROLO Jr, S. V. (2007) Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 448p.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. (2008) Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, pp. 3804–3810.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R. de A.; VALENTE, A. J. M. (2010) Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por 1H-RMN. *Polímeros*, vol. 20, ed. 2, pp. 85–91.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. de; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. (2010) Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, pp. 720–725.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. de; COSTA, L. M. M.; OLYVEIRA, G. M. de; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E. R.; THOMAS, S. (2011) Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, ed. 4, pp. 1790–1798.

COSTA, L. A. S.; ASSIS, D. de J.; GOMES, G. V. P.; SILVA, J. B. A. da; FONSÊCA, A. F.; DRUZIAN, J. I. (2015) Extraction and Characterization of Nanocellulose from Corn Stover. *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, ed. 1, pp. 287–294.

DONG, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G. (1998) Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, vol. 5, pp. 19–32.

DAUD, W. R. W.; Djuned, F. M. (2015) Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. *Carbohydrate Polymers*, vol. 132, pp. 252–260.

DUFRESNE, A. (2013) Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials today*, vol 16, ed. 6, pp. 220–227.

DUTTA, S.; De, S.; SAHA, B.; ALAM, M. I. (2012) Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis and Science Technology*, vol.2, pp. 2025–2036.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. (2001) Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in polymer science*, vol. 26, pp. 1605–1688.

EDGAR, K. J. (2007) Cellulose esters in drug delivery. *Cellulose*, vol. 14, pp. 49–64.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. (2008) The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, vol.9, pp. 57–65.

ESPINO, E.; CAKIR, M.; DOMENEK, S.; GUTIÉRREZ, A. D. R.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. *Industrial Crops and Products*, vol. 62, pp. 552–559.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. (2004) Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, vol. 27, ed. 5, pp. 798–806.

FARUK, O.; BLEDZKIA, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, vol. 37, ed. 11, pp. 1552–1592.

GARCIA, M. D. S.; LAGARON, J. M. (2010) On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose*, vol. 17, pp. 987–1004.

GARDNER, J. S.; WALKER, J. O.; LAMB, J. D. (2004) Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *Journal of Membranes Science*, vol. 229, pp. 97–93.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. (2009) Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crop and Products*, vol. 30, pp. 407–415.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. (2010) Cellulose Nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, vol. 110, ed. 6, pp. 3479–3500.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. (2008) Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, vol. 3, ed. 3, pp. 929–980.

HASSUANI, S. J. (2009) Desafios da gaseificação na geração de energia no setor sucroenergético. *Apresentação Bioenergia: Desafios e Oportunidades de Negócios*. Centro de Tecnologia Canavieira – CTC. São Paulo.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. (2006) Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*, vol. 40, ed. 17, pp. 1511–1575.

Instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE) disponível em < [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Levantamento\\_Sistematico\\_da\\_Producao\\_Agricola\\_\[mensal\]/Comentarios/lspa\\_201601comentarios.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Comentarios/lspa_201601comentarios.pdf) > Acesso em 07 de Fevereiro de 2016.

Industry Technical Association of Pulp and Paper (TAPPI) Proposed New TAPPI Standard: Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial - WI 3021. Disponível em < [http://publicaa.ansi.org/sites/apdl/Documents/Standards%20Activities/ANSI-NSP/ANSI-NSP%20089-2013\\_TAPPI\\_Update.pdf](http://publicaa.ansi.org/sites/apdl/Documents/Standards%20Activities/ANSI-NSP/ANSI-NSP%20089-2013_TAPPI_Update.pdf) > Acesso em 04 de Dezembro de 2015.

IOELOVICH, M. (2008) Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources*, vol. 3, ed. 4, pp. 1403–1418.

JAYAPRABHA, J. S., BRAHMAKUMAR, M., MANILAL, V. B. (2011) Banana pseudostem characterization and its fiber property evaluation on physical and bioextraction. *Journal of Natural Fiber*, vol. 8, pp. 149–160.

JOHN, M.J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. (2007) Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, ed. 2, pp. 352–363.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. (2008) Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, ed. 3, pp. 343–364.

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. (1996) Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, vol. 37, ed. 23, pp. 5139–5149.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (2011) Cellulose Fibers: Bio and Nano-Polymer Composites. *Green Chemistry and Technology*.

KAMEL, S. (2007) Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. *Express Polymer Letters*, vol. 1, ed. 9, pp. 546–575.

KAMIDE, K.; SAITO, M. (1985) Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92. *Polymer Journal*, vol. 17, n° 8, pp. 919–928.

KARGARZADEH, H.; SHELAMI, R. M.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A. (2015) Cellulose nanocrystal reinforced liquid natural rubber toughened unsaturated polyester: Effects of filler content and surface treatment on its morphological, thermal, mechanical, and viscoelastic properties. *Polymer*, vol. 71, pp. 51–59.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. (2012) Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 963–979.

KHALIL, H. P. S. A.; Davoudpour, Y.; Islam, M. N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. (2014) Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, vol. 99, ed. 2, pp. 649–665.

KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; TIEN, C. L.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. (2012) Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, ed. 4, pp. 1601–1608.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K. (2005) Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*, vol. 40, pp. 607–619.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. (2005) Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Polymer Science, Angew. Chem., Int.* vol. 44, ed. 22, pp. 3358–3393.

KRAUSKOPF, L. G. (2003) How about alternatives to phthalates plasticizers. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 9, pp. 159–171.

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

LAVORATTI, A.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. (2016) Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydrate Polymers*, vol. 136, pp. 955–963.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. (2009) Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, vol. 76, ed. 1, pp. 94–99.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. (2004) Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 25, pp. 771–787.

LIU, W.; MISRA, M.; ASKELAND, P.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K. (2005) 'Green' composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation. *Polymer*, vol. 46, pp. 2710–2721.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. (2005) Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. *Macromolecular Bioscience*, vol. 5, ed. 11, pp. 1101–1107.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. (2012) Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. *Ciência Rural*, vol.42, ed. 11, pp. 2085–2091.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. (2011) Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, ed. 3, pp. 1291–1299.

MANNAN, K. M.; TALUKDER, M. A. I. (1997) Characterization of raw, delignified and bleached jute fibres by study of absorption of moisture and some mechanical properties. *Polymer*, vol. 38, ed. 10, pp. 2493–2500.

MARCOS, M.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. (2014) Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 52, ed. 12, pp. 791–806.

MIAO, C.; HAMAD, W.Y. (2013) Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, vol 20, pp. 2221–2262.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal>> Acesso em 04 de Fevereiro de 2016

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>. > Acesso em 04 de Fevereiro de 2016

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (2005) *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC: Taylor & Francis group.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. (2011) Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 3941–3994.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; FILHO, M. de S. M. de S.; NASCIMENTO, L. D.; NASCIMENTO, D. M. do; CASSALES, A. R. (2013) Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, ed. 1, pp. 229–235.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. (2008) Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, vol. 15, pp. 149–159.

MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. (2010) Nanocompósito de polipropileno e argila organofílica: difração de raio-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros*, vol. 20, pp. 121–125.

MOUNIKA, M.; RAVINDRA, K. (2015) Characterization of Nanocomposites Reinforced with Cellulose Whiskers: A Review. *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, ed. 4–5, pp. 3610–3618.

MUSSATTO, S. I.; FERNANDES, M.; ROBERTO, I. C. (2007) Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, vol. 70, pp. 218–223.

NAIR, S. S.; YAN, N. (2015) Bark derived submicron-sized and nano-sized cellulose fibers: From industrial waste to high performance materials. *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 258–266.

NASCIMENTO, J. H. O. do; LUZ, R. F.; GALVÃO, F. M. F.; MELO, J. D. D.; OLIVEIRA, F. R.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; ZILLE, A. (2015) Extraction and Characterization of Cellulosic Nanowhisker Obtained from Discarded Cotton Fibers. *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, ed. 2, pp. 1–7.

NG, H. M.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; HUJ, D.; LOW, C. Y.; RAHMAT, A. R. (2015) Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, vol. 75, pp 176–200.

NOVO, L. P.; GURGEL, L. V. A.; MARABEZI, K.; CURVELO, A. A. S. (2011) Delignification of sugarcane bagasse using glycerol–water mixtures to produce pulps for saccharification. *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 10040–10046.

OJUMU, T. V.; Yu, J.; SOLOMON, B.O. (2004) Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. *African Journal of Biotechnology*. vol. 3, ed. 1, pp. 18–24.

OKE, I. (2010) Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. *Studies by Undergraduate Researchers at Guelph*, vol. 3, ed. 2, pp. 77–80.

OLIVEIRA, L.; CORDEIRO, N.; EVTUGUIN, D. V.; TORRES, I. C.; SILVESTRE, A. J. D. (2007) Chemical composition of different morphological parts from ‘Dwarf Cavendish’ banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. *Industrial Crops and Products*, vol. 26, pp. 163–172.

ORTEGA, S. (2007) O plástico que não polui. *Up Date Especial*, pp. 35. Disponível em < [http://www.biocycle.com.br/images/imprensa\\_revista\\_update.pdf](http://www.biocycle.com.br/images/imprensa_revista_update.pdf). Acesso em 04 de Fevereiro de 2016.

OTHMAN, S. H. (2014) Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, vol. 2, pp. 296–303.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T (2000) Biotechnological potential of agro-industrial residues I: Sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, vol. 74, ed. 1, pp. 69–80.



PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. (2010) Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, vol. 3, 10 pp.

PATRA, A.; BISOYI, D. K.; MANDA, P. K.; SINGH, A. K. (2013) Electrical and mechanical properties of the potassium permanganate treated short sisal fiber reinforced epoxy composite in correlation to the macromolecular structure of the reinforced fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, pp. 1011–1019.

PEI, A.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. (2010) Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, vol. 70, n° 5, pp. 815–821.

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R. C. (2012) Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances*, vol. 30, pp. 879–903.

PENG, J.; WALSH, P. J.; SABO, R. C.; TURNG, L. S.; CLEMONS, C. M. (2016) Water-assisted compounding of cellulose nanocrystals into polyamide 6 for use as a nucleating agent for microcellular foaming. *Polymer*, vol. 84, pp. 158–166

PEREIRA, A. L. S.; CORDEIRO, E. M. S.; NASCIMENTO, D. M. do; MORAIS, J. P. S.; SOUSA, M. de S. M.; ROSA, M. de F. (2010) Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação.

PÉREZ, J.; DORADO, J. M.; RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. (2005) Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International Microbiology*, vol. 5, pp. 53–63.

RAMBABU, N.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M; DALAI, A. K. (2016) Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. *Industrial Crops and Products*, vol. 83, pp. 746–754.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. (2016) Various pretreatments of lignocellulosics. *Bioresource Technology*, vol. 199, pp. 83–91.

REDDY, J. P.; RHIM, J. W. (2014) Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin. *Materials Letters*, vol. 129, pp. 20–23.

ROBLES, E.; URRUZOLA, I.; LABIDI, J.; SERRANO, L. (2015) Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Industrial Crops and Products*, vol. 71, pp. 44–53.

RODRIGUES, A. A.; PRIMAVESI, O.; ESTEVES, S. N. (1997) Efeito da qualidade de variedades de cana-de-açúcar sobre seu valor como alimento para bovinos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, vol. 32, pp. 1333–1338.

RODRÍGUEZ, F. J.; GALOTTO, M. J.; GUARDA, A.; BRUNA, J. E. (2012) Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *Journal of Food Engineering*, vol. 110, ed. 2, pp. 262–268.

ROMERO, R. B. LEITE, C. A. P. GONÇALVES, M. C. (2009) The effect of solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, vol. 50, pp. 161–170.

ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGASSEM, N. M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A. N.; DUFRESNE, A. (2008) Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 2489–2498.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAN, S. H. (2010) Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, pp. 83–92.

RULAND, W. (1961) X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Cryst*, vol. 14, pp. 1180–1185.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. (2005) Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, vol. 6, ed. 2, pp. 612–626.

SANTOS, A. M. dos (2006) Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. A. de (2009) Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 1, pp. 31–39.

SATYANARAYANA, K. G.; SUKUMARAN, K.; MUKHERJEE, P. S.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, S. G. K. (1990) Natural fibre-polymer composites. *Cement and Concrete Composites*, vol. 12, pp. 117–136.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. (2007) Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp. 1694–1709.

SHELLER, H.V.; ULVSKOV, P. (2010) Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*, vol. 621, pp. 263–289.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E. J.; CONRAD, C. M. (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, vol. 29, pp. 78 –794.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. (2010) Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, vol. 2, pp. 728–765.

SIQUEIRA, G.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. (2011) Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol–gel process to facilitate dispersion. *Composites Science and Technology*, vol. 71, ed. 16, pp. 1886–1892.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; FOLLAIN, N.; BELBEKHOUCHE, S.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. (2013) Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, ed. 2, pp. 711–717.

SIQUEIRA, G.; OKSMAN, K.; TADOKORO, S. K.; MATHEW, A.P. (2016) Re-dispersible carrot nanofibers with high mechanical properties and reinforcing capacity for use in composite materials. *Composites Science and Technology*, vol. 123, pp. 49–56

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. (2009) Nanocristais de celulose. *O papel*, vol. 70, ed. 07, pp. 34–52.

SONG, H.; N, Y.; KOKOT, S. (2013) A novel electrochemical biosensor based on the hemin-graphene nano-sheets and gold nano-particles hybrid film for the analysis of hydrogen peroxide. *Analytica Chimica Acta*, vol. 788, pp. 24–31.

SOUZA, D.; RODRÍGUEZ, R. J. S.; SILVA, M. G. da; CASTILLO, T. E.; DIAS, M. L. (2016) Compatibilization of cellulose acetate/poly(3-Hydroxybutyrate) blends by grafting copolymer. *Polymer Engineering & Science*.

SOUZA, S. F.; LEÃO, A. L.; CAI, J. H.; WU, C.; SAIN, M.; CHERIAN, B. M. (2010) Nanocellulose from curaua fibers and their nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 522, pp. 42–52.

TEIXEIRA, E. de M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. (2009) Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, pp. 422–431.

TEIXEIRA, E. de M.; OLIVEIRA, C. R. de; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. (2010) Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros*, vol. 20, ed. 4, pp. 264–268.

TEIXEIRA, E. de M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. (2011) Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations, *Industrial Crops and Products*, vol. 33, ed. 1, pp. 63–66.

THOMAS, M. G.; ABRAHAM, E.; JYOTISHKUMAR, P.; MARIA, H. J.; POTHEN, L. A.; THOMAS, S. (2015) Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 81, pp. 768–777.

TOMAZ, R. M. A. G.; BITTENCOURT, E.; SABINO, N. P.; KONDO, J. I. (1994) Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. *Bragantia*, vol. 53, ed. 1, pp. 121–126.

VALLEJOS, M. E.; FELISSIA, F. E.; KRUYENISKI, J.; AREA, C. M. (2015) Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. *Industrial Crops and Products*, vol. 67, pp. 1–6.

VERHOOGT, H.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. (1994) Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s. *Polymer*, vol. 35, ed. 24, pp. 5155–5169.

VERLINDEN, R. A. J.; HILL, D. J.; KENWARD, M. A.; WILLIAMS, C. D.; RADECKA, I. (2007) Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Microbiology*, vol. 102, pp. 1437–1449.

WIBOWO, A. C.; MISRA, M.; PARK, H. M.; DRZAL, L. T.; SCHALEK, R.; MOHANTY, A. K. (2006) Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, ed. 9, pp. 1428–1433.

YANG, Z. Y.; WANG, W. J.; SHAO, Z. Q.; ZHU, H. D.; LI, Y. H.; WANG, F. J. (2013) The transparency and mechanical properties of cellulose acetate nanocomposites using cellulose nanowhiskers as fillers. *Cellulose*, vol. 20, ed.1, pp. 159 – 168.

YUWAVECH, k.; WOOTTHIKANOKKHAN, J.; TANPICHAI, S. (2015) Effects of Two Different Cellulose Nanofiber Types on Properties of Poly(vinyl alcohol) Composite Films. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, 10 p.