

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Dissertação**



**Avaliação de Produção e Caracterização de Nanofibrilas de celulose**

**Débora Duarte Ribes**

Pelotas, 2017.

**Débora Duarte Ribes**

**Avaliação de Produção e Caracterização de Nanofibrilas de celulose**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Nano Estruturados).

Orientador: Rafael Beltrame

Co-Orientador (es): Dr. Darci Alberto Gatto

Dr. Washington Luiz Esteves

Pelotas, 2017.

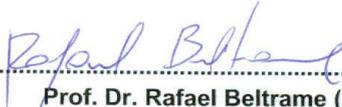
**Débora Duarte Ribes**

**Avaliação da Produção e Caracterização de Nanofibrilas de Celulose**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 22 de fevereiro de 2017

Banca examinadora:



Prof. Dr. Rafael Beltrame (Orientador)

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)



Prof. Dra. Patricia Soares Bilhalva dos Santos

Doutora em Engenharia de Materiais Renováveis pela Universidade do País Vascos (UPV)



Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Dedico aos meus amores,  
Edil, Maira Isabel, Diego  
e aos meus amigos.

## **Agradecimentos**

À Deus por ter me dado a vida e me dado a oportunidade de conviver com pessoas tão especiais como minha família e meus amigos;

Ao meu pai, Edil, que me deu toda a força e acreditou em mim para poder realizar mais esse sonho nosso;

À minha mãe, Maria Isabel, pelo carinho e cuidado de sempre;

Ao meu irmão e minha cunhada, Diego e Juliana, pelo carinho e por vibrarem sempre pelas minhas conquistas;

À Universidade Federal de Pelotas, em especial ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e ao Curso de Engenharia de Industrial Madeireira, pela oportunidade da realização deste trabalho;

À EMBRAPA – Florestas, pela oportunidade do estágio, onde sem esse não poderia realizar parte do trabalho e a à Unviersidade Federal de Rio Grande, pela utilização do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL).

Ao meu orientador, Rafael por ter acredito em meu trabalho;

Ao professor Darci Gatto, pela orientação, amizade e capacidade de passar seus ensinamentos;

Ao Dr. Washington Magalhaes, pela orientação e a sua importante colaboração científica na área a execução desse trabalho;

Aos meus amigos Veridiane, Alexandre, Ótávio (Tato), Tainise e Bruno, pela amizade e por acreditarem no meu trabalho, dando a oportunidade de eu poder realizá-lo na EMBRAPA – Florestas;

Aos meus grandes amigos de coração, que fizeram com que eu tenha coragem de seguir em frente, pois o incentivo de vocês sempre foi essencial, Vanessa, Ivonice, Melissa, Paula, Josiane, Arthur e Maria Clara, Maiara e Felipe e Roberta;

Àos colegas do grupos Ciência da Madeira, em especial para o Ezequiel e Aline que contribuíram na minha formação;

Muito Obrigada!

## Resumo

RIBES, Débora Duarte. **Avaliação de Produção e Caracterização de Nanofibrilas de celulose**. 2017. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O presente estudo tem por objetivo produzir nanofibrilas de celulose vegetal com polpa *kraft* marrom e branqueada por meio de um pré tratamento enzimático e posteriormente um mecânico, com o intuito de diminuição de gasto energético. Para isso, as amostras de polpas de celulose foram previamente desestruturadas através da saturação em água e desmembrada em um desfibrador mecânico, após foram armazenadas sob refrigeração a 5°C. Para o pré-tratamento enzimático utilizou-se a enzima comercial Cellic Ctec-2, em porcentagens que variou de 0,01 a 0,1% por meio de hidrólise controlada com pH neutro, temperatura ambiente durante uma hora, sendo que as amostras com quantidade de 0,01% sofreram uma hidrólise por diferentes períodos (1 e 2 horas). Após o tempo de hidrólise, a polpa foi passada em um moinho de discos, onde nesse havia um medidor de energia. As polpas sofreram passagens em ciclos pelo moinho, até o ponto de se transformarem em um gel viscoso. Para estacionar a ação enzimática o conteúdo foi aquecido à 85°C. Os géis foram armazenadas em resfriamento de 5°C. O processo foi caracterizado pelo gasto energético medido a cada amostra com e com suas testemunhas, além de ser medido o rendimento de cada gel produzido. As amostras foram caracterizadas pelas suas propriedades reológicas, quanto as propriedades termoquímicas (TGA e DTG, FTIR), aspectos cristalinos (DRX) e morfológicos (MEV e MET). De acordo com os resultados foi observado que o processo combinado, apresentou-se viável para a produção de nanofibrilas, pois este, diminui o gasto energético do processo e com a menor carga enzimática utilizada (0,01%) observou-se a produção de nanofibrilas com menores dimensões. A polpa marrom mesmo sem ter passado por processos de deslignificação mostrou-se promissora na produção das nanofibrilas de celulose vegetal.

**Palavra-chave:** gasto energético, processo combinado, polpa *kraft*, propriedades reológicas.

## Abstract

RIBES, Débora Duarte. **Production Evaluation and Characterization of Cellulose Nanofibrils**. 2017. 77 f. Dissertation (Master Degree in Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

The present study had as objective to produce vegetable cellulose nanofibrils with brown and bleached kraft pulp by of a pre-treatment enzymatic and later a mechanical, with the purpose of decreased the energy waste. For this, cellulose pulp samples were previously destructured by water saturation and dismembered in a mechanical shredder, after were stored under refrigeration at 5°C. For the enzymatic pretreatment, it was used the commercial enzyme Cellic Ctec-2, in percentages ranging from 0.01 to 0.1% in a controlled hydrolysis with neutral pH, at ambient temperature for 1 hour, being that the 0.01% amount samples underwent a 1 and 2 hours hydrolysis. After the expected time, the pulp was passed in a disk mill, where there was an energy meter. The pulps underwent several passes through the mill to the point of turning into a viscous gel. To partition the enzymatic action the contents were heated to 85°C. The gels were stored under 5°C. The process was characterized by the energy waste measured for each sample with different treatments and with its controls, besides being measured the yield of each gel produced. The samples were characterized by their rheological properties, how about the thermochemical properties (TGA and DTG, FTIR), crystalline (X-RAY) and morphological aspects (SEM and MET). According to the results, it was observed that the biotechnological process used was practicable for the nanofibrils production, because this, decreased the process energy waste and with the lowest enzymatic loading (0.01%) it was observed the nanofibrils production with smaller dimensions. The brown pulp without even having gone through delignification processes showed herself promising to the the nanofibrils of plant cellulose production.

Key-words: energetic waste; Combined process; Kraft pulp; rheological properties.

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura da microfibrilação celulósico.....	16
Figura 1.2 - Componente celulósico da fibra – Microfibrila.....	17
Figura 1.3. Célula individual da fibra vegetal.....	18
Figura 1.4. Esquema genérico dos componentes químicos da madeira.....	19
Figura 1.5. Estrutura molecular da celulose. ....	21
Figura 1.6. Estruturas comumente encontrada na hemicelulose.....	22
Figura 1.7. Representação da hemicelulose. ....	23
Figura 1.8. Álcoois precursores da lignina .....	23
Figura 1.9. Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de <i>Eucalyptus grandis</i> .....	24
Figura 1.10. Fluxograma de processo de produção kraft. ....	26
Figura 2.1. Microprocessador Super MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO.....	47
Figura 2.2. Leitor de energia Mult-K da Kron.....	49
Figura 2.3. Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento).....	52
Figura 2.4. Consumo de tempo em relação ao gasto de energia. Onde: PMT: gel marrom testemunha; PM: gel marrom; PBT: gel branco testemunha; PB: gel branco. .	54
Figura 3.1. Espectro do FTIR das amostras sem presenças de enzimas: PMT – Polpa Marrom; PBT – Polpa Branca.....	61
Figura 3.2. Espectro do infravermelho de nanofibrilas de celulose vegetal de polpa kraft marrom. ....	62
Figura 3.3 Espectro do infravermelho de nanofibrilas de celulose vegetal de polpa kraft branqueada. ....	62
Figura 3.4. Curvas termogravimétricas (A1) e (A2) para polpas kraft marrom e branca respectivamente. ....	65
Figura 3.5. Curvas de derivadas da termogravimétrica (B1) e (B2) para polpas kraft marrom e branca respectivamente.....	66
Figura 3.6. Difratoograma de RAIOS-X dos processos das pastas nanofibriladas. Onde: A se refere a pasta marrom e B a pasta branca.....	69
Figura 3.7. Nanofibrilas de celulose: M0,012 (0,01% 2 h); B0,012 (0,01% 2h). ....	70
Figura 3.8. Morfologia das amostras de nanofibrilas obtidas a partir de polpa kraft branca. ....	72

Figura 3.9. Morfologia das amostras de nanofibrilas obtidas a partir de polpa kraft marrom..... 73

## Lista de Tabela

Tabela 1.1. Celulose: termos, processos, origens e dimensões. ....	36
Tabela 2.1. Tratamento enzimático das nanofibrilas de celulose oriundas de pasta marron e branqueda. ....	47
Tabela 2.2. Média de rendimento dos géis de nanofibrilas .....	51
Tabela 2.3. Consumo energético, tempo de preparo e rendimento dos géis nanofibrilares referentes ao Tratamento Biotecnológico. ....	53
Tabela 3.1 Principais bandas que sofreram alterações com o processo biotecnológico com a presença de enzimas.....	63
Tabela 3.2. Media e análise estatística dos diâmetros das nanofibrilas .....	70

## Sumário

1. Aspectos Gerais .....	13
1.1. Introdução Geral .....	13
1.2 Objetivos .....	15
1.2.1 Geral.....	15
1.2.2 Objetivos Específicos.....	15
1.3 Revisão de Literatura .....	16
1.3.1 Madeira .....	16
1.3.2 Composição química de materiais lignocelulósico – fibras naturais .....	19
1.3.2.1 Celulose.....	20
1.3.2.2 Hemicelulose .....	21
1.3.2.3 Lignina.....	23
1.3.2.4 Extrativos.....	24
1.3.3 Processo de produção de polpa Kraft.....	25
1.3.3.1 Polpa Marrom .....	27
1.3.3.2 Polpa branqueada.....	27
1.3.4 Nanotecnologia .....	28
1.3.4.1 Terminologia para fibras de madeira - Nanotecnologia .....	28
1.3.4.2 Nanocelulose .....	29
1.3.4.2.1 Estrutura e propriedades – Nanocelulose.....	30
1.3.5 Métodos de Produção.....	31
1.3.5.1 Métodos Biológicos.....	32
1.3.5.2 Métodos Químicos .....	32
1.3.5.3 Métodos Mecânicos.....	33
1.3.5.4 Métodos Combinados.....	34
1.4 Referências bibliográficas .....	37
2. Produção de Suspensões Nanofibrilares de Celulose Vegetal por Meio de Processo Biotecnológico .....	44
2.1 Introdução .....	44
2.2 Material e Método .....	45
2.2.1 Matéria-prima .....	45
2.2.2 Preparo das fibras (polpa).....	45
2.2.3 Determinação da consistência .....	46
2.2.4 Produção de NFC (Processo biotecnológico).....	46
2.2.5 Rendimento de NFC .....	48
2.2.6 Propriedades Reológicas - Viscosidade .....	48

2.2.7 Gasto energético .....	48
2.2.8 Análise estatística.....	50
2.3 Resultado e Discussão .....	50
2.3.1 Rendimento de Nanofibrilas de celulose (NFC). .....	50
2.3.2 Propriedades Reológicas .....	51
2.3.3 –Consumo energético.....	53
2.4 Conclusão .....	55
2.5 Referências Bibliográficas .....	56
3 Caracterização de Nanofibrilas de Celulose Vegetal .....	58
3.1 Introdução .....	58
3.2 Material e Métodos .....	59
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	59
3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	59
3.2.3 Raios –X.....	60
3.2.4 Morfologia de nanofibrilas de celulose.....	60
3.3 Resultados e Discussão .....	61
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho.....	61
3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA; DTG) .....	64
3.3.3 Difração de Raios – X.....	67
3.3.4 Analise morfológica das nanofibrilas de celulose obtidas por método biotecnológico....	69
3.4 Conclusão .....	74
3.5. Referencias Bibliográficas.....	75
4. Conclusão Geral.....	77

## Capítulo I. Aspectos Gerais

### 1.1. Introdução Geral

O desenvolvimento de novos materiais e processos leva em conta diversos fatores como: necessidade, sustentabilidade e impactos econômicos, sobre o meio ambiente e a vida do ser humano, havendo sempre um balanço entre perdas e ganhos entre os fatores. Pesquisas recentes buscam otimizar os aspectos relacionados a produção, visando menor gasto de energia e melhorias nas propriedades de materiais. Entre estas, a obtenção de nanofibrilas de celulose em processos biotecnológicos no estudo da nanociência, vem se destacando, pois visa a diminuição de energia consumida em um processo mecânico, dispensando o uso de produtos químicos.

Os termos nanotecnologia e nanociência referem-se ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões menores que, ou de ordem de algumas dezenas de nms (Araki, 2007). A procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos consiste no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas são observadas nessa nova escala. (Tedesco, Simioni e Primo, 2007)

A alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: enquanto, por um lado, é em objetos com essas dimensões que os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, por outro, observa-se que quanto menor for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície, pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume (Quina, 2004).

Com o avanço da nanotecnologia, muitas áreas estão se utilizando destas oportunidades. O interesse pelo isolamento da celulose, nanocelulose, a qual alia as principais propriedades da fibra vegetal (celulose) ao uso de fibras na escala nanométrica, atribuindo características de transparência, condução elétrica, alta resistência à tração, podendo chegar a oito vezes mais do que o aço inoxidável, devido ao entrelaçamento das fibras (Yano, Nakahara, 2004; Hubbe et al., 2008)

Nanocelulose é um termo genérico para um conjunto de materiais à base de celulose em escala nanométrica, no qual estão incluídas as nanofibrilas de celulose, que

se caracterizam por seu perfil longo e flexível, formada por regiões alternadas de cadeias de celulose amorfas e cristalinas e os nanocristais de celulose, que caracterizam-se pela elevada cristalinidade em relação às nanofibrilas e pelo formato de agulhas (whiskers) (Klemm *et. al.*, 2011; Eichhorn *et. al.*, 2010).

Os processos de obtenção típicos da nanocelulose podem ser classificados em *top-down*, nos quais as nanoestruturas são alcançadas, por processos mecânicos, resultando nanofibrilas, ou por meio de hidrólise ácida, para produção de nanocristais de celulose (Nakagaito *et al.*, 2009). Em geral, as fontes dos processos *top-down* incluem madeira e fibras naturais, polpa de celulose, plantas e resíduos florestais. Outra fonte de produção é a biossíntese bacteriana, processo classificado como *bottom-up*, em que as nanoestruturas são organizadas pela ação de bactérias em meios contendo açúcares e álcoois, resultando nas celuloses bacterianas. Estas são de elevada pureza e cristalinidade, com destaque para a alta resistência mecânica, durabilidade e biocompatibilidade (Frone *et al.*, 2011; González *et al.*, 2014).

Os dois processos mencionados possuem problemas ligados principalmente à escala de produção, com poucas iniciativas em escala piloto, altos custos energéticos e baixa capacitação tecnológica (Spence, 2011). Existem empresas na área de produção de nanocelulose, ainda em escala piloto, no Canadá, Finlândia e EUA que apostam em estimativas para a produção de 780 toneladas no ano de 2017. Por mais que há potencial de crescimento neste mercado, ainda há necessidade de otimizar o processo para que se torne viável tecnicamente e ambientalmente. Sendo assim estudos têm sido conduzidos propondo utilizar pré-tratamentos químicos ou enzimáticos de fontes de celulose vegetal, os quais visam a redução de custos energéticos, melhorias nas propriedades e ampliação da gama de utilização deste material.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Geral

O presente estudo tem por objetivo produzir uma gel nanofibrilar de celulose vegetal por meio de um processo biotecnológico, utilizando uma enzima comercial no pré-tratamento, bem como caracterizá-las quanto às suas propriedades.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir uma suspensão estável de celulose nanofibrilada (gel) por um processo biotecnológico a partir de polpa *kraft* marrom e branqueada;
- Avaliar o gasto energético do processo;
- Estudar o comportamento reológico dos géis produzidos;
- Avaliar as propriedades termogravimétricas e químicas das suspensões de nanofibrilas;
- Determinar as dimensões dos diâmetros das nanofibrilas por meio de microscopia eletrônica.

Para alcançar tais objetivos, o estudo foi dividido em capítulos:

- Produção de suspeções nanofibrilares de celulose vegetal por meio de processo biotecnológico. (Capítulo II);
- Caracterização das propriedades de gel de nanofibrilas de celulose – polpa marrom e polpa branca - obtidas por processo biotecnológico (Capítulo III)

### 1.3 Revisão de Literatura

#### 1.3.1 Madeira

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é o mais conhecido e utilizado, tendo no lenho de uma árvore grande quantidade de substâncias que são utilizadas como matérias primas em quase todos os campos da tecnologia (Klock. V et. al., 2005).

A madeira é considerada um material extremamente complexo, poroso e com características diferentes nos seus três sentidos de crescimento. Os constituintes mais importantes na madeira são celulose, as hemiceluloses, a lignina e os extrativos, onde a celulose é o constituinte mais abundante (Pérez; Mazeau, 2005). Nos materiais lignocelulósicos os açúcares são encontrados na forma de polímeros (celulose e hemicelulose), sendo que esses se encontram associados entre si e com uma molécula aromática complexa, recobrimo-os a qual é denominada de lignina (Fengel e Wegener, 1989).

Este conjunto é chamado de parede celular vegetal ou microfibrila celulósica, sendo uma estrutura difícil de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis (Canilha *et al.*, 2010), como mostra a Figura 1.1.

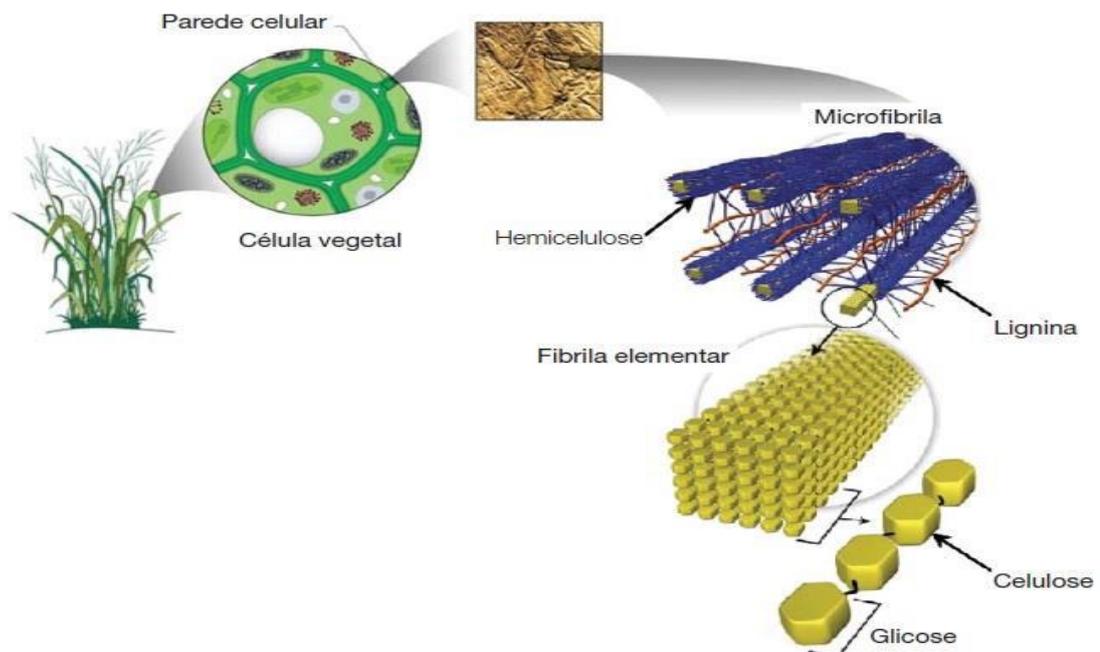


Figura 0.1 - Estrutura da microfibrilação celulósica.

Fonte: Adaptada CANILHA *et al.*, 2010.

De acordo com o químico francês Anselme Payen as fibras naturais também são denominadas fibras lignocelulósicas devido ao principal componente químico ser a celulose, juntamente com a hemicelulose e a lignina, sendo esse conjunto responsável pelas propriedades físicas e mecânicas desses materiais (Belgacem, 2013).

As fibras são formadas por uma diversidade de células individuais compostas por microfibrilas organizadas em camadas, onde as mesmas diferem-se em espessuras e ângulos de orientação. As microfibrilas são basicamente compostas pela sua maioria de celulose, polímero vegetal de cadeia longa incorporados em uma matriz de hemicelulose e lignina, parte amorfa da fibra (Junior, 2000).

As microfibrilas são fios de celulose, onde sua principal funcionalidade é as propriedades químicas, físicas e mecânicas das fibras (Hon 1991). A sua espessura pode variar de um empacotamento que vai de 30 cadeias de celulose, conhecidas como fibrilas elementares, até mais de 1000 cadeias de celulose altamente orientadas. Essas microfibrilas são consideradas o menor agregado de cadeias de celulose, uma vez que são formadas por arranjos de cristais de celulose separados por domínios de celulose paracristalina (parte amorfa), construindo o componente celulósico das plantas (Zhao, 2007). A Figura 1.2 mostra um esquema representativo do componente celulósico da fibra.

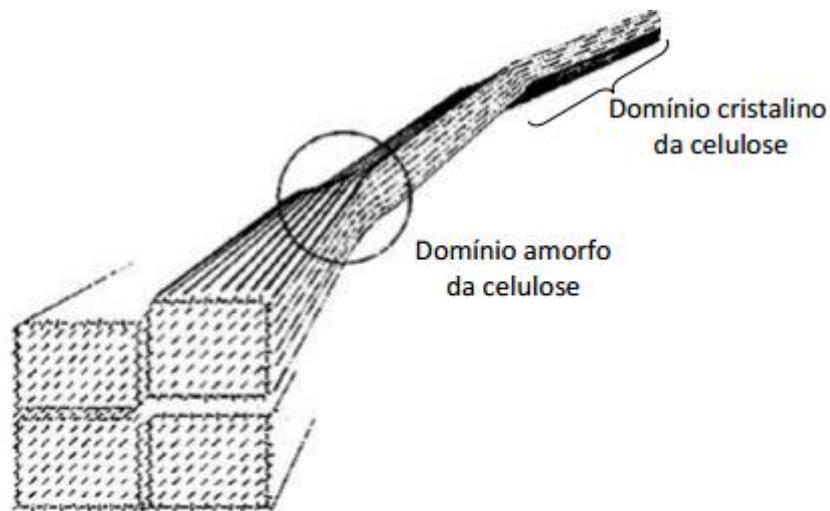


Figura 0.2 - Componente celulósico da fibra – Microfibrila

Fonte: *Youssef, 2010.*

As células das fibras são compostas por quatro camadas de microfibrilas, as mais externas de estrutura reticulada e as internas em forma de espiral. No interior da célula

há uma cavidade central de seção elíptica denominada lúmen como mostra a Figura 1.3. A região central da fibra também pode apresentar uma cavidade chamada lacuna que, juntamente com os lumens, é responsável pela grande incidência de poros permeáveis nas fibras, o que causa elevada absorção de água. (Junior, 2000)

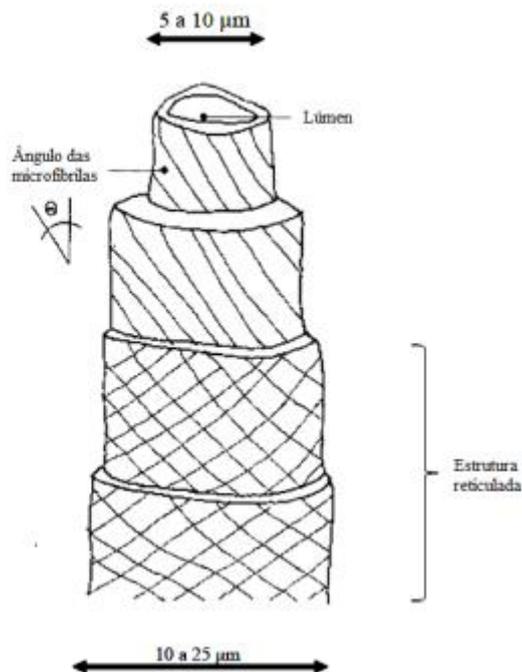


Figura 0.3. Célula individual da fibra vegetal

Fonte: adaptado de Júnior (2000)

As fibras naturais são, em geral, adequadas para o uso como reforço de compósitos de matrizes poliméricas devido às suas características de resistência e rigidez relativamente elevadas, biodegradabilidade e baixas densidade e abrasividade. Esses materiais apresentam vantagens como flexibilidade durante o processamento, baixo custo, matéria prima renovável e grande disponibilidade. Além disso, compósitos reforçados com fibras naturais têm propriedades comparáveis aos reforçados com fibras convencionais (Bastos, 2010).

No entanto, o uso destes materiais possui algumas limitações. Como todos os produtos naturais, as fibras apresentam grande variabilidade das suas características, o que pode ser explicado pelas diferenças na sua estrutura e composição química, pois estas sofrem bastante influência do meio ambiente durante o crescimento do vegetal (Youssef, 2010).

### 1.3.2 Composição química de materiais lignocelulósicos – fibras naturais.

Genericamente, podem considerar-se dois grandes grupos de componentes químicos entre as fibras naturais: os componentes estruturais e os componentes não estruturais ou extrativos (Pereira *et al.*, 2000).

O primeiro grupo engloba as substâncias macromoleculares que constituem a parede celular de todas as fibras naturais e cuja remoção da parede celular implica a utilização de processos químicos ou mecânicos com elevada quantidade de energia que alteram fundamentalmente as propriedades das células, Pettersen (1984). Tais macromoléculas são: a celulose, as hemiceluloses e a lignina.

Do segundo grupo, os dos componentes não estruturais, fazem parte as substâncias de massa molecular pequena como os extrativos e substâncias minerais, vulgarmente designadas por cinzas, e que se encontram no lúmen das células e nos espaços vazios existentes na estrutura da madeira, podendo ser removidos pela utilização de solventes de polaridade adequada (Figura 1.4) (Farias, 2012).

Este grupo de componentes não estruturais é mais específico de cada espécie no que diz respeito ao tipo e à quantidade dos compostos que abrange.

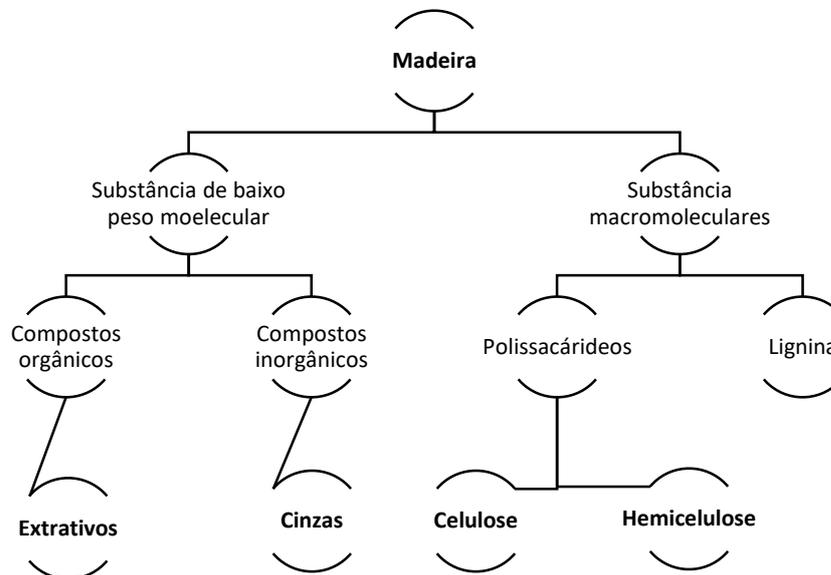


Figura 0.4. Esquema genérico dos componentes químicos da madeira

Fonte: adaptado de Fengel e Wegener 2003.

### 1.3.2.1 Celulose

A celulose é o polímero orgânico mais abundante do planeta e o maior componente da biomassa vegetal, pode ser encontrada na forma pura, como no algodão, mas é comumente encontrada associada à hemicelulose e lignina na parede celular (Klock et al., 2005).

Possui uma estrutura relativamente simples, sendo formada de monômeros de D-glicose unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 (Belgacem; Gandini, 2008). A estrutura da celulose é formada através de ligações de hidrogênio entre grupos OH, podendo ocorrer na mesma molécula (ligações intramoleculares), sendo responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias, ou entre moléculas adjacentes (ligações intermoleculares), que são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular.

Como resultado da estrutura supramolecular a celulose apresenta regiões altamente ordenadas, regiões cristalinas, intermediadas por regiões menos ordenadas, regiões amorfas. Devido a isso as regiões amorfas são mais acessíveis ao ataque de reagentes, enzimas ou até mesmo a absorção da água (Kadla; Gilbert, 2000) o que leva a muitas pesquisas sobre a utilização de amostras amorfas buscando compreender o comportamento térmico, químico e até mesmo mecânico da região cristalina (Ciolacu et al., 2006; Zugenmaier, 2008).

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade (IC) da celulose (D'almeida, 1981), o que em conjunto com a orientação dos domínios cristalino e amorfo nas fibras afetam as propriedades mecânicas das fibras de celulose (Hu, Hsieh, 2001).

A produção atual de celulose no mundo está estimada em um valor superior a  $10^{12}$  toneladas sendo esta uma fonte praticamente inesgotável de matéria prima para o desenvolvimento de materiais ecológicos (Frenchet. al., 2004). Na Figura 1.5, é apresentada a unidade da celulose.

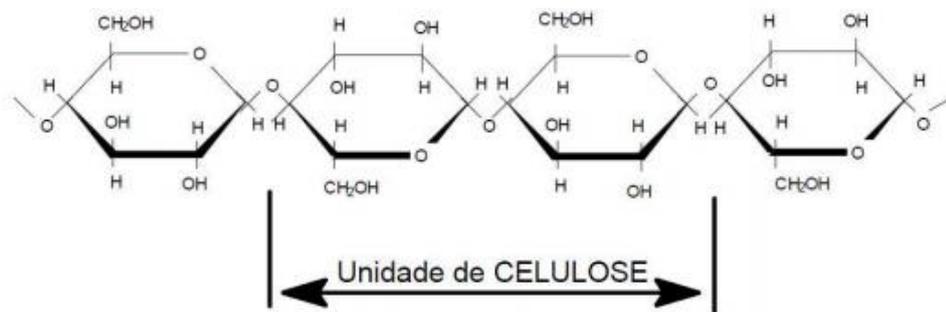


Figura 0.5. Estrutura molecular da celulose.

Fonte: **CARVALHO et al., 2005**

A massa molar da celulose é representada na forma de seu grau de polimerização (GP), que representa a quantidade de meros em uma cadeia. Como os tamanhos das cadeias celulósicas variam muito, este valor é referente a uma média. A massa molecular, assim como as suas propriedades variam, então, de acordo com a origem da amostra. As moléculas de celulose se agregam como microfibrilas, que contém regiões predominantemente cristalinas (ordenadas) além de regiões amorfas (desordenadas). (Ma, 2007).

As seis proporções dessas regiões dependem do tipo de fibra, as microfibrilas formam fibrilas e estas, por sua vez, compõem as fibras de celulose. Como consequência dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel à maioria dos solventes. (Klock et al., 2005).

Essas moléculas têm uma forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, por conta, principalmente, das hidroxilas presentes no composto. As ligações de hidrogênio e as forças de van der Waals entre os diversos planos são responsáveis por agregar as microfibrilas e as fibrilas, permitindo que se forme uma estrutura compacta e ordenada que constitui a estrutura cristalina da celulose. Contudo, as ligações de hidrogênio não ocorrem somente com as hidroxilas da cadeia celulósica, mas também com as advindas da água. A celulose possui, portanto, grande afinidade com a água, apesar de ser insolúvel a mesma (FENGEL, WEGENER, 2003; RAMOS, 2003).

### 1.3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é formada por heteropolissacarídeos de baixo grau de polimerização que apresentam ao menos dois tipos de carboidratos como monômeros,

tais como D-xilose, L-arabinose, D-galactose, entre outros. A hemicelulose é amorfa e atua como plastificante, permeando as microfibrilas de celulose e conferindo elasticidade à fibra. Na Figura 1.6 encontram-se as unidades sacarídicas mais comumente encontradas na hemicelulose (D'almeida 1988).

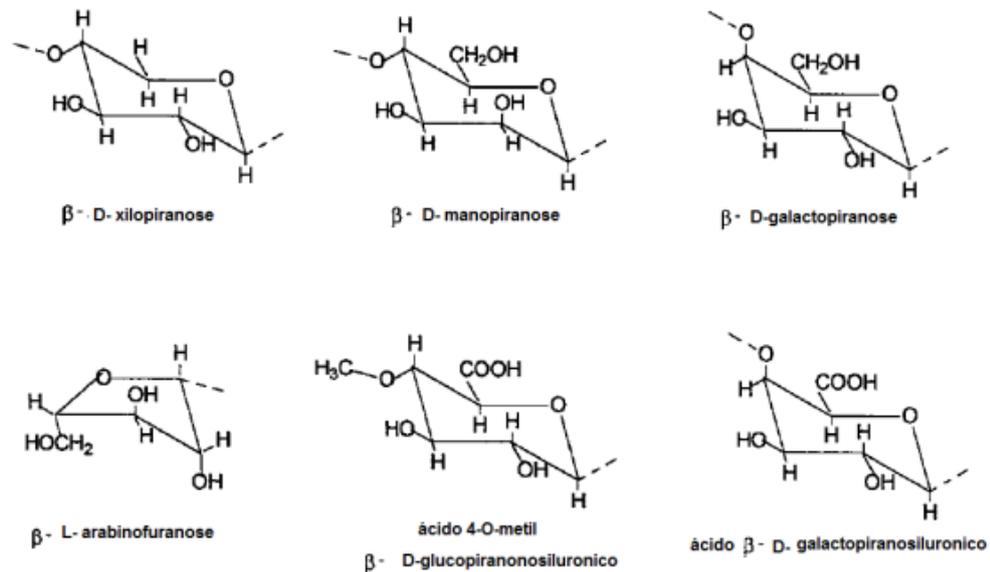


Figura 0.6. Estruturas comumente encontrada na hemicelulose.

Fonte: adaptada de Hon et. al., (1991).

Os componentes majoritários nas hemiceluloses das dicotiledôneas são as xilanas, sendo cerca de 20% em massa de material seco (Singh, Madlala, Prior, 2003). Já em monocotiledôneas, essas constituem apenas 2% (Pérez, Mazeau, 2005). Normalmente as xilanas se apresentam como polissacarídeos heterogêneos pertencentes à cadeia principal por unidades de anidro-D-cilopiranoses unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1,4), podendo apresentar substituintes O-acetil e  $\alpha$ -L-arabinofuranosil, além de resíduos dos ácidos  $\alpha$ -D-glucopiranosilurônico e  $\alpha$ -D-4-O-metilglucopiranosilurônico (Sunna, Antranikian, 1997). Nas angiospermas, uma a cada dez unidades de D-anidroxilopiranosose é substituída nos carbonos 2 e 3, podendo haver migração entre estas duas posições e funcionalização dupla de algumas unidades (Coughlan, Hazlewood, 1993).

A fração hemicelulósica que compõe a biomassa é susceptível à quebra, sendo assim obtendo açúcares fermentescíveis. A sua estrutura é apresentada na Figura 1.7, a qual, pode ser observada, as moléculas de xilose como monômeros na cadeia (Batista, 2012).

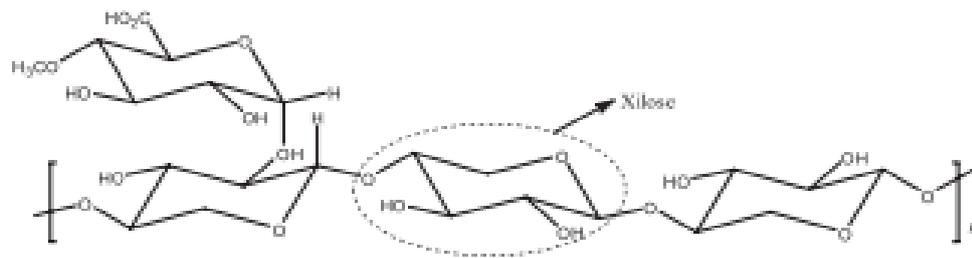


Figura 0.7. Representação da hemicelulose.

Fonte: Adaptado Santoset *al.*, (2012).

### 1.3.2.3 Lignina

Após a celulose, a macromolécula mais abundante na natureza é a lignina, onde pode chegar a representar 20-30% da biomassa lignocelulósica produzida no planeta. É um polímero amorfo, não homogêneo altamente hidrofóbico e complexo com vários graus de metoxilação (Fengel, Wegener, 2003).

Sua composição varia de acordo com a matriz lignocelulósica. Tal composto atua como barreira física ao processo de hidrólise enzimática, podendo se ligar às enzimas tornando-as inativadas (Santoset *al.*, 2012). A estrutura precursora da lignina está representada na Figura 1.8.

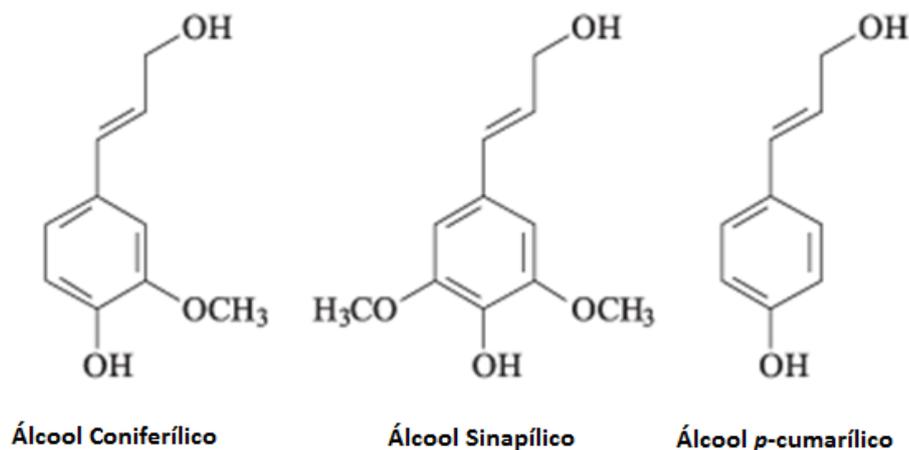


Figura 0.8. Álcoois precursores da lignina

Fonte: Adaptado fengel, wegner (2003).

Ao contrário da celulose e das hemiceluloses, a distribuição das unidades monoméricas da lignina ao longo das cadeias não é ordenada e estas se encontram

entrelaçadas por ligações carbono-carbono de diferentes tipos: entre cadeias alifáticas ( $\beta$ - $\beta'$ ,  $\alpha$ - $\alpha'$ ,  $\alpha$ - $\beta'$ ), entre cadeias alifáticas e anéis aromáticos ( $\beta$ -5',  $\beta$ -1',  $\alpha$ -1',  $\beta$ -6') e entre carbonos aromáticos (5-5'), além de ligações etéreas envolvendo cadeias alifáticas e anéis aromáticos ( $\beta$ -O-4',  $\alpha$ -O-4') (Higuchi, 1981). Em geral, as ligações predominantes na estrutura da lignina são dos tipos  $\beta$ -O-4 (mais que 50%) e  $\beta$ -1 (Lee, 2009).

A primeira representa 2/3 ou mais das ligações da lignina (Piló-veloso et al., 1993), como mostrado na Figura 1.9.

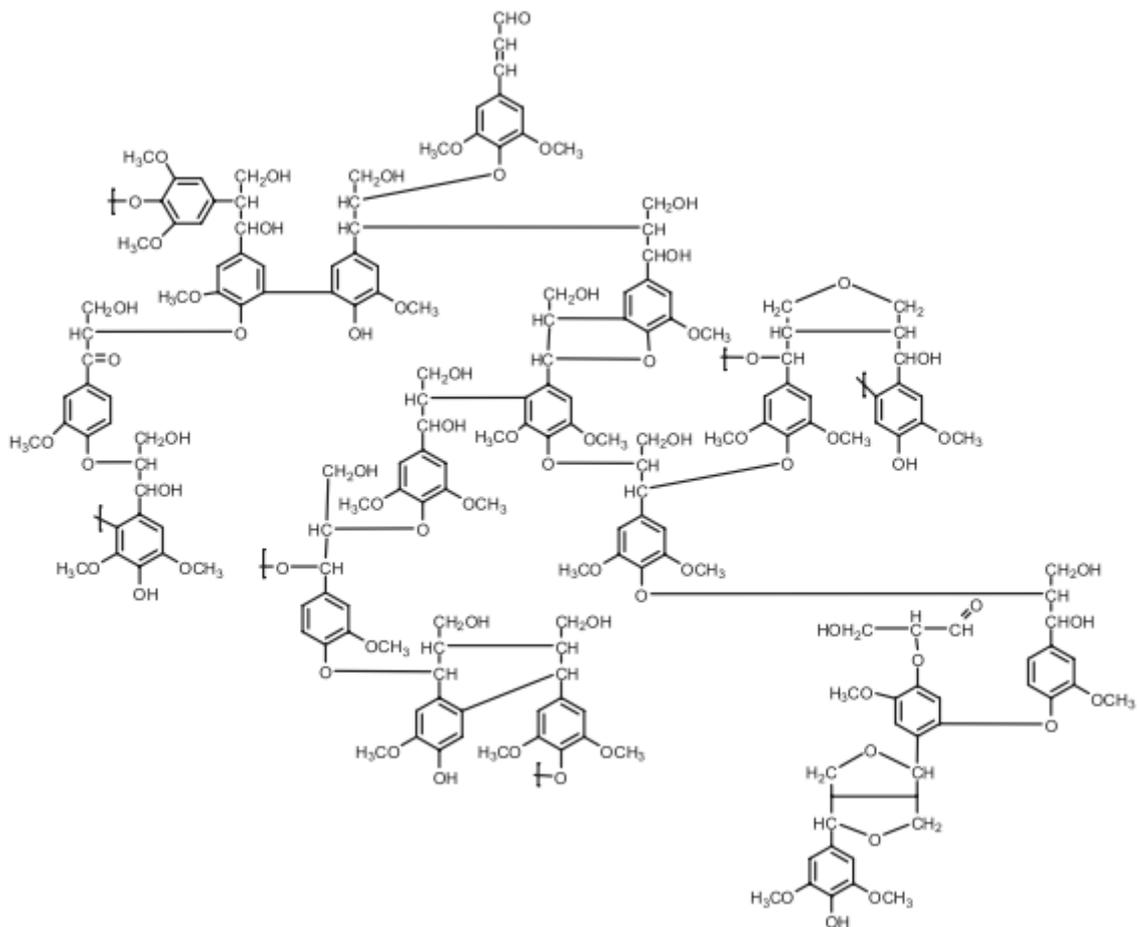


Figura 0.9. Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de *Eucalyptus grandis*

Fonte: Adaptada do Piló-veloso et. al., (1993).

#### 1.3.2.4 Extrativos

O termo “extrativos” é utilizado para designar os componentes hidrofóbicos (lipofílicos) que são extraídos da madeira com solventes neutros. Em outras situações, é mais abrangente e também engloba as substâncias solúveis em água (hidrofílicas), expandindo a classificação a todos os componentes da madeira à exceção de celulose,

hemiceluloses e lignina (Holmbom, 1999). Porém, normalmente, a madeira contém pequenas concentrações de extrativos solúveis em água (Sjöström, 1993)

Os extrativos caracterizam a planta no cheiro, cor, sabor, em suas propriedades abrasivas e a sua resistência natural ao apodrecimento (D'almeida, 1988). As madeiras de folhosas possuem 3 a 10% de extrativos de baixa massa molar, já em coníferas esse valor passa a ser de 5 a 8%. Em geral, os seguintes compostos podem ser encontrados em resinas de madeiras: terpenos, ligninas, estilbenos, flavonoides e outros aromáticos. Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem também estar presentes, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteróides e hidrocarbonetos de massa molar relativamente elevada.

Além dos compostos mencionados, encontram--se taninos hidrolisados (ésteres de ácido gálico e seus dímeros) e condensados e também compostos pertencentes aos grupos dos flavanoides, que são derivados da flavona (2 – fenilbenzenopirona). Pode-se encontrar, entre outros, aminoácidos, açúcares solúveis e alcaloides (Pizzi, 2008)

### **1.3.3 Processo de produção de polpa *Kraft***

O processo *Kraft* é um processo alcalino responsável pela maior parte da polpa fabricada (Shereve e Brink Jr., 1997). A produção de celulose pelo método *Kraft* é dominante no Brasil e no mundo em geral pelo fato de gerar poucos resíduos, além do licor negro, principal subproduto do processo, pode ser totalmente reaproveitado, o que torna este processo ecologicamente correto (Foelkel 2009).

É um processo químico que visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, com rendimento entre 50 a 60%. Empregada para a produção de papéis cuja resistência é o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento e etc. (Piotto, 2011).

O processo de produção de celulose pelo método *Kraft* pode ser dividido em diversos estágios, conforme está representado na Figura 1.10.

No processo digestor é levado a temperatura e pressão relativamente altas. Os cavacos de madeira são “cozidos” no digestor sob essas condições para serem transformados em polpa. (Folkel, 2007).

As reações que ocorrem no processo *Kraft* de polpação são complexas e não totalmente entendidas. Essencialmente, a lignina incrustada nos cavacos de madeira é

quimicamente quebrada em fragmentos pelos íons hidroxil (OH) e hidrosulfitos (SH-) presentes no licor de polpação (Folkel, 2010).

Os fragmentos da lignina são dissolvidos como íons fenolato ou carboxilato. Carboidratos, primariamente as polioses e de celulose, são também quimicamente atacadas e dissolvidas em alguma extensão. Durante um cozimento típico de polpa branqueável aproximadamente 80% da lignina, 50% das polioses e 10% da celulose é dissolvida. (Folkel, 2007)

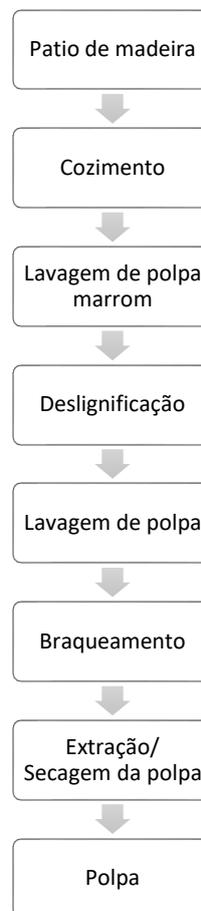


Figura 0.10. Fluxograma de processo de produção kraft.

Fonte: autor.

Tipicamente os cozimentos *kraft* são completados a um conteúdo de lignina residual de 4 a 5% para coníferas e cerca de 3% para folhosas, bem dentro da fase de deslignificação do grosso do conteúdo inicial de lignina. Se os cozimentos forem deixados por mais tempo a deslignificação residual ocorrerá a uma taxa bem menor. Sobrepondo-se às reações da lignina estão as reações com as polioses e celulose (Bertooli. Plegrini, 2002)

### 1.3.3.1 Polpa Marrom

Os cavacos de madeira cozidos ou a polpa no meio aquoso após a digestão é dada a definição de polpa marrom, que, geralmente, consistui de duas fases: a polpa e o licor (Balciogu, 2007).

O cozimento é mantido a temperatura máxima (usualmente em torno de 170°) por cerca de 1 - 2 horas para completar as reações de cozimento. Após o cozimento, o conteúdo é descarregado sob pressão em tanques, onde os cavacos amolecidos são desintegrados em fibras, os vapores resultantes são condensados em trocadores de calor onde água é aquecida para lavagem da polpa (Gustavsson, Al-Djani, 2000).

A polpa cozida é separada do licor residual num processo cuidadoso e controlado conhecido por lavagem do estoque marrom. O método mais comum emprega uma série de tambores lavadores a vácuo no sistema contracorrente, para permitir uma retirada do licor com o mínimo de diluição. Alguns digestores contínuos incorporam uma etapa de lavagem por difusão em conjunto com a extração do licor gasto e esfriamento da polpa. Segundo a lavagem a polpa é peneirada e limpa, Petersson *et. al.*, 2007, Shackford *et. al.*, 2000).

### 1.3.3.2 Polpa branqueada

O branqueamento de polpa celulósica consiste da degradação e solubilização de componentes coloridos nela presentes por meio da ação de agentes químicos oxidantes, como oxigênio, cloro, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. O objetivo é obter polpa alvejada, de qualidade superior, com rendimento máximo (Colodet 2001).

A demanda de produtos químicos de branqueamento, o rendimento de branqueamento, o consumo de água, a carga e a tratabilidade de efluentes, o teor de organodorados, a estabilidade da alvura, a refinabilidade e a resistência da celulose, são fatores que decidem a tecnologia de branqueamento (Shackford *et. al.*, 2000).

A própria escolha das condições de operação para cada estágio de branqueamento permite encontrar a alvura desejada, com menos custos e reagentes químicos. A escolha das condições pode também influenciar o rendimento e causar implicações na qualidade da polpa e carga ambiental (Teleman *et. al.*, 1996).

Após o processo de polpação, a polpa marrom sofre uma lavagem, e depois é branqueada em processos que utilizam oxigênio, peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro. (Polowski, 2009; Ruschel, 2012).

#### 1.3.4 Nanotecnologia

O estudo e a aplicação da nanotecnologia tornan-se uma realidade que cresce ferozmente. Esse tópico foi mencionado pela primeira vez em 1959 pelo seu precursor Richard P. Feynman; em 1974 o professor Norio Taguchi referiu-se pela primeira vez o termo 'Nanotecnologia' e, mais tarde e 1981, foi apresentado uma definição mais precisa do que é a nanotecnologia por Drexler (Ramakrishana *et. al.*, 2005; Figueiredo, 2006).

A nanotecnologia consiste em produzir estruturas atômicas estáveis, com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nms, possíveis de serem manipuladas a fim de darem origem a melhores materiais com melhores performances (Pacheco-Togal, Jalali, 2011).

Desde então, tem-se estudado e trabalhado para o seu desenvolvimento e, nos últimos 15 anos, o número de publicações sobre essa temática aumentou bruscamente. Comparativamente com os materiais de escala maiores, os materiais de escala nanométrica conferem melhores propriedades, tanto na qualidade como na eficiência, e por isso prometem revolucionar a indústria (Ferreira e Rangel, 2009).

É das tecnologias emergentes, a mais multidisciplinar, já aplicada em inúmeras áreas, tais como matérias de embalagem, indústrias farmacêuticas, cosmética, tintas, eletrônica, médica materiais plásticos entre muitas outras (Besbes, Vilar, Boufi, 2011; Chahan, Chakrabarti, 2012).

##### 1.3.4.1 Terminologia para fibras de madeira - Nanotecnologia

Ao longo dos anos têm sido usados diferentes termos que descrevem diferentes escalas da celulose como MFC *microfibrilated cellulose* ou microfibras e NFC *nanofibrillated cellulose* ou nanofibras. Na literatura esses termos acabam por ser um pouco confundidos visto que ambos possuem uma dimensão inferior a 100 nms, condição para ser considerado material nanométrico (Valadares, Chaves e Alves, 2005; Lêdo, 2006; Ferreira e Rangel, 2009).

De forma a esclarecer essa terminologia, Sehaqui *et. al.*, (2011) refere que MFC serve para descrever as fibras com diâmetro compreendido entre 20 e 100 nms,

enquanto NFC são as fibras de celulose com diâmetro compreendido entre 5 e 20 nms e comprimento variável entre 2 e 10 micrômetros.

O termo nanofibras é utilizado para referir fibras com as duas dimensões inferiores a 100 nms. Tanto as NFC como MFC são flexíveis e apresentam zonas cristalinas e amorfas alternadas (Eichhorn *et. al.*, 2010).

Outros termos como *nanowhiskers*, nanocristais, cristais de celulose ou apenas *whiskers* referem-se a nanopartículas de celulose hidrolisadas em condições controladas que levam à formação de estruturas altamente cristalinas (Quina, 2004; Valadares, Chaves e Alves, 2005; Lêdo, 2006; Surendiran *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2010).

#### 1.3.4.2 Nanocelulose

Conforme a origem da celulose, as nanofibrilas apresentam características distintas. Isso ocorre conforme as dimensões das fibras, com a composição e estrutura da parede celular, bem como com as percentagens de celulose, hemicelulose e lignina presentes. As percentagens destes três últimos constituintes diferem conforme a espécie da planta, folhosas, coníferas ou não-madeiráveis, e dentro dessas, varia entre espécies. (Isogai *et. al.*, 2011).

O teor de hemicelulose na suspensão inicial é uma característica importante na medida em que quanto maior a percentagem de hemicelulose presente, maior será o número de ligações entre as fibras tornando a suspensão menos porosa, o que dificulta a passagem de água. Se por um lado as hemiceluloses facilitam a absorção da água ou reagentes por serem muito hidrofílicas, por outro, dificultam o acesso desses mesmos compostos uma vez que produzem suspeções mais densas (Ferreira e Rangel, 2009). Em suma, são quimicamente favoráveis e fisicamente desfavoráveis à absorção de água (Foelkel, 2007). A lignina, situada na lamela média, se não for removida vai dificultar o acesso dos reagentes à fibra. Todos estes aspectos influenciam a capacidade de difração das fibras, bem como os diferentes métodos de extração das NFC (Duchesne *et al.*, 2001).

O interesse da utilização da NFC foca-se essencialmente em aproveitar as zonas cristalinas destes materiais, uma vez que promovem elevada dureza e resistência. É por este fator que se procura desestruturar as fibras pelas zonas amorfas até obter as nanofibras com elevada cristalinidade (Alila *et. al.*, 2013).

#### 1.3.4.2.1 Estrutura e propriedades – Nanocelulose

Embora haja uma combinação de técnicas microscópicas com análise de imagem para fornecer informações sobre as dimensões de fibrilas de nanocelulose, torna-se difícil determinar seu comprimento, por causa da existência de emaranhados e dificuldades na identificação de ambas as extremidades de nanofibrilas individuais. (Chinga-Carrasco; Diserud, 2011 e Chinga-Carrasco *et. al.*, 2011). Tem sido relatado que as suspensões de nanocelulose pode ser homogênia e que consistem de vários componentes estruturais, incluindo nanofibrilas de celulose e feixes de nanofibrilas. (Chinga-Carrasco, 2011).

A maioria dos métodos tem sido tipicamente aplicada à investigação de dimensões de nanocelulose seca. Existem estudos onde o tamanho de nanocelulose com pré-tratamento enzimático em uma suspensão, foi estudada através de um Microscopio Cryo-elétron (Cryo-TEM), verificando-se que as fibrilas eram bastante mono-dispersas principalmente com um diâmetro de 5 nm, embora ocasionalmente os feixes de fibrilas mais espessos encontravam-se presentes. (Pääkkö *et. al.*, 2007).

Recentemente foram publicados alguns resultados de estudos indicando que a combinação de ultrassons com um “pré-tratamento de oxidação”, resultam em microfibrilas de celulose com uma dimensão lateral de 1 nm podendo ser observada por microscopia de força atômica (AFM).

Já para as larguras média utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram relatados valores de 15 nm para nanocelulose a partir de gel carboximetilada. Contudo, também podem ser detectadas fibrilas mais finas. Wagberg *et al.*, relataram larguras de fibrilas de 5 – 15 nm para uma nanocelulose com uma densidade de carga de cerca de 0,5 meq./g (Wagber *et. al.*, 2008). O grupo e Isogai, relata larguras de fibrilas de 3 – 5 nm para celulose oxidada – TEMPO tendo uma densidade de carga de 1,5 meq./g (Fukuzumi *et. al.*, 2009).

A composição química da polpa tem uma influência significativa na microestrutura da nanocelulose. A carboximetilação aumenta o número de grupos nas superfícies das fibrilas, tornando as fibrilas mais fáceis de se libertarem e resultando em larguras de fibrilas menores e mais uniformes (5 – 15 nm) em comparação com nanocelulose pré-

tratada enzimaticamente, onde as larguras das fibrilas encontra-se de 10 – 30 nm (Aulin *et. al.* 2009).

A nanocelulose exibe organização de cristal de celulose tipo I e o grau de cristalinidade é inalterado pela preparação da nanocelulose em processos mecânicos, os valores típicos encontrados para o grau de cristalinidade são cerca de 63%. (Aulin *et. al.*, 2009).

A reologia de dispersões de nanocelulose foi reconhecida pelos pesquisadores, Tatsumi, Ishioka, Matsumoto em 2012. A elevada viscosidade em baixas concentrações de nanocelulose tornou-se muito interessante como um estabilizador não calórico e gelificante em aplicações alimentares, o campo principal explorado pelos primeiros pesquisadores.

Pääkkö em 2007, investigou as propriedades reológicas, revelando que o módulo de armazenamento e perda eram independentes da frequência angular nas concentrações de nanocelulose entre 0,125% a 5,9%. Os valores de módulo de armazenagem são alterados (104 Pa, a concentração de 3%) (Pääkkö *et. al.*, 2007), comparados com os resultados para nanowhiskers de celulose (102 Pa, a concentração de 3%) (Tatsumi *et. al.*, 2012). Há também uma forte dependência do módulo de armazenagem em particular com a concentração, aumentando cinco ordens de grandeza, se a concentração é aumentada de 0,125% a 5,9%.

A suspensão de nanocelulose também apresentam cisalhamento, a viscosidade é perdida após a introdução das forças de cisalhamento. O comportamento de diluição por cisalhamento é particularmente útil em uma gama de diferentes aplicações de revestimento (Pääkkö *et. al.*, 2007).

### **1.3.5 Métodos de Produção**

A produção de nanofibras de celulose pode ser feita por vários processos distintos, onde estes dividem-se em métodos *Bottom-up* e *Top-down* (Ramakrishna *et. al.*, 2005). Nos métodos *Bottom-up* parte-se de uma base elementar até obter algo maior, as nanofibras. Enquadram-se aqui os processos de produção de celulose bacteriana,

celulose de tunicados e as NFC obtidas por *electrospinning* (electrofiação). Os métodos *Top-down*, esses partem de um sistema maior até chegar a subsistemas menores, ou seja, da fibra à nanofibra. Alguns exemplos são os processos de hidrólise ácida, oxidação mediada por TEMPO, homogeneização, microfluidização e *cryocrushing* (Iwamoto, Nakagaito e Yano, 2007; Syverud et al., 2011, Siqueira et al., 2009, Zimmermann et al., 2010; Chen et al., 2011; Cheng. et. al., 2011),

Os tipos de processos de produção de NFC podem dividir-se em biológico, químico, mecânico ou através de uma combinação desses processos.

#### 1.3.5.1 Métodos Biológicos

Os métodos biológicos de produção de nanocelulose são divididos em bacteriano e de tunicados (Zimmermann et al., 2010; Chen et al., 2011).

Celulose bacteriana é produzida por diversas espécies, destacando-se a *G. xylinus* do gênero *Gluconacetobacter*, perante condições aeróbicas, com temperatura ótima entre 15°C e 34°C e pH ácido. As fibras obtidas por este processo possuem um diâmetro que varia entre 20 a 100 nms (Klemm *et. al.*, 2011), e apresentam elevado grau de pureza visto que está livre de outros polímeros como hemiceluloses e lignina.

Os seres tunicados, denominados na Biologia como *Urochordata* são animais marinhos filtradores, pois fazem a remoção de plâncton do ambiente em que vivem. Geralmente, esses animais são cobertos por uma túnica composta de vários constituintes, entre eles uma película de celulose nanofibrilada (Ruppert, Fox, Barnes, 1996). Esta NFC é metabolizada por esses animais e a sua composição química fomenta o aumento de interesse nesse campo (Hubbe *et. al.*, 2008). O grau de cristalinidade é elevado, e seu formato parecendo uma nanoagulha, sendo assim denominado de nanowhisker com o comprimento destas cadeias vai de 100 nm a vários micrômetros.

#### 1.3.5.2 Métodos Químicos

Os processos químicos são os mais utilizados, sendo eles: hidrólise ácida e oxidação mediada por *2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl* radical (TEMPO), (Iwamoto, Nakagaito e Yano, 2007).

A hidrólise ácida controlada é um dos métodos exclusivamente químicos e consiste na introdução de grupos sulfato com cargas negativas na superfície da celulose microfibrilada, através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esses vão originar fortes repulsões

elestroestáticas entre as microfibrilas, quebrando a estrutura hierárquica da celulose (Qua *et. al.*, 2011; Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011). O ácido hidrolisa essencialmente as zonas amorfas da celulose visto que se encontram desorganizadas, enquanto as zonas cristalinas são insolúveis e de difícil acesso ao ácido nas condições da hidrólise. Esse fato leva a que se produza um material com elevada cristalinidade e com comprimento/diâmetro muito elevado de cristais de celulose pura, os chamados *nanowhiskers* (Eichhorn *et. al.*, 2010).

Outro processo exclusivamente químico é a oxidação das fibras de celulose através de um sistema reacional constituído por *2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl* radical (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). O princípio básico desse mecanismo consiste em oxidar de forma altamente seletiva o carbono 6 (C6) dos grupos hidroxilos primários da celulose em meio aquoso introduzindo grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica. Desta forma são criadas repulsões eletroestáticas fortes entre as fibrilas, levando a que se separem. Caso se verifique uma agitação homogênea do sistema, os grupos aldeídos são completamente oxidados em grupos carboxílicos (Saito, Isogai, 2004; Isogai *et. al.*, 2011; Perez *et. al.*, 2003; Besbes *et. al.*, 2011).

#### 1.3.5.3 Métodos Mecânicos

Entre os métodos mecânicos encontra-se a técnica de *electrospinning*, a celulose é dissolvida num líquido iónico, à temperatura ambiente. Com auxílio de uma agulha de seringa, é criado um fluxo desta solução e são aplicadas voltagens elevadas às gotas, que ficam eletricamente carregadas originando repulsão eletroestática (Hubbe *et. al.* (2008). A medida que se formam as gotas ao sair da agulha, as repulsões são neutralizadas pela tensão superficial levando a que o fluxo ejetado assuma a forma de um cone, designado por cone de Taylor. Na fase inicial o fluxo possui um movimento regular e depois adquire um movimento conectivo devido à migração de cargas para a superfície das fibras, aumentando também o seu alongamento. O jato é recebido num coletor e, como resultado deste processo formam-se nanofibras de tamanho uniforme (Lim *et. al.*, 2010).

Outra técnica utilizada é a de *cryocrushing* que consiste em congelar as fibras de celulose com nitrogênio líquido e, em seguida, são aplicadas elevadas forças de

cisalhamento através de um pilão de forma a quebrar as paredes celulares das fibras para libertar as microfibrilas (Janardhnan, Sain, 2006; Hubbe *et. al.* 2008).

No processo de microfluidização, as fibras entram a alta pressão numa câmara de interação onde sofrem cisalhamento devido às colisões com as paredes do equipamento e, assim, são desfibriladas. À entrada da câmara, as fibras são separadas equitativamente em dois fluxos constantes. As paredes da tubagem onde passam estes fluxos de alta pressão possuem duas zonas de cotovelos, uma com ângulos de 45° e outra com ângulos de 90°, o que reduz eficazmente o tamanho das fibras quando sob pressão. Por fim, estes dois fluxos voltam a encontrar-se numa zona de alto impacto, e saem da câmara por uma zona de baixa pressão (Potulski, 2012; Chen *et al.*, 2011; Cheng *et. al.*, 2011).

A técnica de homogeneização mecânica consiste em fazer passar uma suspensão aquosa de fibras de celulose, com concentração compreendida entre 1% e 2%, num homogeneizador a alta pressão e a uma temperatura que ronda os 65°C (Alcalá *et. al.*, 2013). Este equipamento faz com que as fibras passem por dois estágios onde são sujeitas a altas pressões e colidem contra uma válvula e um anel de impacto que constantemente abrem e fecham de forma rápida. Deste modo, as fibras sofrem elevadas forças de impacto e de cisalhamento, bem como elevadas quedas de pressão o que resulta na microfibrilação das paredes das fibras. Para que se obtenha um bom grau de fibrilação, a suspensão de fibras tem que passar várias vezes por este processo. O produto final é um gel homogêneo onde as nanoceluloses assumem a estrutura tridimensional. (González *et. al.*, 2012; Nakagaito, Yano, 2004).

Devido ao intenso tratamento mecânico que as fibras sofrem neste processo, elas apresentam elevado grau de degradação. A produção destas NFC requer um consumo energético consideravelmente elevado pois o grau de fibrilação que se consegue obter é diretamente proporcional ao consumo energético (número de passagens da suspensão) (Chauhan, Chakrabart, 2012).

#### 1.3.5.4 Métodos Combinados

De uma forma geral, as técnicas para produção de NFC para posterior aplicação em materiais combinam dois ou mais dos métodos anteriormente descritos. Quer seja devido ao baixo rendimento do material nanofibrilado ao material microfibrilado ou devido ao elevado custo energético, os processos atualmente usados aplicam um pré-

tratamento das fibras (químico, mecânico e/ou enzimático) e só depois o tratamento final de nanofibrilação (Chinga-Carrasco *et. al.*, 2011).

Um processo de pré-tratamento normalmente utilizado nesta área é a refinação das fibras num refinador mecânico (Taipale *et. al.*, 2010). Este consiste na passagem forçada de uma suspensão de fibras diluída entre o estator e os discos do rotor, no caso de um refinador, sendo que as fibras acabam por sofrer um desgaste mecânico que altera de forma irreversível o seu tamanho e morfologia (Hubbe *et. al.*, 2008). Estas fibras sofrem desfibrilação externa nas camadas P e S1 e depois desfibrilação interna, expondo aquela que é a camada mais importante da parede, a S2. O potencial de ligação das fibras aumenta, bem como a capacidade de absorção de água (Nakagaito, Yano, 2004; Janardhana, Sain, 2006).

Como alternativa à refinação mecânica, este pré-tratamento pode ser realizado por via enzimática. Neste caso, são adicionadas enzimas à suspensão de fibras que estão sob agitação e a 60°C. Estas usam a celulose como substrato e degradam as zonas amorfas. A reação é controlada através do pH que, a 4,5 está nas condições ótimas de atividade das enzimas (Beck-Candanedo, Roman, Gray, 2005; Sehaqui *et al.*, 2011)

Tendo em conta a análise da literatura, as técnicas mais utilizadas para produção de NFC são a hidrólise ácida e a homogeneização mecânica. Após o processo de hidrólise ácida é comum realizar uma homogeneização com ultrasson que, segundo Isagai *et. al.*, (2011), leva à formação de *nanowhiskers* com diâmetro entre 5 e 10 nms e comprimento variável entre 50 a 200 nanômetros. Segundo Chauhan e Chakrabarti (2012) o mesmo processo origina *nanowhiskers* de 2 a 20 nms de diâmetro e 100 a 600 nms de comprimentos. Ainda assim, este método de produção de *nanowhiskers* tem o inconveniente de ter um rendimento muito baixo, na ordem dos 30% a 50% (Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011).

Já no processo de homogeneização mecânica, o pré-tratamento torna-se essencial para que se consiga obter um material relativamente homogêneo quanto às suas dimensões, sendo necessário realizar menos passagens. Caso contrário, obtêm-se maioritariamente finos e fibras pouco fibriladas que apesar de conterem estruturas nanométricas, não pode ser considerado um material nanométrico (Chauhan, Chakrabarti, 2012; Zhou *et. al.*, 2012). Potulski (2012) afirma que no caso da homogeneização ou microfluidização das fibras, o pré-tratamento das fibras é

indispensável para que estas reduzam de tamanho evitando o entupimento dos equipamentos.

A Tabela 1.1 resume os termos utilizados para descrever a nanocelulose, bem como as diferentes origens da celulose, os métodos de produção mais utilizados e tamanhos médios obtidos.

Tabela 0.1. Celulose: termos, processos, origens e dimensões.

<b>Tipos de Celulose</b>	<b>Sinónimos</b>	<b>Processos</b>	<b>Origem</b>	<b>Dimensões</b>
<b>Celulose nanofibrilada (NFC)</b>	Celulose microfibrilada (MFC)	Pré-tratamento químico seguido de tratamento mecânico	Resinosas e folhosas Cânhamo Linho Batata Beteraba	Diâmetro: 5 a 60 nm Comprimento: até vários $\mu\text{m}$
	Nanocristais Microcristais	Hidrólise ácida	Algodão Linho	Diâmetro: 2 a 20 nm Comprimento: 50 a 600 nm
<b>Nanowhikers de celulose</b>	Whiskers	Processo biológico de tunicados	Celulose tunicada	Comprimento: 100 nm a vários $\mu\text{m}$
	Celulose bacteriana Biocelulose	Síntese bacteriana	Álcoois Açúcares de baixo peso molecular	Diâmetro: 20 a 100 nm

Fonte: Klemm et.al., 2011.

#### 1.4 Referências bibliográficas

Alila PO. "*Institutionalisation of Capacity Building Processes for Sustainable Livelihood by Agro Pastoral Communities in Regional Development Dialogue.*"; 2012

ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.

BALCIOGLU, A. et al. Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal. **Journal of Environmental Management**, v.85, n.4, p.918-929, 2007.

BASTOS, D. C., 2010, *Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF6. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BATISTA, D. C. Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme. 2012. 339 **Tese de Doutorado**. Setor de Ciências Agrária, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G.: Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**. 6: 1048-1054, 2005.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. - Natural fibre-surface modification and characterization. **Cellulose Fibre Reinforced Polymer Composites**, Thomas, S. & Othan L.(eds.), Old City Publishing, Philadelphie, 2008.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v.25, n.3, p.477-482, 2002.

Besbes I., Alila S., Boufi S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**. 84:975-983.

Besbes I., Vilar M. R., Boufi S. (2011). Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**. 86:1198 – 1206.

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, SILVIO S., ALMEIDA E SILVA, J. B., FELIPE, M. G. A., ROCHA, G. J. M., FERRAZ, ANDRÉ; CARVALHO, W. Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica Através de Pré-Hidrólise Ácida Seguida por Hidrólise Enzimática: Uma Estratégia de "Desconstrução" da Fibra Vegetal. **Revista Analítica**, n. 44, 2010.

CARVALHO, P. E. R. Guapuruvu: Taxonomia e Nomenclatura. **Embrapa Florestas**. Colombo-PR, p.10. 2005

Chauhan V. S., Chakrabarti S. K. (2012). Use of nanotechnology for high performancecellulosic and papermaking products. **Cellulose Chemistry and Technology**. 46:389-400.

CHEN, Y.; WAN, J. MA, Y.; TANG, B.; HAN, W.; RAGAUSKAS, A. J. - Modification of old corrugated container pulp with laccase and laccase–mediator system. **Bioresource technology**, v. 110, p. 297-301, 2012.

Cheng, Q.; De Vallance, D.; Wang, J.; Wang, S. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: TESINOVA, P. **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials**. [S.l.]: InTech, 1, (21), 2011.

Chinga-Carraco G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibr technology point of view. **Nanoscale Research Letters**. 6:7-7.

CIOLACU, D.; POPA V. I. E RITTER, H.. Cellulose derivatives with adamantoyl groups. **Journal Applied Polymers Science**, v. 100, p.105, 2006.

COUGHLAN, M.P., HAZLEWOOD, G.P.  $\beta$ -1,4-D-Xylan-degrading enzymes systems: biochemistry, molecular biology and applications. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 17, 1993, p. 259-289.

D'Almeida, M. L. O. **Celulose e papel** - Tecnologia de fabricação da gel celulósica. 2ª ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1, 1988.

D'ALMEIDA, M. L. O.. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação de gel celulósica. 2. ed. v.1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.

Duchesne I., Hult E., Molin U., Daniel G., Iversen T., Lennholm H. (2001). The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MASC-NMR. **Cellulose**. 8:103-111.

Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A. N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A. S. Review : Current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal Materials Science**, 45, 1–33, 2010.

FARIAS, J. G. G., 2012, *Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico*. **Projeto de Graduação, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil**.

Fengel, D.; Wegener, G.; Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, **Walter de Gruyter**: Berlin, 1989.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 2003.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

Figueiredo, J. L. (2006). As inimagináveis potencialidades da nanotecnologia. **Mundus**, 12 - 15.

Foelkel C. (2007). As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose *kraft* para a fabricação de papel. **Eucalyptus Online Book & Newsletter. ABTCP**.

Foelkel, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: **Eucalyptus Online Book**, cap.14, 2009. 110p

French, A., Bertnieri, N., Brwn, R., Chanzy, H., Gray, D., Hattori, K., Glasser, W., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 5, 6th edition (2004), John **Wiley & Sons, Inc, New York**.

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**. v. 73, p. 133-152, 2011.

GONZÁLEZ, I.; ALCALA, M.; CHINGA-CARRASCO, G.; VILASECA, F.; BOUFI, S.; MUTJÉ, P.; From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. **Cellulose**. n. 21, p. 2599–2609, 2014.

González I., Boufi S., Pèlach M. A., Alcalá M., Vilaseca F., Mutjé P. (2012). Nanofibrillated cellulose **as paper additive in eucalyptus pulps**. 7: 5167 – 5180.

GUSTAVSSON, C. A-S.; AL-DAJANI, W. W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 15, n. 2, p. 160-167, 2000.

HIGUCHI, T. Lignin biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications; Kirk, T. K.; Higuchi, T.; Chang, H.-M., eds.; **CRC Press: Boca Raton**, 1981.

HOLMBOM, B. Extractives. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. **Heidelberg**: Springer, 1999. p.125.

HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. Wood and cellulosic chemistry. **Marcel Dekker**. ed.2, 928p. 1991.

HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, v. 71, n.3, p.231–239, 2001.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; LUCIA, L.A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a Review. **Bioresources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

JÚNIOR, H. S., 2000, *Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para construção de baixo custo. Tese de Doutorado., Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.*

Isogai A., Saito T., Fukuzumi H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**.3:71-85.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461–466, 2007.

Janardhnan S., Sain M. M. (2006). Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning. **Bioresources**. 1:176-188.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D.. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, v. 34, p. 197, 2000.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 50, n. 24, p. 5438–66, 2011.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2005. 85 f.

LÊDO, J. C. S. Questões bioéticas suscitadas pela nanotecnologia. 2006. 120f. **Dissertação (Mestrado em Bioética) – Centro Universitário São Camilo**, São Paulo, 2006.

LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T.. Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process I -effect of additives with cellulose affinity. **Bioresource Technology**, v.100,n.1, p.275-279, 2009.

MA, L. Plasticization of Wood by Benzylolation. 2007. 114 f. Tese (Master of Science with major in Forests Products) - **College of Graduate Studies, University of Idaho**, 2007.

NAKAGAITO, A. N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**. v. 69. p. 1293–1297, 2009.

Nakagaito A. N., Yano H., (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-

strength plant fiber based composites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. 78: 547-552.

Pacheco-Torgal F., Jalali S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**. 25:582-590.

Payen, A., Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux, Comptes Rendus Hebdomadaires des **Seances Academy Science** (1983), 7, 1052.

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucaliptos plantadas no Brasil. **Documentos da Embrapa Florestas**, Colombo, n. 38, 2000.

Perez D. S., Montanari S., Vignon M. R. (2003). TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. **Biomacromolecules**. 4:1417-1425.

Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/ cellulose whiskers nanocomposites materials, **Composite Science and Technology** (2007), 67, 2535.

PIOTTO, Zélia Chittolina. Eco-eficiência na indústria de celulose e papel. 357 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003. Disponível em: <[http://www.teclim.ufba.br/site/material\\_online/teses/tese\\_zeila\\_c\\_piotto.pdf](http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/teses/tese_zeila_c_piotto.pdf)> Acesso em: 12 dez. 2016.

PIZZI, A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications In: BELGACEM, M. N. e GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**: Elsevier, 2008. cap. 8, p.21.

POLOWSKI, N. V. Modelagem e otimização de digestores kraft descontínuos utilizando redes neurais e modelo híbrido-integração de processos em tempo real. 2009. 236f. **Tese (Doutor em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

POTULSKI, D. C. Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel. 73f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

QIAN, L.; HINESTROZA, J.P. Application of Nanotechnology for high performance textiles. **Journal of textile and apparel, technology and management**, v. 4, Issue 1, p. 1-7, 2004.

Qua E. H., Hornsby P. R., Sharma H. S. S., Lyons G. (2011). Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. **Journal of Materials Science**. 46:6029-6045.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z. (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. **Singapura: Worls Scientific Publishing Co. Pte. Lda.**

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

Ruppert E. E., Fox R. S., Barnes R. D. (1996). Zoologia dos Invertebrados. **Roca**. 6.<sup>a</sup> ed. São Paulo.

RUSCHEIL, M. S. Produção de celulose a partir do eucalipto. 2012. 167f. **TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.**

Saito T., Isogai A. (2004). TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. **Biomacromolecules**. 5:1983 – 1989.

Santos, T. Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva, 2011. **(Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul, 20 março, 2012.**

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.

Siqueira G., Dufresne A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, 10, 425-432, 2009.

SHACKFORD, L.; SANTOS, C.A.; COLODETTE, J.L. Metodos para remocao de acidos hexenuronicosem polpas kraft de eucalipto. In: 33o **Congresso anual de celulose e papel da ABTCP, 2000, Sao Paulo, SP, Anais...** Sao Paulo: ABTCP, 2000. p1-14.

SJÖSTRÖM. E. Wood Chemistry fundamentals and applications. Nova York. **Academic Press**. 223p. 1993.

Spence K. L., Venditti R. A., Rojas O. J., Habibi Y., Pawlak J. J. (2011). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**. 18:1097–1111.

SUNNA, A., ANTRANIKIAN, G. Xylanolytic enzymes from fungi and bacteria. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 17, 1997, p. 39-67.

SURENDIRAN, A.; SANDHIYA S.; PRADHAN S.C.; ADITHAN C. Novel applications of nanotechnology in medicine. **Indian Journal of Medical Research**, New Delhi, v. 130, n. 6, p. 689-701, 2009.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative

study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011.

Taipale T., Österberg M., Nykänen A., Ruokolainen J., Laine J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. **Cellulose**. 17:1005-1020.

TEDESCO, A. C.; SIMIONI, A. R.; PRIMO, F. L. Introdução à nanotecnologia. In: MORALES, M. M. (Org.). **Terapias avançadas: células-tronco, terapia gênica e nanotecnologia aplicada à saúde**. São Paulo: Atheneu, 2007. p. 237-246.

VALADARES, E. C.; CHAVES, A.; ALVES, E. G. **Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

Zhou Y. M., Fu S. Y., Zheng L. M., Zhan H. Y. (2007). Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**. 6:794-804.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E.. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**. n.79, p. 1086–1093, 2010.

ZUGENMAIER, P. Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures, **Springer Series in Wood Science**, Berlin , p. 175-206, 2008.

YANO H.; NAKAGAITO A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. n.78, p. 547–552, 2004.

Youssef, H., Lucian, A., Orland, R., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, **Chemical Reviews** (2010), 110, 3479.

WAN, J.; YANG J.; MA, Y.; WANG, Y. - Effects of the pulp preparation and papermaking processes on the properties of OCC fibers. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1615-1630, 2011.

## Capítulo II. Produção de Suspensões Nanofibrilares de Celulose Vegetal por Meio de Processo Combinado – Avaliação do gasto energético

### 2.1 Introdução

A nanocelulose é considerada um nanomaterial, o qual tem se destacado recentemente por apresentar propriedades e comportamentos potencialmente superiores as fibras convencionais de celulose vegetal, além de ser sustentável, visto que é possível obtê-la de fontes renováveis (Klemm *et. al.*, 2011; Mlianez *et al.*, 2013).

As aplicações da nanocelulose são variadas e incluem agente de reforço em materiais compósitos, devido à alta razão de aspecto, baixa densidade e elevado módulo elástico (Siqueira *et. al.*, 2010; Eichhorn *et. al.*, 2009), além de outras propriedades atraentes como, biocompatibilidade e biodegradabilidade, barreira para gás, absorção de água, propriedades reológicas e propriedades óticas (Klemm *et. al.*, 2011). Algumas aplicações são: embalagens, papéis óticamente transparentes para dispositivos eletrônicos, agente texturizante, curativos e implantes bioartificiais (Klemm *et. al.*, 2011; Eichhorn 2009).

As nanofibrilas de celulose (NFC) apresentam menor componente do que fibras de celulose, onde possui diâmetro na gama de 2-20 nm e comprimento até vários micrômetros, dependendo da sua origem (Stelte, Sanadi, 2009). Devido à abundância, menor dimensão e alta relação superfície-volume combinado com excelentes condições físicas e propriedades, as NFC estão sendo estudadas para diversas aplicações em ciência dos materiais (Abraham *et al.*, 2011; Kaushik, Singh, 2011; He *et al.* 2012).

As NFC podem ser extraídas da parede celular das plantas. Esta constitui uma estrutura complexa em que as moléculas de celulose são intimamente associadas a outros polissacarídeos: lignina e hemicelulose. Esses elementos, em nanoescala, que compõem as fibras de celulose são mantidos juntos por fortes forças coesivas. Onde para desintegrar essas fibras se faz necessário um tratamento mecânico intensivo, assim transformando as fibras de celulose em nanofibrilas (Uetani, Yano 2011).

Os processos mecânicos possuem um gasto energético muito elevado (Siro, Plackett, 2010). Vários métodos de fibrilação mecânica têm sido utilizados para a produção de NFC, tais como homogeneizadores (Chinga-Carrasco *et al.*, 2012), microfluidizadores (Henriksson *et al.* 2008) e moedores (Abe *et al.*, 2007). Em

combinação a estes, podem ser utilizados processos químicos ou processos enzimáticos (Dash et al., 2013).

A ação enzimática varia em função da composição da polpa a ser utilizada, devido a acessibilidade e degradabilidade da matriz fibrosa (Andersen, 2007). Em geral, os fatores que vão interferir na hidrólise enzimática são: natureza da fibra (porosidade, área superficial específica, distribuição dos componentes químicos da fibra); quantidade de componentes químicos da fibra; conteúdo de lignina; e estado da superfície das fibras (Sousa, 2002; Andersen, 2007, Bajpai, 2012).

Portanto, uma compreensão na utilização de um pré-tratamento biológico pode vir a agregar nos processos de produção de nanofibrilas, visando produções ecologicamente corretas e de baixo custo, melhorando assim a aceitação de um produto com alto valor agregado e com benefícios ainda inestimáveis.

Sendo assim, o objetivo deste estudo é produzir suspenções (géis) nanofibrilares de celulose vegetal a partir de um processo combinado, utilizando como pré-tratamento enzimas celulasas em diferentes aspectos de tempo e concentrações, visando a produção econômica e ecológica de nanofibrilas de celulose vegetal .

## **2.2 Materiais e Métodos**

### **2.2.1 Matéria-prima**

As amostras de partida utilizadas para o estudo foram de polpa *kraft* branqueada e marrom de eucalipto fornecidas pela empresa CMPC – Celulose Riograndense, situada na cidade Guaíba – RS (Brasil).

As enzimas comerciais denominadas Cellic CTec2 foram cedidas pela empresa Novozymes. Esta possui atividade sobre papel de filtro nº1 ( $U_{fp}$ ) de 583 mL<sup>-1</sup> de extrato, sendo utilizada como referência pra a atividade global das enzimas celulolíticas que agem sinergicamente na hidrólise de celulose (Ghose, 1987).

### **2.2.2 Preparo das fibras (polpa)**

As fibras de polpa *kraft* branqueada se encontravam em forma de folha de polpa seca, já as polpas *kraft* marrom se encontravam em agregados de polpa secas. Ambas, primeiramente foram desagregadas, rasgando-as em pequenos pedaços. Posteriormente, mergulhadas em água destilada em uma concentração de 10% de sólido

durante 12 horas, e então filtradas em uma bomba de vácuo, a fim de armazená-las secas em temperatura de 5°C.

Visto que no processo anterior as fibras foram secas para poderem ser armazenadas, estas voltam a estabelecer pontos de ligação entre si. Para aplicar esta fibra de forma eficaz, foi necessário proceder a nova desintegração. Para isso, utilizou-se um novo tratamento mecânico em um desintegrador mecânico de polpa de 2 litros de capacidade, onde foram tratadas em uma concentração de 3% de sólidos. Este tratamento mecânico não provoca qualquer alteração a nível morfológico ou químico nas fibras.

### 2.2.3 Determinação da consistência

Para determinar a consistência da polpa, as amostras foram pesadas e posteriormente colocadas em estufa a 70°C por 48h. Após a estabilização do peso, estas foram pesadas novamente para proceder com o cálculo referente a consistência, conforme Equação 2.1.

$$\text{Consistência (\%)} = \frac{P_u - P_s}{P_u} \times 100$$

Equação 2.1

### 2.2.4 Produção de NFC (Processo combinado)

Após as diferentes polpas passarem pelo desfibrador com a concentração de 3%, as suspensões fibrosas foram colocadas em um béquer e assim foi realizada a hidrólise enzimática em diferentes concentrações e tempos, conforme a Tabela 2.1.

Para o processo mecânico foi utilizado um Microprocessador Super MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO (Figura 2.1) em 1.500 rpm. A polpa foi alimentada continuamente para o moinho coloidal, onde o mesmo é constituído de dois discos de moagem de pedra colocados no topo um do outro. Este foi operado na moagem de contato com o intervalo dos dois discos ajustados. A presença da polpa entre os discos assegura que não exista nenhum contato direto entre os discos. No momento que as amostras de fibrilas ficam com um aspecto de gel viscoso, onde não consegue-se observar mais fibras no gel o processo é interrompido. Para a atividade enzimática ser

interrompida, os géis são aquecidos a uma temperatura de 85°C, e posteriormente armazenados em resfriamento de 5°C.

Tabela 2.1. Tratamento enzimático das nanofibrilas de celulose oriundas de polpa marron e branquada.

Tratamentos	Concentração (%)	Tempo(h)	Temperatura (c°)
<b>PMT*</b>	<b>0,00</b>	0h	T. ambiente (24°C)
<b>PM1</b>	<b>0,01</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PM2</b>	<b>0,01</b>	2h	T. ambiente (24°C)
<b>PM3</b>	<b>0,02</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PM4</b>	<b>0,05</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PM5</b>	<b>0,10</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PBT*</b>	<b>0,00</b>	0h	T. ambiente (24°C)
<b>PB1</b>	<b>0,01</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PB2</b>	<b>0,01</b>	2h	T. ambiente (24°C)
<b>PB3</b>	<b>0,02</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PB4</b>	<b>0,05</b>	1h	T. ambiente (24°C)
<b>PB5</b>	<b>0,10</b>	1h	T. ambiente (24°C)

\*PMT: Gel marrom testemunha; PM: Gel marrom; PBT: Gel branca testemunha; PB: Gel Branca

À energia consumida pelo processo mecânico foi registrada usando um medidor de energia (Mult – K da KRON) ligado ao moinho coloidal.



Figura 2.1. Microprocessador Super MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO

### 2.2.5 Rendimento de NFC

O rendimento fornece informação relativa à quantidade de celulose inicial que foi nanofibrilada. Para isso, foi realizada a centrifugação de um determinado volume em suspensão de NFC com concentração conhecida. O material decantado após a centrifugação foi seco a 105°C até peso constante. Após a secagem, aplicou-se a Equação 2.2.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{\text{Massa sedimentada seca}}{\text{Massa inicial de amostra} \cdot \% \text{ sólidos}}\right) \times 100$$

Equação 2.2.

### 2.2.6 Propriedades Reológicas - Viscosidade

As propriedades reológicas foram obtidas através da medição da viscosidade do suspenção de nanofibrilas de celulose em um viscosímetro Brookfield, que determina as propriedades reológicas de líquidos Newtonianos e não Newtonianos. As análises foram determinadas em temperatura de 24°C em todos os tratamentos anteriormente citados.

Dentre as formas de análises que podem ser feitas com os dados coletados, optou-se por obter a curva de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento (curva de fluxo), das quais tornou-se possível fazer uma análise comparativa entre as amostras dos comportamentos dependentes do tempo.

### 2.2.7 Gasto energético

O controle do gasto de energia foi determinado através de um medidor de energia do tipo Mult – K (KRON) (Figura 2.2). Este foi acoplado ao moinho, onde todas as amostras foram controladas durante o tempo de fibrilação. O medidor foi estabelecido no modo de Energia (Ene), onde a grandesa que foi verificada foi a de consumo de energia ativa positiva, tendo o seu valor em unidades de kWh. (Figura 2.3).



Figura 2.2. Leitor de energia Mult-K da Kron

	<b>Grandeza</b>	<b>Unidade</b>	<b>Tipo de Medição</b>
<b>I n s t a n t â n e a s</b>	Tensão	Vc.a.	Trifásica/Bifásica, Fase-neutro (sistema estrela/monofásico) ou Fase-fase (sistema estrela ou delta)
	Corrente	Ac.a.	Trifásica ou Bifásica / Por fase
	Potência Ativa	W	Trifásica ou Bifásica / Por fase
	Potência Reativa	VAr	Trifásica ou Bifásica / Por fase
	Potência Aparente	VA	Trifásica ou Bifásica / Por fase (via Interface Serial)
	Fator de Potência	-	Trifásico ou Bifásico / Por fase
	Freqüência	Hz	Fase R
	THD - Distorção Harmônica Total	%	Por fase
<b>A c u m u l a t i v a</b>	Energia Ativa Positiva	KWh	Trifásica, bifásica ou monofásica, dependendo do circuito que está sendo medido.
	Energia Ativa Negativa	KWh	
	Energia Reativa Positiva	KVArh	
	Energia Reativa Negativa	KVArh	
	Demanda Média Ativa	KW	
	Demanda Média Aparente	KVA	
	Demanda Máxima Ativa	KW	
	Demanda Máxima Aparente	KVA	
	Máxima Tensão Trifásica	Vc.a.	
	Máxima Corrente Trifásica	Ac.a.	

Figura 2.3 – Grandezas verificadas no medidor de energia.

Fonte: adaptado de manual de usuario Multi-K

### **2.2.8 Análise estatística**

Os dados obtidos foram processados pelo programa estatístico Statgraphics, onde se realizou a análise de variância com (ANOVA) 95% de confiança com teste de média de Tukey.

## **2.3 Resultados e Discussão**

### **2.3.1 Rendimento de Nanofibrilas de celulose (NFC).**

O rendimento da nanofibrilação depende do número de passagens da celulose e da pressão utilizada. O objetivo de utilizar o pré-tratamento enzimático é formar uma suspensão estável de nanocelulose com uma diminuição de passagens pelo moinho, para as polpas branqueadas (PB) e polpa marrom (PM).

Na Tabela 2.2 pode-se observar que o gel marrom (PM) obteve um rendimento maior comparado com o gel branco (PB). Dentro do processo de cada gel, obteve-se diferença significativa entre todos os tratamentos. Pode-se observar que para os géis marrom, a amostra que obteve maior rendimento foi a amostra PM1.

No gel branco, consegue-se ver o contrário, para a amostra PB1, foi a que obteve menor rendimento.

De acordo com Sousa (2002), as variáveis que podem afetar o processo do comportamento das enzimas sobre as fibras são: consistência da polpa grau de agitação e pH. A ação enzimática varia em função da composição da polpa a ser utilizada, uma das possibilidades pode ser a diferente acessibilidade e degradabilidade da matriz fibrosa. Em geral, os fatores que vão interferir na hidrólise enzimática são: natureza da fibra, quantidade de componentes químicos da fibra; conteúdo de lignina e estado da superfície das fibras. (Andersen, 2007; Bajpai, 2012).

Pode-se verificar que obteve-se um aumento de rendimento na produção de géis de nanofibrilas de celulose em torno de 46% e 66% para PB e PM respectivamente.

Para PM obteve-se a diminuição do gasto energético com o tratamento PM1, sendo esse o que utilizou a menor carga enzimática, verificando-se assim a eficácia do tratamento.

Tabela 2.2. Média de rendimento dos géis de nanofibrilas

	Amostra	Média Rendimento %
P. Marrom	PM1	99.5 a
	PM2	98.5 b
	PMT	98.3 c
	PM5	95.9 d
	PM3	95.5 e
	PM4	95.4 f
	Valor - F	3937717,32
Valor - P	0	
P. Branca	PB5	95.4 a
	PB3	95.1 b
	PBT	94.8 c
	PB2	94.7 d
	PB4	94.0 e
	PB1	93.1 f
	Valor -F	228407560,1
Valor - P	0	

Onde: PMT: gel marrom testemunha; PM: gel morrom; PBT: gel branco testemunha; PB: gel branco; médias na coluna seguidas por letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa, de acordo com o teste de média de tukey.

Anderssen (2007), revela que a quantidade de lignina presente nas fibras pode interferir no rendimento das suspeções, essa explicação pode ser comprovada com o fato da PM ter obtido maior rendimento. A quantidade de enzimas pode afetar o rendimento pois elas degrada a lignina e partes amorfas das fibrilas (Andersem, 2007; Bajpai, 2012).

### 2.3.2 Propriedades Reológicas

Na Figura 2.3 são apresentadas as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) das amostras de nanofibrilas de celulose obtidas através do método biotecnológico, a partir de polpa *kraf* marrom e branqueada

Verifica-se um comportamento levemente pseudoplástico, através da curvatura, mostrando as diferenças de comportamentos tixotrópicos. Para a amostra de polpa marrom, observa-se que a taxa de cisalhamento diminuiu consideravelmente, isso pode ter ocorrido pela cristalinidade obtida no processo.

Conforme relata Klein (2002), para partículas finas (<20µm), as iterações químicas da superfície tornam-se significativas, facilitando a agregação. Para maiores porcentagens de sólidos, essas partículas se interconectam, formando uma estrutura de rede, com uma tensão limite de escoamento associada. Se o cisalhamento quebra essa

estrutura, o comportamento será pseudoplástico com tensão limite de escoamento e tixotrópico.

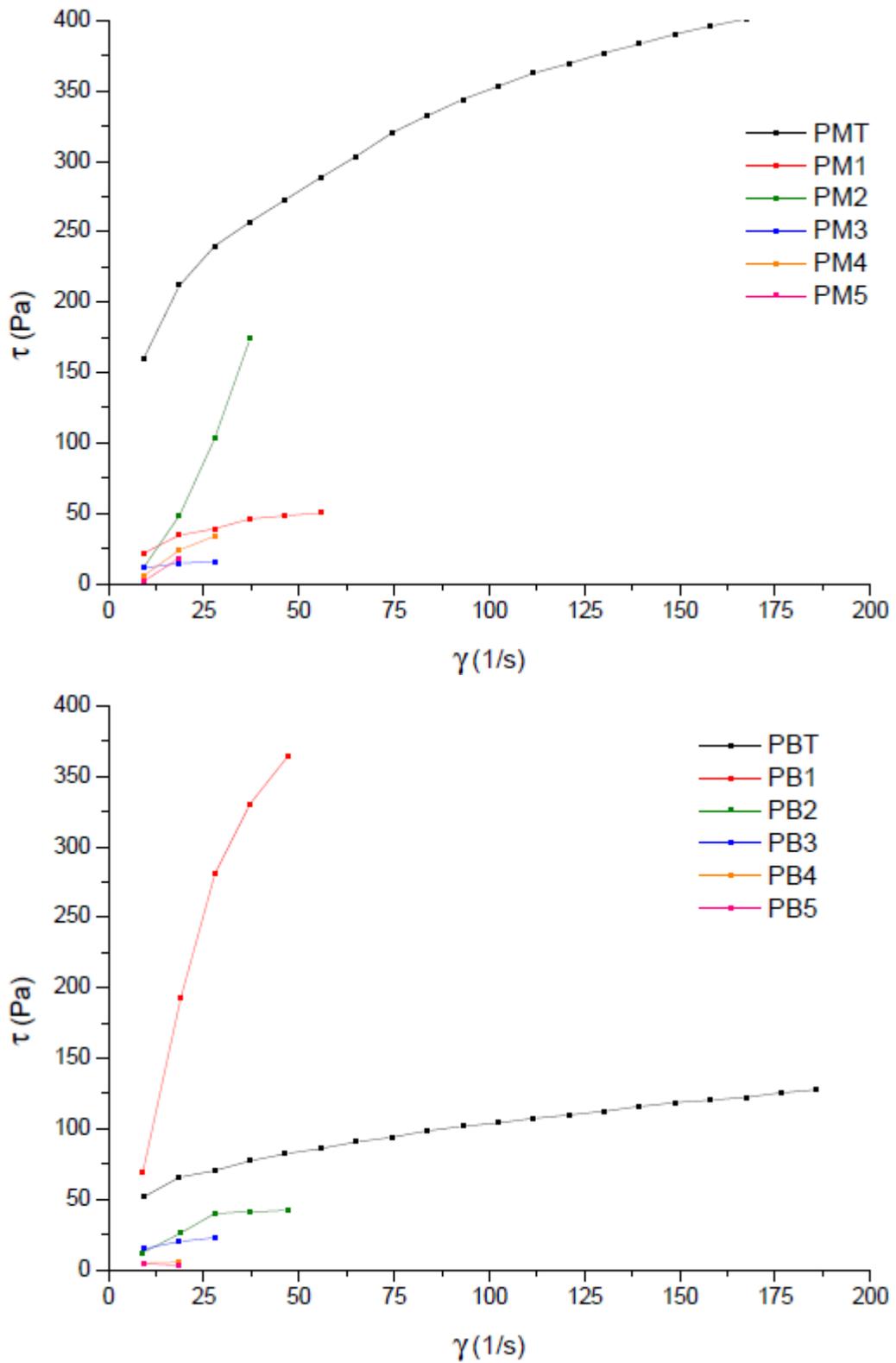


Figura 2.3. Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento).

Contudo pode ser observado que para as amostras que obtiveram menor carga enzimática o comportamento mudou, obtendo um comportamento reológico diferenciado em relação as demais, através do aumento das inclinações das curvas de fluxo da histerese que é muito maior, mostrando que estão sofrendo processo de gelaficação com as taxas de cisalhamento que estão sendo aplicadas.

Segundo Klein (2002), altas porcentagens de sólidos nas suspensões faz-se que desenvolvam comportamento pseudoplástico. Ferreira (2002) relata que o valor da fração de sólidos máxima depende da distribuição de tamanho de partículas e tipicamente varia de 61 a 70% de sólidos em volume. Conforme foi observado na Tabela 2.2, o aumento de rendimento ocorreu conforme o aumento da carga enzimática para a PB, portanto pode-se dizer que ocorreu o aumento do teor de sólidos.

### 2.3.3 –Consumo energético

A Tabela 2.3 apresenta os dados de consumo de energia e tempo no preparo dos géis marrom e branco de nanofibrilas de celulose pelo processo biotecnológico e a Figura 2.4 mostra o tempo em relação ao gasto energético.

Cabe ressaltar que para a variável consumo de energia não se realizou análises estatísticas, pois não houve repetições para a PM e PB em razão do elevado custo da enzima utilizada. Com isso, realizou-se apenas uma análise por amostra para o consumo energético.

Tabela 2.3. Consumo energético, tempo de preparo e rendimento dos géis nanofibrilares referentes ao Tratamento Biotecnológico.

Tratamentos	Consumo (Kw.h)	Tempo (h)	Rendimento (%)
PMT	0,209	0,516	99.5
PM1	0,163	0,400	98.5
PM2	0,122	0,366	98.3
PM3	0,113	0,333	95.9
PM4	0,100	0,300	95.5
PM5	0,069	0,233	95.4
PBT	0,216	0,583	95.4
PB1	0,182	0,483	95.1
PB2	0,155	0,366	94.8
PB3	0,161	0,366	94.7
PB4	0,116	0,333	94.0
PB5	0,099	0,283	93.1

Onde: \* PMT: gel marrom testemunha; PM: gel marrom; PBT: gel branco testemunha; PB: gel branco.

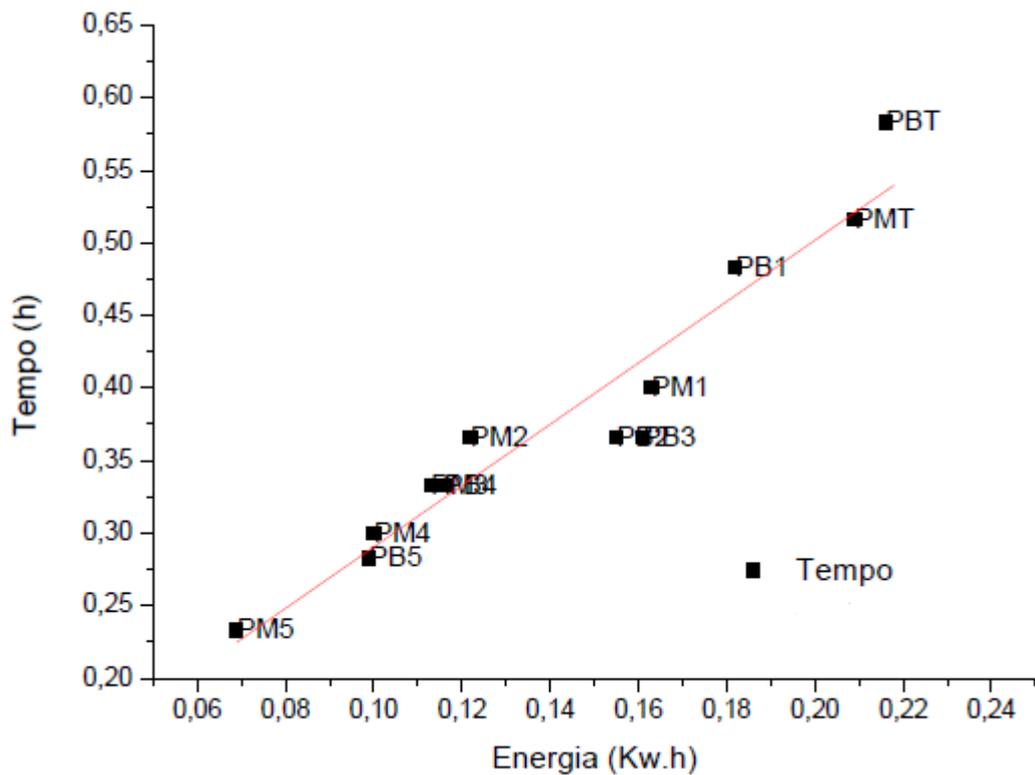


Figura 2.4. Consumo de tempo em relação ao gasto de energia. Onde: PMT: gel marrom testemunha; PM: gel marrom; PBT: gel branco testemunha; PB: gel branco.

Pode-se observar que as amostras obtidas a partir das polpas marrom, obtiveram um gasto energético menor, assim como foram produzidas em um tempo menor.

Pode-se verificar entre os tratamentos a amostra que consumiu menos energia foi a PM5 que consumiu 0,069 kw.h, já para o que obteve maior gasto energético foi o PB1 com gasto energético de 0,182 Kw.h, comparado com suas testemunhas.

Estatisticamente a polpa branca obteve um maior redutor do consumo de energia comparada à polpa original sem tratamento, sendo esse de 45%, já a polpa marrom obteve uma redução de 33%.

Na Figura 2.4 consegue-se observar que o tempo se encontra em forma linear com o consumo da energia, sendo assim pode-se dizer que o moinho consome a mesma energia e que o tempo de processamento diminui para polpas mais fáceis de desfibrilar.

Segundo Kerekes (2005), a energia específica e a intensidade do micro moedor pode ser muito elevada, por esse motivo quanto mais homogênia a amostra ela vai sofrer mais impacto, portanto diminui o gasto energético.

O processo biotecnológico diminui consideravelmente o gasto energético com o aumento do rendimento da pasta obtida.

## 2.4 Conclusão

- O método combinado se mostrou eficaz para a redução do gasto energético na produção de géis nanofibrilares de celulose vegetal
- O gasto energético foi menor para a gel marrom, obtendo assim o maior rendimento.
- Os géis nanofibrilares marrom obtiveram uma diminuição em sua taxa de cisalhamento.
- A polpa marrom torna-se viável na produção de nanocelulose, tornando o processo mais econômico, pois além de ocorrer um menor gasto energético no processo biotecnológico, diminui-se o gasto da polpa pois exclui-se o processo de branqueamento que é utilizado para a polpa branca.

## 2.5 Referências Bibliográficas

Abraham, E.; Thomas, M. S.; John, C.; Pothen, L. A.; Shoseyov, O.; Thomas, S.; **Ind. Crop. Prod.** 2011, 51, 415.

Abe, k.; Yano, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, Bucharest, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2007.

Andresen, M., Stenstad, P., Moretro, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L., Stenius, P., Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose, **Biomacromolecules**, (2007).

CHINGA-CARRASCO, G.; Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: Morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**. v. 6, n. 1, 417, 2012.

Dash R, Foston M, Ragauskas AJ (2013) Improving the mechanical and thermal properties of gelatin hydrogels cross linked by cellulose nanowhiskers. **Carbohydr Polym** 91(2):638–645.

DUFRESNE, A. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. **Composite. Interfac**, v. 10, p. 369, 2003.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1–33, 24 set. 2010.

Eichhorn, S.J.; Baillie, C.A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P.; Dufresne, A.; Entwistle, K.M.; Herrera-Franco, P.J.; Escamilla, G.C.; Groom, Leslie H.; Hughes, M.; Hill, C.; Rials, Timothy G.; Wild, P.M. Review - Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, 36, 2107-2131, 2009.

FERREIRA, E. E. (2002) *Lamas de minérios de ferro: agregação / dispersão e reologia*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 190p. (**Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas**).

GHOSE, T.K. Measurement of cellulase activities. **Pure and Applied Chemistry**, v. 59, 1987, p. 257- 268

HE, M. (2012) *Slurry rheology of industrial minerals and its effects on wet ultra-fine grinding*. Sweden: **Luleå University of Technology**, 68p. (Doctoral Thesis).

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 50, n. 24, p. 5438–66, 2011.

KLEIN, B. (2002) *Rheology of mineral suspensions*. **Curso Interno da Samarco Mineração SA**.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2013. 85 f.

Kerekes RJ (2005) Characterizing refining action in PFI mills. **TAPPI** **4(3):9–14**.

Kaushik A, Singh M (2011) Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydr Res** 346:76–85.

Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/ cellulose whiskers nanocomposites materials, **Composite Science and Technology** (2007), 67, 2535.

Siqueira G., Dufresne A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, 10, 425-432, 2010.

Siró, I. et al. Highly transparent Films carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 119, n. 5, p. 2652-2660, 2011.

Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2002): *Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications*. *Macromol. Rapid Commun.* 25: 771-787.

Stelte, W. e Sanadi, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

Uetani, K.; Yano, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, Washington, v. 12, n. 2, p. 348-353, 2011.

### 3 Caracterização de Nanofibrilas de Celulose Vegetal

#### 3.1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico mundial avança cada vez mais no caminho dos processos biotecnológicos, como a substituição de processos químicos convencionais por processos enzimáticos, devido à tendência de prevalência das políticas ambientais (Coelho, 2001). A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas vegetais, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, amplia oportunidade para avanços (Eichhorn et al., 2010; Ortega; Baillie, 2011).

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é formada por regiões amorfas que surgem como imperfeições nas microfibrilas, e por regiões cristalinas. Dependendo do procedimento utilizado, a nanocelulose obtida pode estar na forma de nanowhiskers e/ou nanofibrilas, onde os nanowhiskers são considerados nanocristais curvos, e nanofibrilas quando possuem um grande comprimento. Ambos com dimensões inferiores a 100 nm (Pereira, 2010).

Além das excelentes propriedades mecânicas apresentadas pela celulose nanocristalina (CNC) em relação a outras nanopartículas, a vantagem de apresentarem elevada superfície específica por massa de material as tornam altamente atrativas (Dufresne 2003, Dufresne, 2002). Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas mudanças significativas em propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

Para a obtenção dessas partículas nanométricas se faz necessário diversos processos químicos ou mecânicos, iniciando pelos pré-tratamento para obtenção da celulose (desengraxamento, tratamentos alcalinos e/ou branqueamento) e finalizando com o processo de hidrólise ácida ou processo mecânico para assim ocorrer a obtenção das nanopartículas. Através desses tratamentos, verifica-se que há um aumento na resistência mecânica, reduz a absorção de água, diminui o grau de agregação, remove a lignina residual e obtém nanopartículas altamente cristalinas (Pereira, 2010)

No entanto, métodos menos agressivos ao meio ambiente para obtenção de nanopartículas de celulose são necessários, os quais visam a diminuição de produtos químicos utilizados (processo químico) e a diminuição do gasto energético (processo

mecânico), formando assim um processo biotecnológico, onde se faz um pré-tratamento enzimático combinado com processo mecânico.

Neste sentido e com base no conhecimento previamente introduzido sobre os processos de produção de nanocelulose vegetal, o presente capítulo tem como objetivo avaliar e caracterizar as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas de nanofibrilas de celulose obtidas pelo processo biotecnológico.

### **3.2 Materiais e Métodos**

As informações sobre a obtenção dos materiais, preparo das amostras e o processo biotecnológico – enzimático e mecânico – seguiram os mesmos procedimentos descritos nos itens 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4, respectivamente.

#### **3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada com o objetivo de avaliar qualitativamente as modificações químicas dos geis nanofibrilares de celulose produzidas pelo processo biotecnológico, por meio da identificação das bandas características dos polímeros e das possíveis alterações em bandas características da madeira.

Para isso, os ensaios foram realizados em um espectrômetro Tensor 37 (Bruker), equipamento com esfera de integração e operado em modo de refletância direta, pertencente ao laboratório de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O equipamento foi configurado para a realização de 32 varreduras em transmitância de resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e leituras entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas a partir de uma liofilização e moagem para uma melhor dispersão em pastilhas de KBr com 1% de pasta.

#### **3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)**

Para auxiliar a caracterização química, utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA) com o objetivo de avaliar a interação (física ou química) a pasta de nanofibrilas de celulose vegetal.

Para a obtenção da curva termogravimétrica (TGA) e a derivada (DTG) utilizou-se um sistema de análise térmica TGA-60 (Shimazu, Japão), pertencentes ao laboratório

da Madeira da Embrapa Floresta, Colombo-PR. Para tanto, empregou-se atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de 50 ml. min<sup>-1</sup>, intervalo de temperatura ambiente a 600°C e taxa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>. Um recipiente de platina foi utilizado para a alocação das amostras no equipamento.

### **3.2.3 Difração de Raios –X**

A determinação da cristalinidade da celulose e dos derivados produzidos foram realizadas no centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). O equipamento utilizado foi o difratômetro de Raios-X D8 ADVANCE BRUKER. A configuração adotada para a análise foi operado a 40 kV com uma corrente de 40 mA, com comprimento de onda de 1,5418 Å.

### **3.2.4 Morfologia de nanofibrilas de celulose**

A morfologia das nanofibrilas foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para a obtenção das amostras, o gel foi diluída em álcool etílico, centrifugada em um período de 10 min., onde o sobrenadante foi descartado. Esse processo foi repetido por quatro vezes, e posteriormente o resultado foi colocado em banho de ultra-som para ocorrer a dispersão das partículas.

Para as análises de MEV, o gel obtido foi colocada em lamínulas e secas em estufa a 60°C por 48h. A microestrutura e a topografia das nanofibrilas foram avaliadas por meio de imagens microscópicas. A superfície da amostra a ser analisada foi recoberta em pó de ouro. Na sequência foram obtidas imagens com aumento de 5000 a 30000 vezes por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL, JSM-6610LV. O diâmetro médio das nanofibrilas foi calculado com o auxílio do programa ImageJ.

As análises de MET, o gel centrifugado foi depositado duas vezes sobre um suporte ultrafino (“grid”) de cobre e deixado secar a temperatura ambiente. A Microscopia Eletrônica de Transmissão investiga a estrutura interna e proporciona informações sobre detalhes microestruturais. As análises foram realizadas em um equipamento de Microscópio Eletrônica de Transmissão 120Kev, Jeol, JEM-1400. As amostras analisadas, foram as que obtiveram maiores desempenhos nas propriedades químicas

e físicas. Onde as mesmas obtiveram analisadas feitas pela suas dimensões de diâmetro em uma escala de 100 nm.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho

As análises obtidas por infravermelho têm como objetivo avaliar as bandas características do material estudado. Primeiramente verifica-se as bandas do material de partida (testemunha) para posteriormente verificar as bandas do material modificado, tendo bandas pré-estabelecidas. Diante disto, para o melhor entendimento através de comparações, a celulose empregada nesse estudo foi detalhada por infravermelho, mostrada na Figura 3.1.

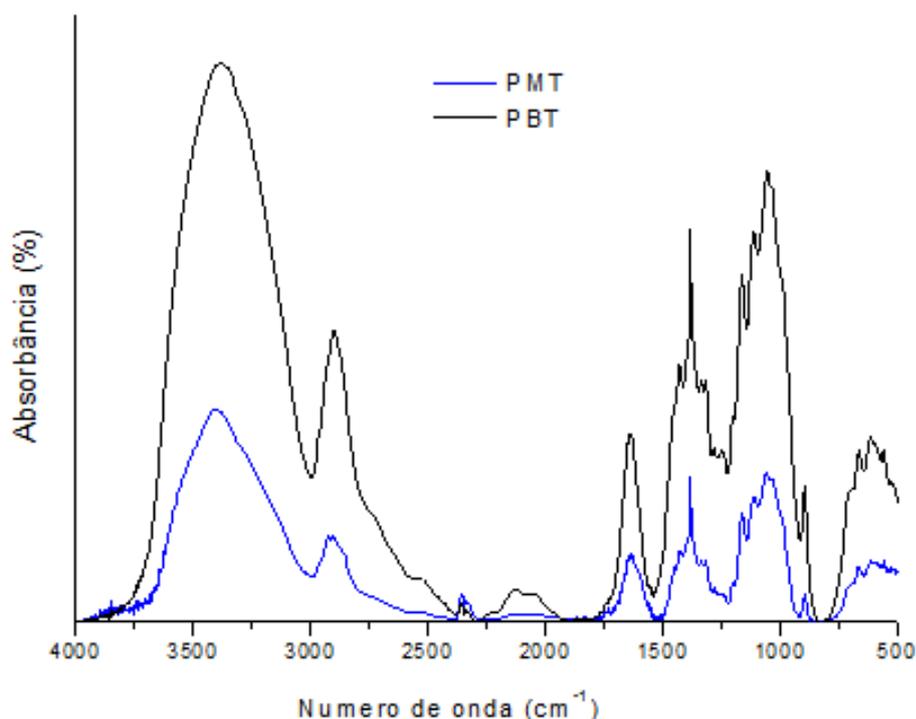


Figura 3.1. Espectro do FTIR das amostras sem presenças de enzimas: PMT – Polpa Marrom; PBT – Polpa Branca.

A análise do FTIR evidenciou a capacidade de diferenciar bandas características do grau de ordenação da celulose, onde uma alteração na cristalinidade da amostra faz com que o perfil espectral das amostras seja alterado, aumentando ou diminuindo a intensidade ou mesmo desaparecendo e surgindo picos característicos das regiões cristalinas das amostras.

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram os espectro de infravermelho dos géis de nanofibrilas de celulose.

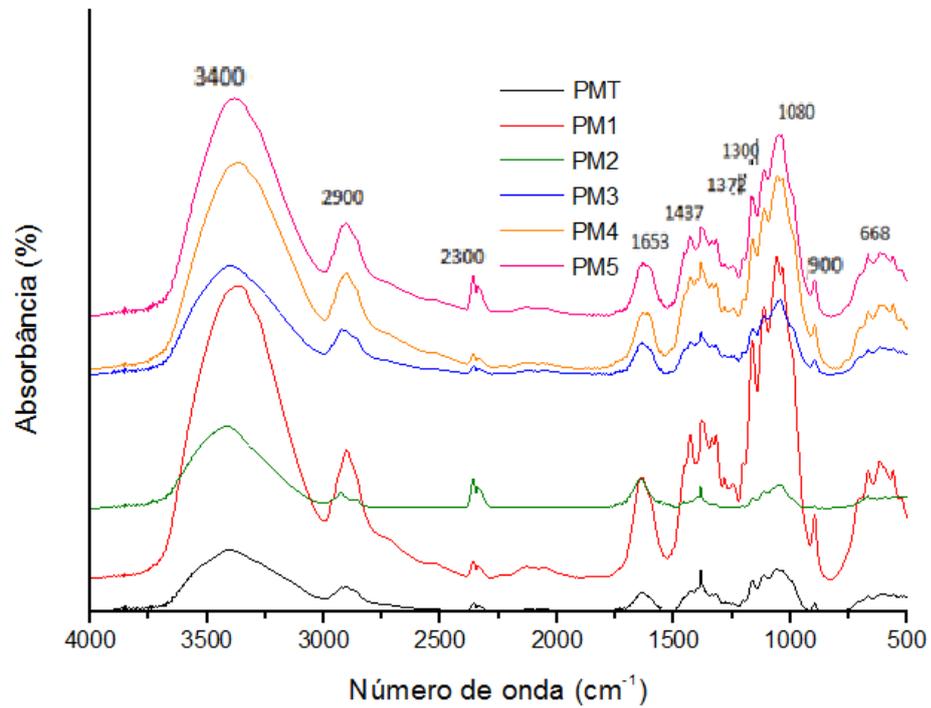


Figura 3.2. Espectro do infravermelho de nanofibrilas de celulose vegetal de polpa *kraft* marrom.

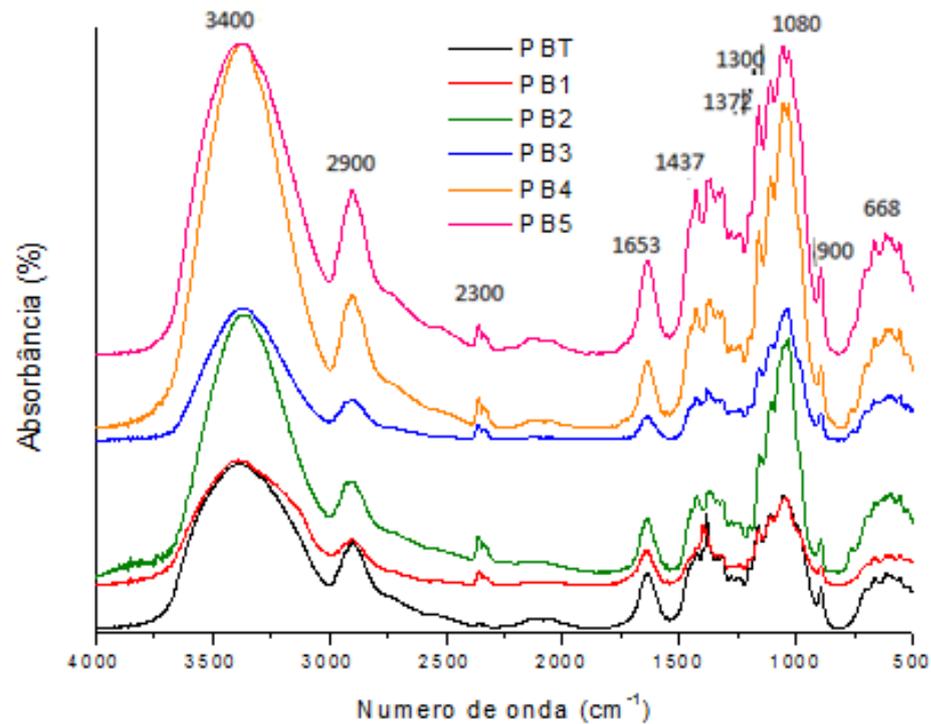


Figura 3.3 Espectro do infravermelho de nanofibrilas de celulose vegetal de polpa *kraft* branqueada.

As principais diferenças sofridas pelas amostras após o pré-tratamento enzimáticos aplicados em relação à amostra sem o pré-tratamento (testemunhas) estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Principais bandas que sofreram alterações com o processo biotecnológico com a presença de enzimas

Vibração da ligação	Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espécie química
(O-H)	3400	Água; celulose
(C-H)	2900	-
CH	2300	-
(C=O) Conjugada;(HOH)	653	Lignina, água absorvida
(CH <sub>2</sub> )	1437	Lignina, carboidratos
(CH); (COO)	1372	Celulose e hemicelulose
(C-H)	1300	Celulose
(CH)	1080	Celulose e Hemicelulose

Na região de 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  para ambas as polpas, verifica-se que estas sofreram um alongamento no pico 3400 $\text{cm}^{-1}$ . Ciolacu et al., (2011) atribuíram esse alongamento como um estiramento vibracional OH-, Para a amostra de PM1, a qual permaneceu mais tempo com o processo enzimático (2 horas) obtiveram maior alongamento do pico, já para os demais o aumento foi gradual conforme o aumento da carga enzimática.

Amostras amorfas apresentaram bandas mais nítidas e com menor intensidade, em comparação para as amostras com maior cristalinidade. Já no pico de 2900 $\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao alongamento vibracional do C-H, quanto maior a cristalinidade da amostra, menor é a intensidade da banda, esse pico foi observado o aumento conforme aumenta a carga enzimática.

As bandas de absorção a partir do 1500-899  $\text{cm}^{-1}$  região mostraram um aumento na intensidade conforme o aumento da carga enzimática. A banda de absorção no infravermelho em 1437  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a um CH<sub>2</sub> com vibração de flexão simétrica, aumentou, sendo a amostra que apresentou maior intensidade no pico foi a amostra de polpa *kraft* marrom (PM) com a carga de 0,01% e com o maior tempo de contato (2 horas

(PM1)). Esta banda é conhecida como a banda de cristalinidade, indicando que um aumento na sua intensidade reflete aumento no grau de cristalinidade das amostras. A absorção da banda  $900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a C-O-C alongamento da ligação glucosídica  $\beta$ -(1 - 4), concebida como banda amorfa, sendo observado um aumento para todas as amostras observadas, conforme o aumento da carga enzimática.

Pastore et al. (2008), refere-se a região  $1320\text{ cm}^{-1}$  a vibração de flexão deligação atribuindo a celulose I e celulose II. Na região de  $1160\text{ cm}^{-1}$  a vibração de C-O-C assimétrica em celulose I e celulose II. Na região de  $1059$  e em  $1034\text{ cm}^{-1}$ , vibração de estiramento CO atribuída a celulose e hemicelulose.

Celulose do tipo I é o polimorfo encontrado na celulose nativa, encontrada na natureza, que pode ser descrita por uma célula unitária triclinica [celulose I $\alpha$ ] ou monoclinica [celulose I $\beta$ ] (Isogai *et. al.*, 1989) e o polimorfo tipo II (celulose II) pode ser obtido por meio de merceirização ou regeneração da celulose nativa, no polimorfo do tipo II as cadeias de celulose encontram-se orientadas de forma anti-paralela, provavelmente devido a iterações de hidrogênio mais fortes em comparação à orientação paralela, esse tipo de orientação antiparalela das cadeias de celulose é responsável pela maior estabilidade do polimorfo do tipo II em comparação ao polimorfo do tipo I. Apesar do polimorfo do tipo I ser menos estável que o tipo II, o primeiro apresenta maior e módulo elástico. A transição da estrutura do tipo I para o tipo II é irreversível, dado que o tipo I é um produto da biossíntese. (Hon *et al.*, 1991)

### 3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA; DTG)

Com a caracterização por termogravimetria foi possível estabelecer as temperaturas de degradação térmica, o efeito da adição de enzimas como pré-tratamento.

A Figura 3.4 apresenta as curvas termogravimétricas (A1) e (A2) e na Figura 3.5 as derivas (B1) e (B2) da perda de massa em função da temperatura para os géis de nanofibrilas de celulose de polpa *kraft* branca e marrom, realizadas com o objetivo de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para os termogramas dos géis.

Por meio da Figura 3.4 e Figura 3.5 observou-se que entre os cinco testes com a polpa *kraft* marrom, a PM4 foi a que obteve maior estabilidade térmica, com temperatura de início de  $27,76^{\circ}\text{C}$ , obtendo assim um aumento em sua estabilidade de 21, 75% comparada com sua testemunha. Já para os géis de polpa *kraft* branca os padrões das

amostras com tratamento diminuíram sua estabilidade térmica comparada com a amostra testemunha chegando a uma porcentagem de 71,54%.

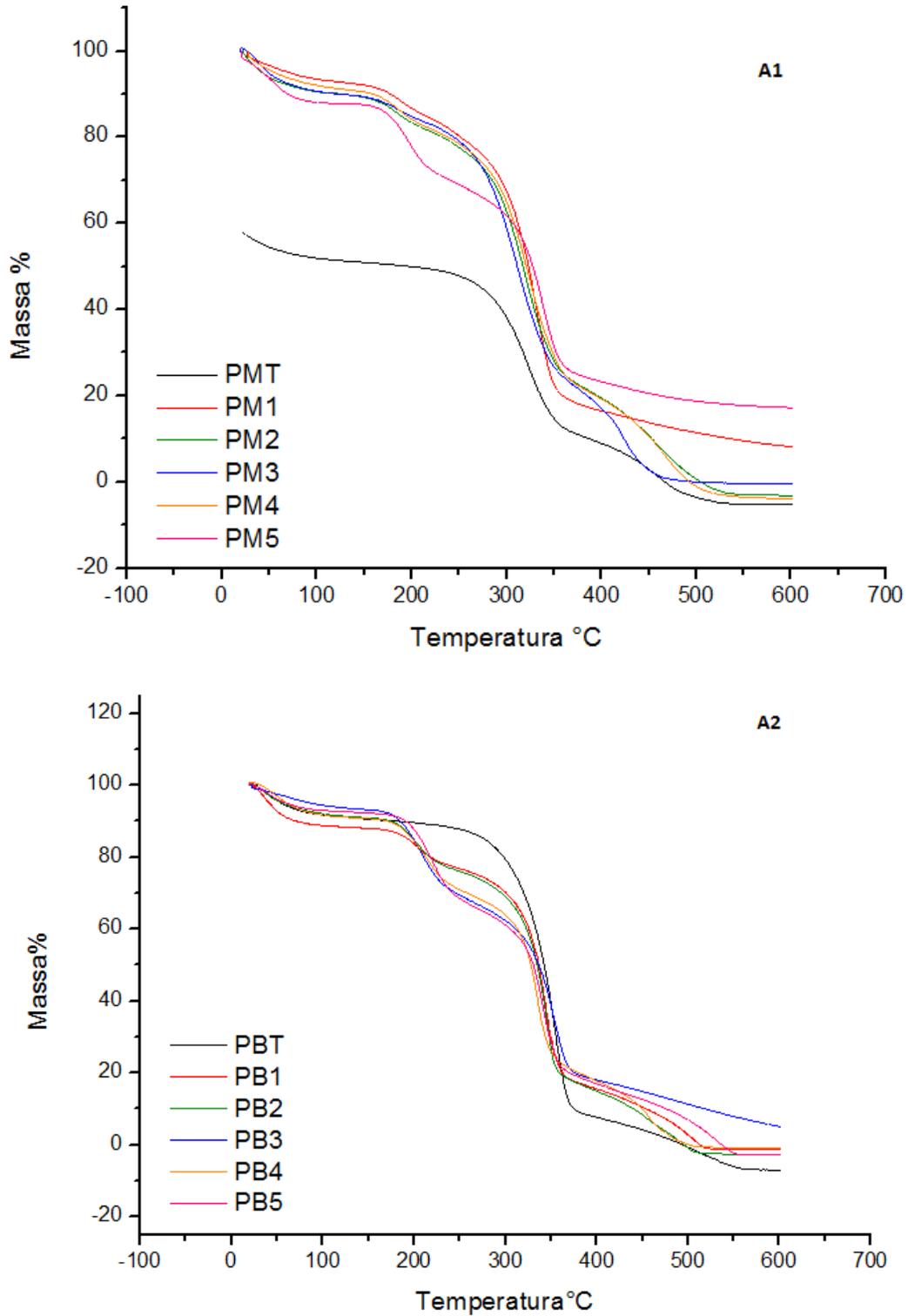


Figura 3.4. Curvas termogravimétricas (A1) e (A2) para polpas *kraft* marrom e branca respectivamente.

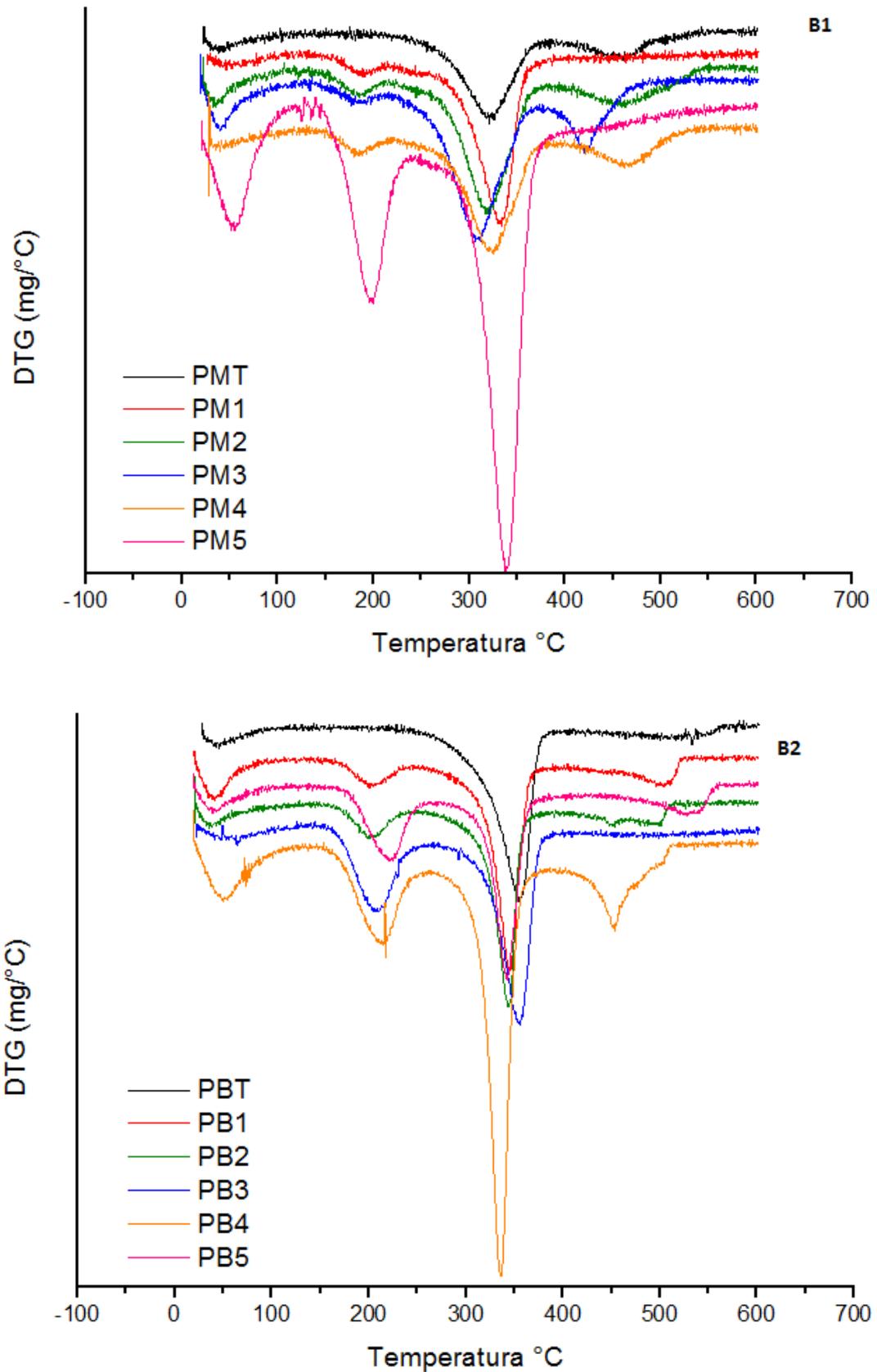


Figura 3.5. Curvas de derivadas da termogravimétrica (B1) e (B2) para polpas *kraft* marrom e branca respectivamente

Identificou-se que as formulações estudadas são termicamente estáveis no intervalo aproximado de temperatura entre 0 a 180°C nas amostras de polpa *kraft* marrom e na faixa de 0 a 280°C nas amostras de polpa *kraft* branca. A partir dessas temperaturas teve-se início um processo de decomposição térmica, que aconteceu em apenas um estágio, entre 300 a 350°C para ambas polpas. Sabendo-se que para hidrólise ácida a perda de massa inicia-se em 239°C para os nanocristais (Fukuzumi et. al., 2009; Petersson et. al., 2007), observando assim que as amostras de polpas brancas são 17% mais estáveis comparadas com tratamento químico.

De acordo com Kim et. al. (2001), perdas de massa em temperaturas inferiores a 100°C devem-se à perda de água. Entre 300°C e 360°C a perda de massa acontece de forma bastante intensa, seguida de pequenas perdas até 800°C.

Na literatura é discutido que a modificação de materiais celulósicos podem gerar produtos com propriedades térmicas indesejadas (Fukuzumi et. al., 2009; Petersson et. al., 2007), o que pode estar associado a variações na cristalinidade sofridas pelo material durante a modificação, bem com novos mecanismos de degradação devido às novas interações e/ou ligações formadas. Porém nesse estudo encontrou-se amostras termicamente estáveis.

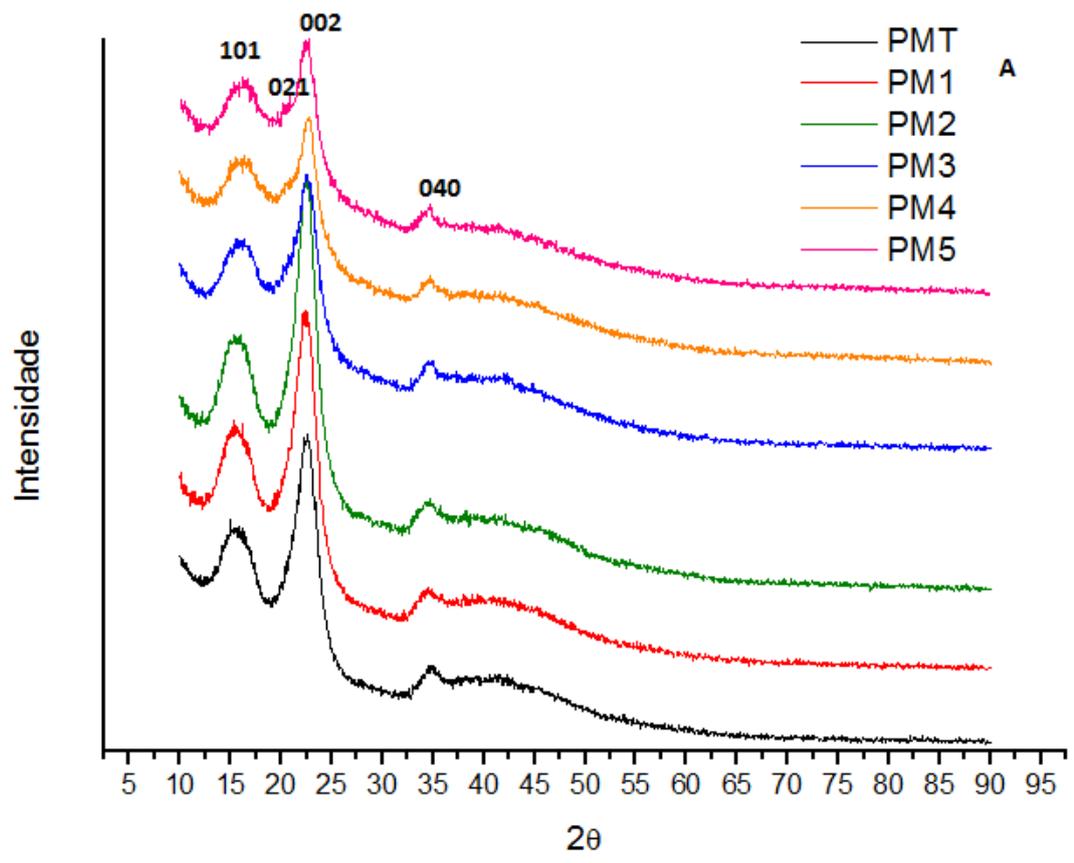
### 3.3.3 Difração de Raios – X

Na Figura 3.6 está descrito a investigação estrutural da celulose por raios – X. Durante as hidrólises enzimáticas foi observada uma diminuição da intensidade das curvas conforme o aumento da carga enzimática. No entanto, a cristalinidade para amostras se manteve próxima às outras hidrólises. Foi observado que a celulose encontrada é do Tipo II Pastore et al (2008) (Hon et. al., (1991) e Isogai et. al., (1981)).

Os ângulos observados para caracterizar em celulose Tipo II são: referentes aos planos 101 ângulo de 15.1, 021 ângulo de 20.1, 0,02 ângulo 21.9 e 040 ângulo de 34.7.

Sendo que para o gel de polpa marrom conforme ocorreu o aumento da carga enzimática ocorre a diminuição dos picos evidentes, já para o gel de polpa branca a amostra PB5, maior carga enzimática, obteve os picos evidentes equivalentes a amostra testemunha e as demais obtiveram uma diminuição nos seus picos.

A possível causa para tal fator pode ter sido a maior carga de enzimas, o que pode ter feito ocorrer a degradação tanto da região amorfa quanto cristalina das amostras.



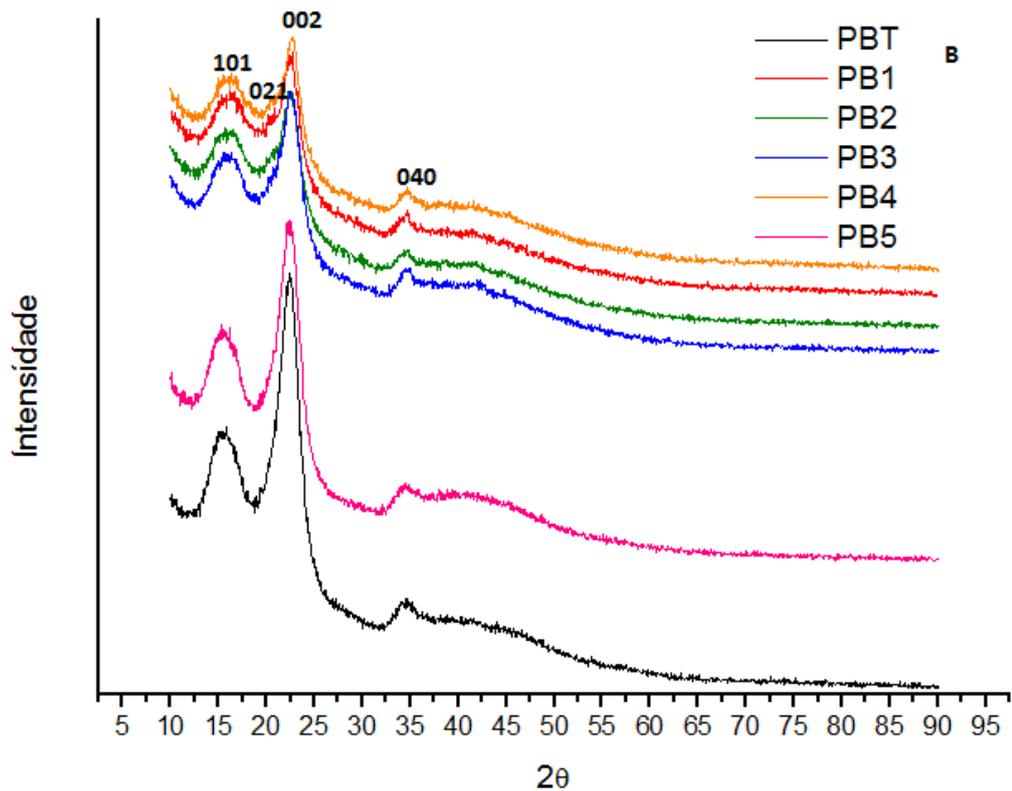


Figura 3.6. Difratoograma de RAIO-X dos processos das pastas nanofibriladas. Onde: A se refere a pasta marrom e B a pasta branca

### 3.3.4 Análise morfológica das nanofibrilas de celulose obtidas por método biotecnológico

Conforme pode ser observado na Tabela 3.2 o bioprocesso produziu pastas de nanofibrilas de celulose sendo que para pasta brancas (PB) obtiveram diferenças significativas nas dimensões dos diâmetros comparado com as testemunhas, já na pasta marrom obtiveram diferenças significativas para as amostras PM1, PM4 e PM5, onde entre elas não obtiveram diferenças.

O processo biotecnológico conseguiu obter nanofibrilas, conforme alguns autores indicam que para se classificar um material como nano, basta ter uma das dimensões menores que 100 nm. Com isso, pode-se observar que as polpas marrom obtiveram uma maior diminuição do diâmetro das nanofibrilas comparadas com as polpas brancas, Pacheco-Togal, Jalali, 2011).

Tabela 3.2. Media e análise estatística dos diâmetros das nanofibrilas

	Amostra	Diâmetro nm
P. Marrom	PMT	100,6 b
	PM1	23,4 a
	PM2	92,8 ab
	PM3	43,4 ab
	PM4	20,8 a
	PM5	26,6 a
	Valor - F	2,28
Valor - P	0,1122	
P. Branca	PB1	27,8 a
	PB2	30,4 a
	PB5	34,7 a
	PB3	36,4 a
	PB4	41,6 a
	PBT	99,5 b
	Valor - F	0,79
Valor - P	0,5778	

Onde: PMT: polpa marrom testemunha; PM: polpa marrom; PBT: polpa branca testemunha; PB: polpa branca; médias na coluna seguidas por letras iguais não apresentam diferença estatisticamente significativa, de acordo com o teste LSD de Fisher.

As amostras que obtiveram menor diâmetro foram as que estiveram maior tempo em contato com as enzimas (2 horas). Por tanto, observa-se na Figura 3.7 as amostras que obtiveram menores diâmetros (PM1 e PB1) apresentadas em imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

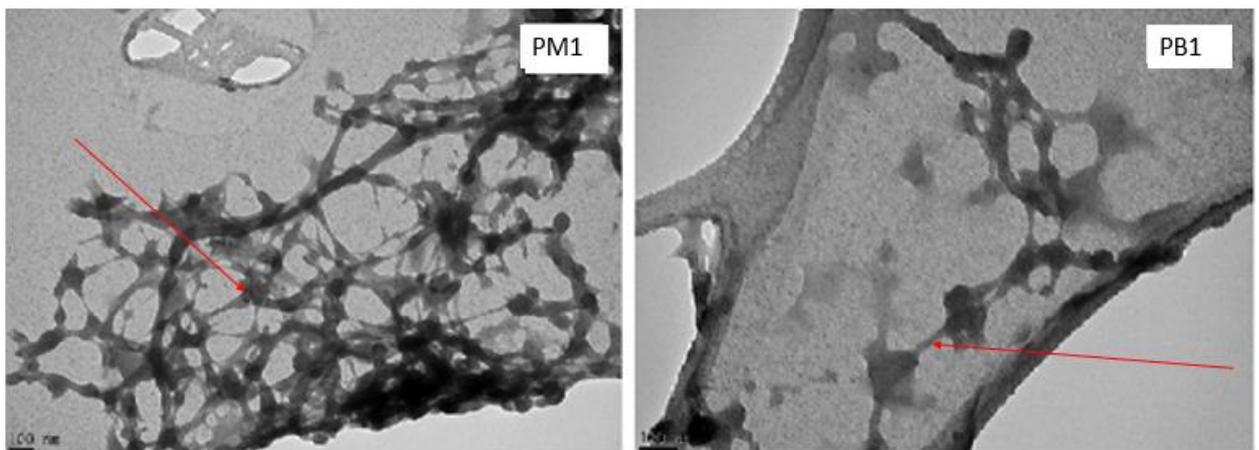


Figura 3.7. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras PM1 e PB1, com aumento de 10 nm.

Pode-se observar que para ambas as pastas PB e PM verifica-se que as dimensões do diâmetro foram menores que 100 nm, classificando-as assim como

nanométricas (Pacheco-Togal, Jalali, 2011). As dimensões de comprimento não puderam ser estudadas devido a grande aglomeração e ao grande comprimento verificado.

O processo de desfibrilação biotecnológico resultou em uma diminuição da parede celular das fibras, produzindo nanofibrilas, como é possível perceber nas Figuras 3.8 e 3.9.

Como já encontrado em algumas bibliografias, nanoestruturas são elementos que apresentam pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm (Stelte e Sanadi, 2009; Qua e Hornsby, 2011).

Na análise morfológica pode-se observar que a amostra de polpa marrom sem pré-tratamento enzimático possui aspecto bem amorfo, já para as demais consegue-se observar arranjos bem cristalinos.

Com as dimensões de diâmetro das amostras estabelecidos, consegue verificar a eficácia do processo biotecnológico. Onde segundo Foelkel (2009) relata que as larguras de polpas branqueadas são encontradas com dimensões de 13~17  $\mu\text{m}$ .

Trepanier (1998) relata que o a largura, comprimento e forma da fibra se altera durante a polpação e branqueamento, onde estas alterações podem afetar o desempenho do produto (Braaten e Moteberg, 2004).

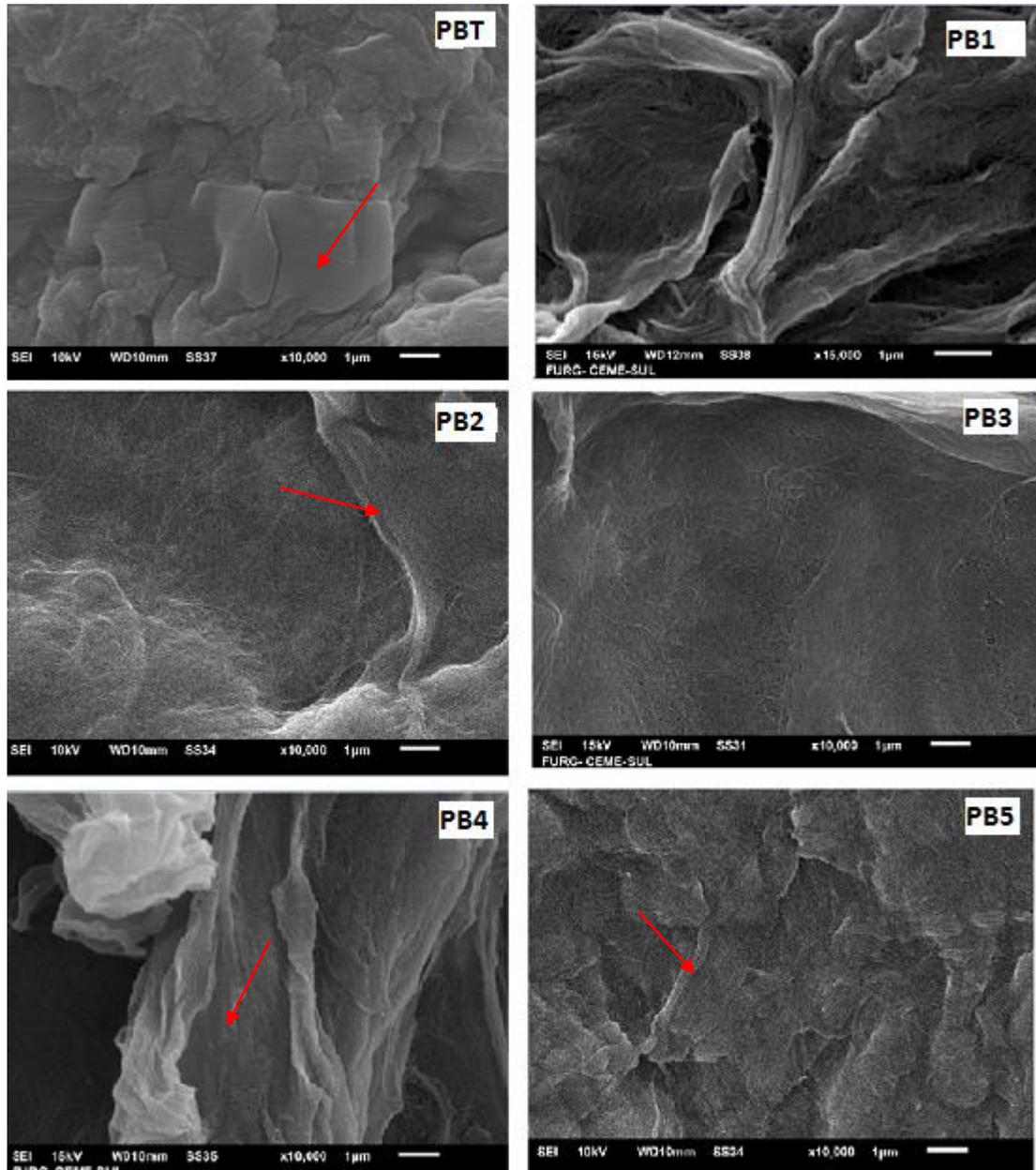


Figura 3.8. Morfologia das amostras de nanofibrilas obtidas a partir de polpa kraft branca por Microscopia Eletronica de Varredura

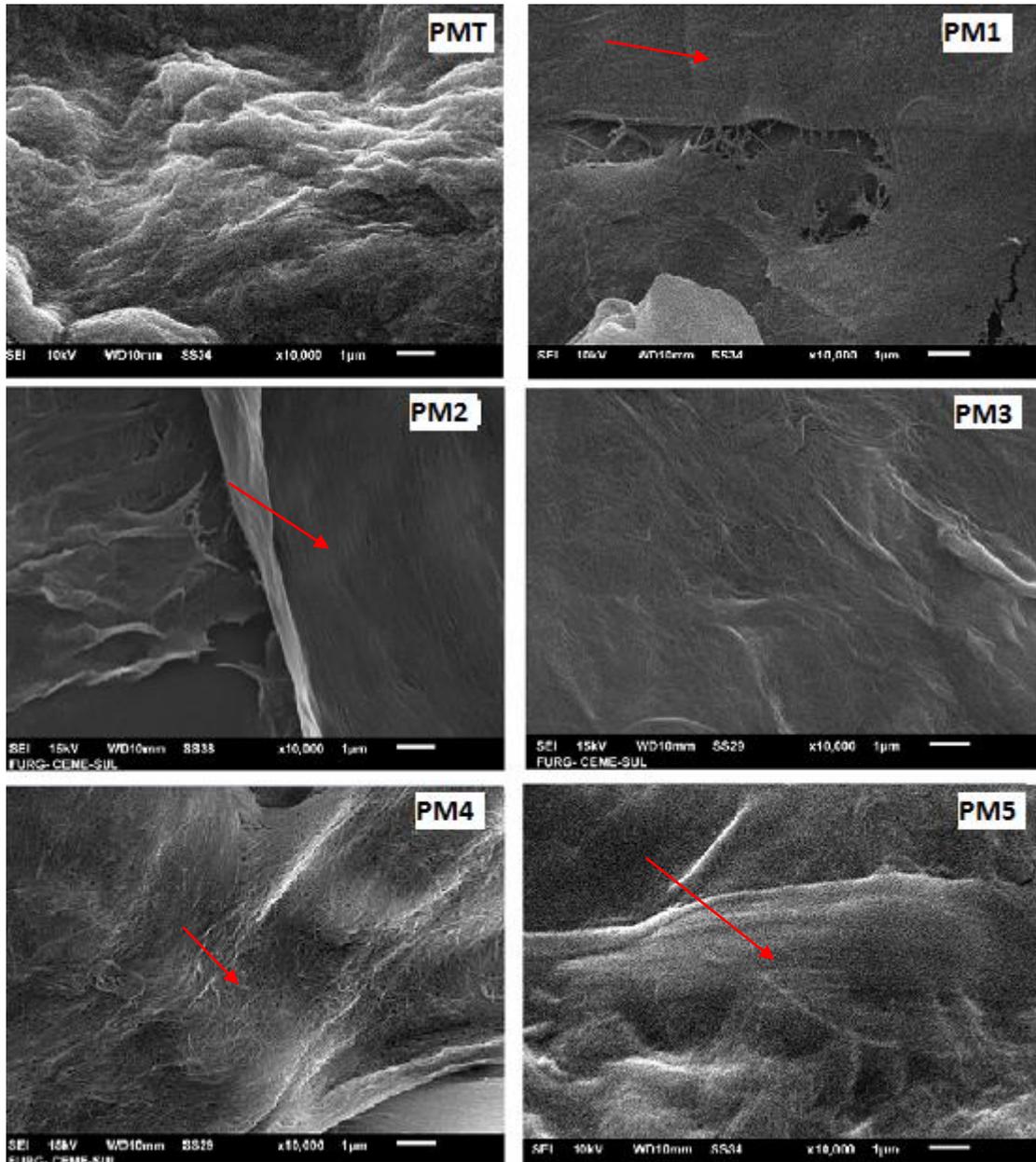


Figura 3.9. Morfologia das amostras de nanofibrilas obtidas a partir de polpa kraft marrom por Microscopia Eletronica de Varredura.

### 3.4 Conclusão

- A propriedade termogravimétrica identificou-se que as nanofibrilas de celulose de polpa marrom tornam-se mais termicamente estáveis, já a de polpa branca diminui sua estabilidade térmica.
- Nas propriedades de cristalinidade, DR-X, consegue-se verificar a diminuição dos picos característicos da cristalinidade da celulose tipo II, para ambas as amostras. Observando-se que a amostra PB5, que permaneceu com maior concentração de enzimas, um alongamento maior.
- A amostra com a menor porcentagem de enzimas, para polpa branca e marrom, foi a que se verificou menor diâmetro de nanofibrilas. Obtendo-se assim nanofibrilas através da menor carga enzimática utilizada.
- Pré-tratamento com menor carga enzimática é o mais adequado para obtenção de nanofibrilas de celulose.

### 3.5. Referencias Bibliográficas

Bajpai, S. K. et al. Cellulose Nano Whiskers (CNWs) Loaded-Poly (sodium acrylate) Hydrogels. Part-I. Effect of Low Concentration of CNWs on Water Uptake. **Journal of Macromolecular Science**, Part A, v. 50, n; 5, p. 466-477. 2013.

BRAATEN, K. R.; MOLTEBERG, D. A mathematical method for determining fiber wall thickness and fiber width. **Tappi Journal**, v.3, n.2, p.9-12, 2004.

CIOLACU, D.; POPA V. I. E RITTER, H.. Cellulose derivatives with adamantoyl groups. **Journal Applied Polymers Science**, v. 100, p.105, 2006.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**. v. 86, p. 484–494, 2002.

Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A. N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A. S. Review : Current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal Materials Science**, 45, 1–33, 2010.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: **Eucalyptus Online Book**, cap.14, 2009. 110p.

Fukuzumi, H.; Saito, T.; Wata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation. **Biomacromolecules**, 10, 162-165, 2009.

HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. Wood and cellulosic chemistry. **Marcel Dekker**. ed.2, 928p. 1991.

Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T., Atalla, R., Solid-state CP/MAS carbono – 13 NMR study of cellulose polymorphs, **Macromolecules** (1988)

KIIM, J.-J.; KANG, S.-M.; CHOI, Y.-S. KIM, G.-H. Microfungi potentially disfiguring CCA-treated wood, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 60, n. 3, p. 197-201, 2002.

Pacheco-Torgal F., Jalali S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**. 25:582-590.

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucaliptos plantadas no Brasil. **Documentos da Embrapa Florestas**, Colombo, n. 38, 2010.

Qua E. H., Hornsby P. R., Sharma H. S. S., Lyons G. (2011). Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. **Journal of Materials Science**. 46:6029-6045.

Samir, M. A. S. A.; Aloin, F.; Dufresne, A.; **Biomacromolecules** 2005, 6, 612.

Stelte, W. e Sanadi, A. R. Preparation and Characterization of Celulose Nanofibers from Twow Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, doi: 10.1021/ie9011672, 2009.

TREPANIER, R. J. Automatic fiber length and shape measurement by image analysis. **Tappi Journal**, v.81, n.6, p. 152-154, 1998.

ZUGENMAIER, P. Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures, **Springer Series in Wood Science**, Berlin , p. 175-206, 2008.

#### 4. Conclusão Geral

De acordo com os resultados observados e nas conclusões parciais nos dois capítulos de desenvolvimento do presente trabalho, faz-se as seguintes conclusões.

- Em suma, a produção de suspeções nanofibrilar de celulose via processo biotecnológico mostrou-se eficaz para a diminuição do gasto energético, obtendo melhoras significativas nas propriedades tecnológicas avaliadas.
- O gasto energético foi reduzido com o aumento da carga enzimática no pré-tratamento, onde o gel marrom obteve um menor gasto energético e um maior rendimento.
- Os géis nanofibrilares de celulose vegetal foram classificadas em pseudoplasticas conforme a propriedade de viscosidade.
- Nas propriedades de cristalinidade, conseguiu-se caracterizar as nanofibrilas de celulose como celulose do tipo II.
- Observou-se um aumento na estabilidade termogravimétrica para ambos os géis, tornando-se mais resistentes termicamente para os géis de polpa marrom comparados com suas testemunhas.
- As morfologia das amostras pode-se observar a amostra PM1 e PM4 obtiveram um menor diâmetro de suas nanofibrilas.
- Fica como trabalhos futuros a produção de filmes finos e analisar suas propriedades mecânicas, assim como a análise de biocompatibilidade.