



**Raphael Simões Bacellar**

**Avaliação de rotas para obtenção de nanocelulose  
a partir de fibras de coco**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida  
Co-orientador: Prof. Marcos Henrique de Pinho Mauricio

Rio de Janeiro  
Setembro de 2014



**Raphael Simões Bacellar**

**Avaliação de rotas para obtenção de nanocelulose  
a partir de fibras de coco**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. José Roberto Moraes d’Almeida**

Orientador e Presidente  
Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio**

Co-Orientador  
Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges**

Instituto Militar de Engenharia – IME

**Profa. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré**

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

**Profa. Cecília Vilani**

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

**Prof. José Eugênio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do  
Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 05 de setembro de 2014.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

**Raphael Simões Bacellar**

Mestre em Engenharia de Materiais pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Abril/2010). Graduado em Desenho Industrial pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ficha Catalográfica

Bacellar, Raphael Simões.

Avaliação de rotas para obtenção de nanocelulose a partir de fibras de coco / Raphael Simões Bacellar; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida; co-orientador: Marcos Henrique Pinho Maurício – 2014.

161 f.: il.; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. nanocelulose. 3. caracterização. 4. fibras de coco. 5. tratamento químico. I. d'Almeida, José Roberto Moraes. II. Maurício, Marcos Henrique de Pinho. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

*“Não há maior indício de insanidade do que fazer a  
mesma coisa e esperar resultados diferentes.”*

Albert Einstein



## **Agradecimentos**

Agradeço todos os amigos, colegas, professores e familiares envolvidos no desenvolvimento dessa tese. Dentre todas as pessoas envolvidas, houve algumas que foram de fundamental importância. São elas:

Roberto de Avillez, Cecilia Vilani, Renzon Cosme, Marcos Henrique Pinho, José Roberto d’Almeida, Alexia Shellard, Simone Simões, Vera Araujo, Patrick Levy, Margarita Esteban

## Resumo

Bacellar, Raphael Simões; d'Almeida, José Roberto Moraes (Orientador); Maurício, Marcos Henrique Pinho (Co-orientador). **Avaliação de rotas para obtenção de nanocelulose a partir de fibras de coco.** Rio de Janeiro, 2014. 161p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Atualmente existe grande empatia da sociedade por produtos de origem renovável, devido à crescente conscientização da finitude dos recursos naturais. Um resíduo muito comum da agroindústria e gerado em grande escala, sendo majoritariamente descartado em lixões, é a casca de coco. Com o intuito de dar um aproveitamento a este resíduo, o presente trabalho experimentou diferentes metodologias para se isolar a nano celulose proveniente da fibra de coco e caracterizou os produtos das diferentes etapas do seu processo de extração. A metodologia que obteve os melhores resultados consistiu em deslignificar exaustivamente com NaOH até o licor remanescente não apresentar mais a coloração escura, lignina. Em seguida, foi realizado um tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH por duas vezes e a hidrólise com ácido sulfúrico. As etapas posteriores objetivaram a remoção do ácido através de seguidos ciclos de centrifugação com a remoção do sobrenadante acompanhado de diálise até que o meio externo atingisse pH neutro. A dispersão final da nano celulose em meio aquoso foi feita através do ultrassom. As caracterizações da celulose hidrolisada e dos produtos das etapas realizadas até o isolamento da mesma foram feitas por: análise térmica gravimétrica; por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura. Ao final foram determinadas as estabilidades térmicas das nano celuloses obtidas, os seus respectivos índices de cristalinidade e o tamanho do cristal obtido e os efeitos dos diferentes tratamentos experimentados. A lignina teve sua estrutura química atestada por FTIR, a partir do efluente gerado durante o isolamento da nano celulose, o licor negro.

## Palavras-chave

Nanocelulose; caracterização; fibras de coco; tratamento químico.

## Abstract

Bacellar, Raphael Simões; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor); Maurício, Marcos Henrique Pinho (Co-advisor). **Evaluation of methodologies to obtain nanocellulose from coir fibers.** Rio de Janeiro, 2014. 161p. PhD Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nowadays there is great empathy from society for products from renewable resources, due to growing awareness of the finiteness of natural resources. A very common residue of agribusiness and generated on a large scale, being largely discarded in landfills, is coconut shell. With the objective of giving a benefit to this residue, this work tried different methods to isolate the nanocellulose derived from coconut fiber and characterized the products of the different stages of the extraction process. The methodology, which achieved the best results, was the one which did the mercerization with NaOH until the remaining liquor does not look like a black liquor anymore. After that, the bleaching was made twice with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaOH and the hydrolysis was carried with sulfuric acid. Subsequent steps aimed to remove the acid from the fibers. The centrifugation was made and supernatant was removed, followed by dialysis until the external medium reached neutral pH. The final dispersion of nanocellulose in aqueous medium was performed using ultrasound. The characterizations of hydrolyzed cellulose and the products of the process steps was performed by TGA analysis; by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The thermal stabilities were determined from the obtained nanocellulose, their respective indices of crystallinity and crystal size achieved and the effects of the different treatments tested. The chemical structure of the generated effluent from the isolation of the nanocellulose black liquor was attested by FTIR.

## Keywords

Nanocellulose; characterization; coir fibers; chemical treatment.

# Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>16</b>
1.1. Objetivos	17
<b>2. Revisão bibliográfica</b>	<b>18</b>
2.1. Composição dos materiais lignocelulósicos	18
2.2. Coco	19
2.2.1. Aplicações do coco	19
2.3. Lignina	20
2.3.1. Isolamento da lignina	22
2.4. Hemicelulose	24
2.5. Celulose	25
2.5.1. Nanocelulose	26
2.5.2. Estrutura, formação e morfologia da nano celulose	27
2.5.3. Celulose II	30
2.5.4. Teoria de obtenção da Nanocelulose	31
2.5.5. Prática na obtenção da nanocelulose	34
2.5.6. Comportamento da nanocelulose	40
2.6. Técnicas de caracterização	42
2.6.1. Microscopia óptica em luz polarizada (MOLP)	43
2.6.2. Microscopia óptica	44
2.6.3. Difração de raios-X	44
2.6.4. Análise Termogravimetria (TGA)	47
2.6.5. Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	49
2.6.6. FTIR	52
<b>3. Materiais e métodos</b>	<b>53</b>
3.1. Material	55
3.2. Pré- processamento da matéria prima	55
3.2.1. Moagem da fibra	55
3.2.2. Lavagem e Separação da fibra	56
3.2.3. Peneiramento	56
3.2.4. Lavagem	57
3.3. Processos de isolamento da nano celulose	58
3.3.1. Deslignificação	58
3.3.2. Branqueamento	59
3.3.3. Hidrólise ácida	60
3.3.4. Hidrólise sobre as fibras branqueadas	61
3.3.5. Centrifugação	62
3.3.6. Diálise	63
3.3.7. Ultrassom e secagem da solução	63
3.4. Isolamento da lignina	64
3.4.1. Caracterização da Lignina – FTIR	64
3.5. Caracterização dos produtos das diversas etapas do isolamento da nanocelulose	65
3.5.1. Difração de raios-X	65
3.5.2. Análise Termogravimetria	66

3.5.3. MEV - Microscópio eletrônico de varredura	66
3.5.4. DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura	67
<b>4. Resultados e discussões</b>	<b>68</b>
4.1. Descrições do procedimento experimental	68
4.1.1. Pré - tratamento	68
4.1.1.1. Matéria prima bruta	69
4.1.1.2. Separação manual / Moinho	69
4.1.1.3. Lavagem	70
4.1.1.4. Peneiramento	71
4.1.1.5. Lavagem	72
4.2. Metodologia A e B	72
4.2.1. Metodologia A	72
4.2.2. Metodologia B	73
4.3. Metodologia 1	75
4.3.1. Metodologia 1 - Deslignificação	75
4.3.2. Metodologia 1 – Branqueamento	78
4.3.3. Metodologia 1 - Hidrólise ácida	79
4.4. Metodologia 2	80
4.4.1. Metodologia 2- Deslignificação	80
4.4.2. Metodologia 2 – Branqueamento	81
4.4.3. Metodologia 2 - Hidrólise ácida	84
4.5. Metodologia 3	87
4.5.1. Metodologia 3 - Deslignificação	87
4.5.2. Metodologia 3 – Branqueamento	87
4.5.3. Metodologia 3 - Hidrólise ácida	88
4.6. Metodologia 4	90
4.6.1. Metodologia 4 - Deslignificação	90
4.6.2. Metodologia 4 – Branqueamento	91
4.6.3. Metodologia 4 - Hidrólise ácida	92
4.7. Discussões sobre os resultados	94
4.8. Avaliação do difratograma obtido para a fibra pré-tratada e seu respectivo índice de cristalinidade	95
4.9. Difração de raios-X e MEV das amostras finais das metodologias 1 a 4	99
4.9.1. Difratogramas obtidos pelo produto final das amostras submetidas à metodologia 1	100
4.9.2. Difratogramas obtidos pelo produto final das amostras submetidas à metodologia 2	101
4.9.3. Difratogramas obtidos pelo produto final das amostras submetidas à metodologia 3	105
4.9.4. Difratogramas obtidos pelo produto final com as amostras submetidas à metodologia 4	108
4.9.5. Discussão sobre os difratogramas obtidos pelo produto final das metodologias executadas	113
4.9.6. Avaliação dos picos dos difratogramas	115
4.10. Análises dos difratogramas obtidos nas etapas de isolamento da nano celulose empregadas na obtenção da amostra Hidrólise 2	117
4.11. Microscópios eletrônicos de varredura e difração de raios-X das etapas de deslignificação e do branqueamento da metodologia 3 e 4	119

4.12. Avaliações termogravimétricas da fibra pré-tratada, das Etapas até a obtenção da nano celulose, hidrólise 2 e das amostras finais da metodologia 2, 3 e 4	125
4.13. DSC	130
4.14. Microscopia óptica	130
4.15. Isolamento da lignina	131
4.15.1. Caracterização da Lignina – FTIR	131
4.16. Considerações finais	132
<b>5. Conclusão</b>	<b>136</b>
5.1. Sugestões para próximos trabalhos	137
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>138</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>149</b>
<b>Apêndice B</b>	<b>157</b>

## Lista de figuras

Figura 1.1 – Descarte da casca do coco verde	16
Figura 2.1 – Do macro ao nano	18
Figura 2.2 – Estrutura do coco	20
Figura 2.3 – Típica estrutura da lignina	22
Figura 2.4 – Processo de isolamento da lignina	24
Figura 2.5 – Monômeros mais encontrados na hemicelulose	24
Figura 2.6 – Parede celular da fibra	26
Figura 2.7 – Fibras e fibrilas	27
Figura 2.8 – Variação de resistência em função do ângulo da camada S2	28
Figura 2.9 – Ligação glicosídica do monômero de celulose	28
Figura 2.10 – Ligações intramoleculares - pontes de hidrogênio e ligações primárias - longas cadeias poliméricas com alta força estrutural. Ligações intermoleculares – pontes de hidrogênio - anisotropia.	29
Figura 2.11 – Variação do cristal de celulose de tunicato, trigo e algodão	29
Figura 2.12 – Diferentes orientações do grupo hidroxila	30
Figura 2.13a e 2.13b – Fase triclinica e monoclinica respectivamente	30
Figura 2.14 – Nano fibrilas compostas por cristais ligados ao longo do eixo por domínios amorfos	32
Figura 2.15 – Etapas da hidrólise ácida	33
Figura 2.16 – Ácido Sulfúrico – whisker mais estável, pois apresenta carga de superfície negativa - repulsão eletrostática	33
Figura 2.17a e 2.17b – Fase quiral-nemática e nemática respectivamente	33
Figura 2.18 – Comprimento em função do volume do cristal	40
Figura 2.19 – Acessibilidade percentual em função do comprimento do cristal	41
Figura 2.20 – Temperatura em função do tamanho do cristal	42
Figura 2.21 – Textura quiral nemática da fase anisotrópica de uma suspensão de celulose	43
Figura 3.1 – Fibra como recebida	55
Figura 3.2 – Moinho utilizado	56
Figura 3.3 – Agitador eletromagnético para peneiras utilizado	57
Figura 3.4 – Processo de deslignificação executado	59
Figura 3.5 – Fibras após o branqueamento. Esquerda – 1 etapa e Direita – 2 etapas.	60
Figura 3.6 – A) Centrifuga utilizada; B) Rotor; C) Material submetido à centrifugação	63
Figura 3.7 – A) Inicio da diálise a PH 2,14; B) detalhe da membrana utilizada; C) Diálise após 5 dias com PH 4,60	63
Figura 3.8 – A) espectrômetro utilizado; B) preparação da pastilha; C) pastilha pronta	64
Figura 4.1 – Etapas do pré-tratamento da fibra, cujos resultados serão explicitados ao longo do texto	68
Figura 4.2 – Fibra como recebida representando o material ligante que após a moagem se apresenta como pó	70

Figura 4.3 – A) Processo de lavagem sendo executado; B) Peneiramento; C) Fibra resultante	71
Figura 4.4 – Aparência de cinzas apresentada pelo material após a hidrólise A	73
Figura 4.5 – Difrátogramas dos produtos finais apresentados das fibras submetidas à metodologia A e B. observa-se um halo característico de materiais amorfos	73
Figura 4.6 – Aspecto apresentado pelas fibras após a hidrólise B	74
Figura 4.7 – Ebulição apresentada pela solução durante a deslignificação	76
Figura 4.8 – Fibras após secagem em estufa grudadas no filtro	77
Figura 4.9 – Solução entrando em ebulição durante o Branqueamento	78
Figura 4.10 – Escurecimento das fibras após a colocação do ácido nas fibras previamente branqueadas	80
Figura 4.11 – Aspecto de cinzas do material seco submetido à hidrólise 1	81
Figura 4.12 – Síntese das constatações empíricas feitas na metodologia 1 e levadas para metodologia 2.	81
Figura 4.13 – Coloração escura do licor apresentado após a segunda etapa de deslignificação	83
Figura 4.14 – Aparência do material após a repetição do branqueamento e equipamento usado para a lavagem/filtragem das amostras após a deslignificação e branqueamento	84
Figura 4.15 – Solução de nano celulose obtida por Rosa et al. (2010) e nano celulose obtida pela metodologia descrita acima	86
Figura 4.16 – Síntese das avaliações feitas na metodologia 2 e levadas para metodologia 3	86
Figura 4.17 – Diferença de tonalidade das amostras submetidas à: A) metodologia 2 e a B) metodologia 3	89
Figura 4.18 – Aparência apresentada pela fibra previamente tratada e submetida a hidrólise com $H_2SO_4$ por A) 30 minutos; B) 45 minutos e C) 60 minutos	89
Figura 4.19 – Síntese das constatações empíricas feitas na metodologia 3 e levadas para metodologia 4	90
Figura 4.20 – A) Licor resultante após 5 etapas de deslignificação; B) Licor resultante após 3 etapas de deslignificação; C) Licor resultante após 1 etapa de deslignificação	91
Figura 4.21 – Diferentes tonalidades apresentadas pelas fibras: A) fibras submetidas a 1 etapa de deslignificação; B) fibras submetidas a 2 etapas de deslignificação; C) fibra submetida a 3 etapas de deslignificação; D) fibras submetidas a 4 etapas de deslignificação; E) fibras submetidas a 5 etapas de deslignificação	91
Figura 4.22 – Aparência das fibras durante a colocação do ácido A) Colocação do ácido na metodologia 4 e B) colocação do ácido na metodologia 1	93
Figura 4.23 – Aparência do material hidrolisado após a secagem do material em estufa A) amostra submetida a hidrólise por 30 minutos, B) amostra submetida a hidrólise por 45 minutos, C) amostra submetida a hidrólise por 60 minutos	93
Figura 4.24 – Síntese das modificações empíricas feitas na metodologia 4	94
Figura 4.25 – Difrátograma da fibra pré-tratada de coco ilustra os típicos picos obtidos para fibras lignocelulósicas 1	97



Figura 4.26 – Difractogramas obtidos através da metodologia 1 com hidrólise ácida a 64%	101
Figura 4.27 – Difractogramas obtidos através da metodologia 2 com hidrólise ácida a 60%	102
Figura 4.28 – Produto final da metodologia 2 submetido à hidrólise 4	103
Figura 4.29 – Produto final da metodologia 2 submetido à hidrólise 5	103
Figura 4.30 – Produto final da metodologia 2 submetido à hidrólise 6	103
Figura 4.31 – Difractogramas obtidos através da metodologia 3 com hidrólise ácida a 55%.	106
Figura 4.32 – Amostra submetida à hidrólise 7	107
Figura 4.33 – Amostra submetida à hidrólise 8	107
Figura 4.34 – Amostra submetida à hidrólise 9	107
Figura 4.35 – Difractogramas obtidos através da metodologia 4 com hidrólise ácida a 50%	111
Figura 4.36 – Amostra submetida à hidrólise 10	111
Figura 4.37 – Amostra submetida à hidrólise 11	112
Figura 4.38 – Amostra submetida à hidrólise 12	112
Figura 4.39 – Difractograma das etapas executadas para obtenção da nono celulose	119
Figura 4.40 – Difractogramas obtidos pela amostras submetidas à metodologia 3	121
Figura 4.41 – Micrografias obtidas pelo MEV para as amostras submetidas à metodologia 3	122
Figura 4.42 – Difractogramas obtidos pela amostras submetidas à metodologia 4	123
Figura 4.43 – Micrografias obtidas pelo MEV para as amostras submetidas à metodologia 4	124
Figura 4.44 – A) Imagem feita com a amostra submetida à hidrólise 1; B) imagem feita com a amostra submetida à hidrólise 2	131
Figura 4.45 – Espectro obtido com a lignina extraída na primeira etapa da deslignificação	132

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Componentes dos materiais lignocelulosicos	19
Tabela 2.1- Tratamento mecânico da fibra	35
Tabela 2.2- Parâmetros usados na deslignificação	36
Tabela 2.3- Parâmetros usados no Branqueamento	37
Tabela 2.4 – Parâmetros usados na hidrólise ácida	38
Tabela 2.5 – Centrifugação	39
Tabela 2.6 – Tratamento ultra-sônico	39
Tabela 2.7 – Relações entre comprimento do cristal, índice de cristalinidade, teor de domínios amorfos, acessibilidade e fração ocupada pela superfície	40
Tabela 2.8 – DRX	47
Tabela 2.9 – Resumo das informações obtidas pelos pesquisadores	47
Tabela 2.10 – TGA	49
Tabela 2.11 – MEV	51
Tabela 2.12 – bandas normalmente encontradas na lignina	52
Tabela 3.1 – Fluxograma das etapas das metodologias executadas	54
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na deslignificação	58
Tabela 3.3 – hidrólises realizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 64%	61
Tabela 3.4 – hidrólises realizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 60%	61
Tabela 3.5 – hidrólises realizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 55%	62
Tabela 3.6 – hidrólises realizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50%	62
Tabela 4.1 – Demonstra a variação de tempo e temperatura usada com as três amostras obtidas com a metodologia 1	79
Tabela 4.2 – Demonstra a variação de tempo usada na hidrólise ácida utilizada na amostras submetidas à metodologia 2	85
Tabela 4.3 – Demonstra a variação de tempo usada na hidrólise ácida aplicada as fibras submetidas à metodologia 3.	88
Tabela 4.4 – Demonstra a variação de tempo usada na hidrólise ácida aplicada as fibras submetidas à metodologia 4.	92
Tabela 4.5 – Índice de cristalinidade atribuído à fibra de coco	97
Tabela 4.6 - Teor de celulose no coco determinado por diferentes autores	98
Tabela 4.7 – Ângulos obtidos pela difração de raios-x da fibra pré-tratada.	99
Tabela 4.8 – Parâmetros usados nas hidrólises ácidas para as diferentes metodologias experimentadas.	100
Tabela 4.9 – Parâmetros usados na hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e índice de cristalinidade obtido pela equação de Segal et al. (1959) para as amostras submetidas à metodologia 1	101
Tabela 4.10 – Parâmetros usados na hidrólise, índice de cristalinidade (%) 1 obtido pela equação de Segal et al. (1959), índice de cristalinidade (%) 2 obtido pela metodologia desenvolvida no TOPAS e tamanho do cristal obtido pelo TOPAS com o LVol-IB.	102
Tabela 4.11 – Picos identificados pelo TOPAS nos difratogramas das amostras submetidas à hidrólise 4,5 e 6	104
Tabela 4.12 – Parâmetros usados na hidrólise, índice de cristalinidade (%) 1 obtido pela equação de Segal et al. 1959, índice de cristalinidade (%) 2 obtido pela metodologia desenvolvida no TOPAS e tamanho do cristal	107

Tabela 4.13 – Ângulos $2\theta$ obtidos no difratograma das amostras submetidas a hidrólise ácida com $H_2SO_4$ a 55 % v/v	108
Tabela 4.14 – Parâmetros usados na hidrólise, índice de cristalinidade (%) 1 obtido pela equação de Segal et al. 1959, índice de cristalinidade (%) 2 obtido pela metodologia desenvolvida no TOPAS e tamanho do cristal obtido pelo TOPAS com o LVol-IB.	110
Tabela 4.15 – Tabela 4.13 – Ângulos $2\theta$ obtidos no difratograma das amostras submetidas a hidrólise ácida com $H_2SO_4$ a 50 % v/v	113
Tabela 4.16 – Ângulos $2\theta$ atribuídos à celulose I, celulose II e amorfo encontrados nessa pesquisa e por outros pesquisadores	116
Tabela 4.17 – Índice de cristalinidade obtido pela equação de Segal et al. (1959)	117
Tabela 4.18 – Dados obtidos no termograma e índice de cristalinidade 1	127
Tabela 4.19 – faixa de temperatura de decomposição obtida para a celulose, lignina e hemicelulose contida na fibra de coco por diversos pesquisadores	129
Tabela 4.20 – Relata os índices de cristalinidade obtidos pela metodologia de Segal et al. (1959)- cristalinidade % 1; pelo TOPAS – cristalinidade % 2; pela metodologia de Tomczac et al. (2007) – cristalinidade % 3 e pela metodologia de Ciolacu et al. (2010) - cristalinidade % 4	130
Tabela 4.21 – Distribuição dos grupos funcionais da lignina contida no pinheiro	132

## Introdução

Segundo o banco de dados da Food And Agriculture Organization of the United Nations (faostat 2013) a produção mundial anual de coco está em torno de 60 milhões de toneladas e, no Brasil, por volta de 3 milhões de toneladas. Outras fontes afirmam que esse número está em 6,7 milhões de toneladas/ano (Bitencourt, et al. 2008). Desse total, 80 a 85% do peso do coco é representado pela casca descartada, cujo tempo necessário para decomposição é de 8 anos (Carijo et al. 2002). Estimando que 50% do coco seja aproveitado como substrato agrícola, mantas geotêxteis, adsorventes ou como fonte de energia alternativa, e que o número real da produção seja a média entre as duas fontes, ainda assim teremos em torno de 20 milhões de toneladas coexistindo constantemente nos lixões do Brasil (Figura 1.1).



Figura 1.1 – Descarte da casca do coco verde (Mattos et al. 2011).

Diante desse problema ambiental eminente, do aumento da produção e do acúmulo de lixo, pretende-se aproveitar, como fonte de nanocelulose e lignina, o coco descartado. Além disso, esta pesquisa visa contribuir para a viabilização de materiais de origem renovável para aplicações de alto valor agregado. E ainda, por meio da geração de um material preparado a partir de um resíduo da agroindústria, aspira-se a gerar uma alternativa de renda para a população rural e contribuir para solucionar o problema de acúmulo de lixo.

## 1.1

### Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral:

- Caracterizar o material obtido no final do processo e nas etapas intermediárias do isolamento da nanocelulose e a lignina derivada do resíduo da agroindústria de coco

Objetivos específicos:

- Isolar a nanocelulose da fibra de coco;
- Caracterizar o material obtido e as etapas intermediárias;
- Aperfeiçoar o processo de isolamento da nanocelulose da fibra de coco;
- Caracterizar a lignina;

## 2

### Revisão bibliográfica

#### 2.1

#### Composição dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos consistem basicamente de celulose lignina e hemicelulose. A celulose atua como reforço e a lignina e a hemicelulose como matriz. O reforço é semicristalino e a matriz amorfa. A Figura 2.1 mostra o material lignocelulósico em diferentes ordens de grandeza, variando do macro ao nano.

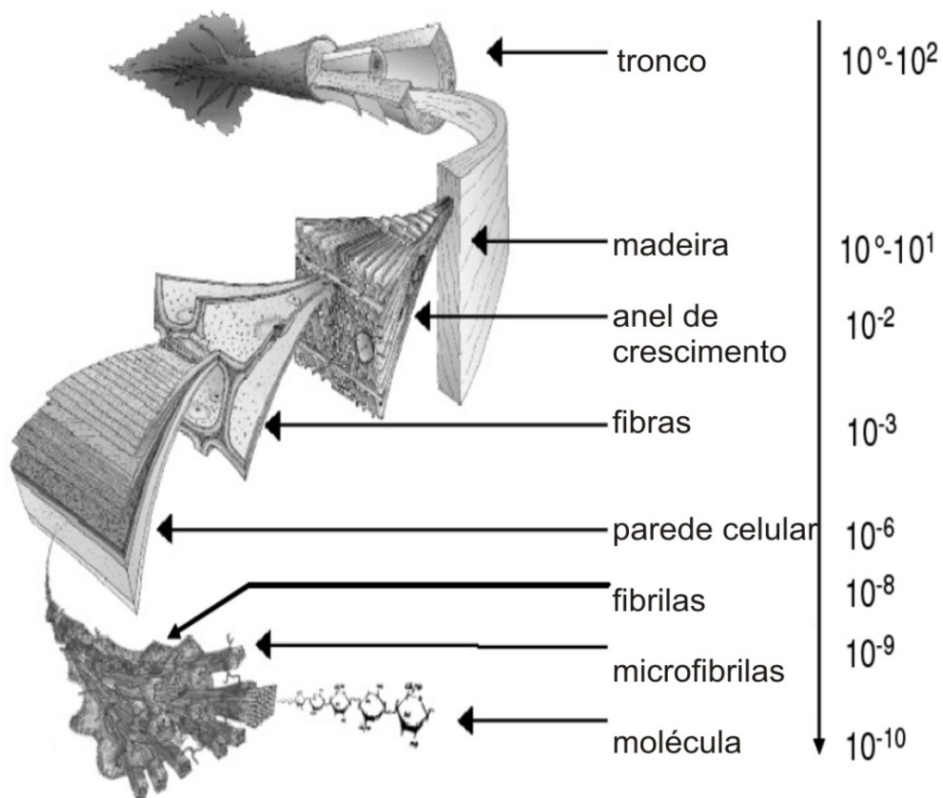


Figura 2.1 – Do macro ao nano (Adaptado a partir de Perez et al.2005).

## 2.2

### Coco

O coco, assim como a maioria dos materiais lignocelulósicos, é composto basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, mas se diferencia principalmente pelo alto teor de lignina. Sua fibra foi investigada por diferentes pesquisadores que apresentaram valores entre 37 a 45% de teor de lignina (Mohanty et al. 2000; Corradini et al. 2009). Ambos os pesquisadores pesquisaram o coco de diferentes cultivares e constataram variações, porém sempre com altos teores de lignina (Tabela 2.1). Os valores relativos ao teor de celulose também foram apresentados e variaram entre 31 e 37% (Corradini et al. 2009) e 36 a 43% (Mohanty et al. 2000).

Tabela 2.1 – Componentes dos materiais lignocelulosicos. Reshamwala et al. (1995), Cheung et al. (1997), Olsson et al. (1996), Lee, (1997).

Material	Celulose%	Hemicelulose%	Lignina%
coco	31-43	27-32	37-45
algodão	80-95	5-20	0
gramíneas	25-40	35-50	10-30
palha de trigo	30	50	15
bagaço de cana	33-36	28-30	18-20
sabugo de milho	34-36	19-24	15-19

### 2.2.1

#### Aplicações do coco

O coco é constituído basicamente de mesocarpo, endocarpo e epicarpo (Figura 2.2). O epicarpo, depois de moído, vem sendo usado como substrato agrícola, quimicamente ativo e inerte. Pode apresentar características muito

parecidas, dependendo da localidade, como as trufas de *Sphagnum*, já utilizadas há muitos anos como substrato agrícola. Pode também ser usado como substrato inerte, fornecendo apenas sustentação para o desenvolvimento da planta (Mattos et al. 2011).

Já o mesocarpo (as fibras) é comercializado principalmente pela Índia e pelo Sri Lanka. No Brasil, as fibras são usadas majoritariamente para se desenvolver mantas geotêxteis para contenção de encostas (Mattos et al. 2011). O mesocarpo é constituído por uma fração de fibras e outra denominada de pó (Corradini et al. 2009). Fibra é o nome dado ao material fibroso em formato de fios e o pó refere-se ao material de enchimento dos espaços entre as fibras.



Figura 2.2 – Estrutura do coco (Mattos et al. 2011)

## 2.3

### Lignina

A lignina foi descoberta por Anselme Payen em 1838, ao constatar que ao tratar a madeira com ácido nítrico esta produzia um resíduo solúvel (Sjöstrom. 1981). A lignina é conhecida por sua grande variabilidade, seja nas variações de concentração de espécie para espécie, ou entre a mesma espécie (Adler. 1977).



Até mesmo em sua cadeia molecular seus monômeros não se repetem de forma regular (Freudenberg et al. 1968) (Figura 2.3).

A lignina é responsável por ligar as fibras à parede celular e reduzir a permeação d'água por meio desta (Rohella et al. 1997). Proporciona também resistência mecânica aos materiais lignocelulósicos, além de protegê-los de micro-organismos (Fengel et al. 1984).

A lignina, assim com a celulose, vem despertando grande interesse da indústria e, conseqüentemente, dos pesquisadores. Uma revisão feita pelo Institute of Paper and Technology da Georgia, EUA lista as principais aplicações da lignina:

- Concreto: redução do dano causado por umidade e chuva ácida e aumento da resistência;
- Antioxidante :proteção térmica para borracha e alguns polímeros;
- Asfalto: Enchimento de rachaduras;
- Fibra de carbono: feita a partir de lignina, assim como nano tubos de carbono;
- Espumas: retardante de chamas;
- Blendas com polipropileno (Cazacu et al., 2004; Gosselink et al., 2004; Kadla et al., 2002);
- Agente compatibilizante entre fibras naturais e termoplásticos (Rozman et al., 2000, 2001);

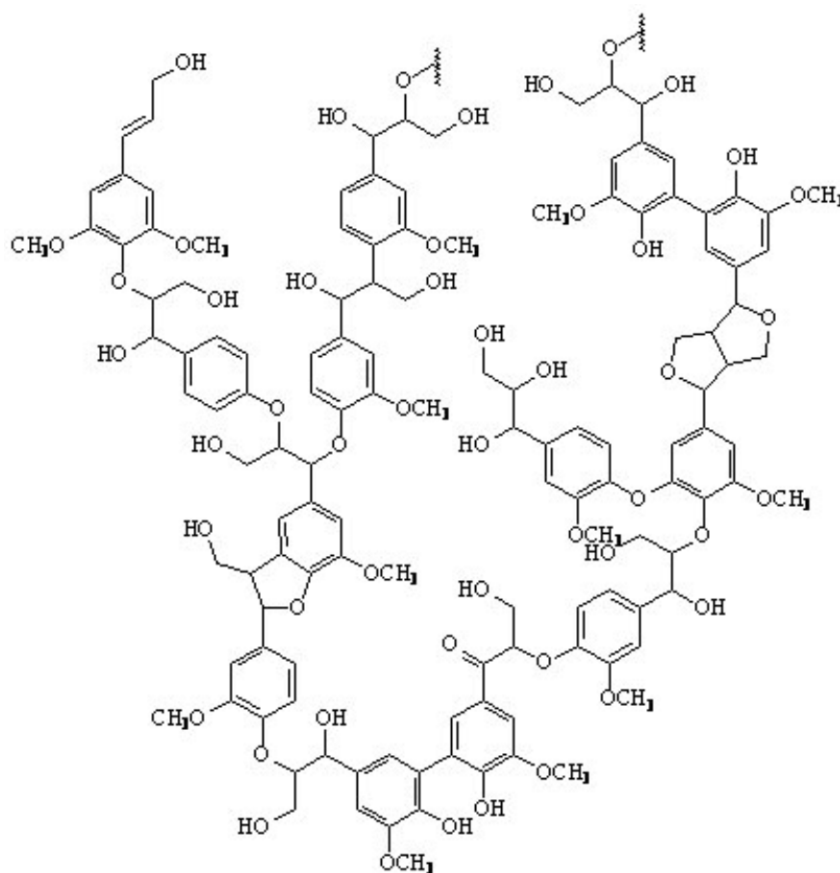


Figura 2.3 – Típica estrutura da lignina (Isenmann. 2012).

### 2.3.1

#### Isolamento da lignina

A indústria de papel produz grandes quantidades de lignina como subproduto de uma das etapas de isolamento da celulose. Devido à grande quantidade de aplicações descobertas para lignina, buscou-se uma maneira de aproveitar seu resíduo a partir de uma das etapas da tecnologia em uso (Figura 2.4). A maneira encontrada para se aproveitar a lignina foi a partir do licor negro. Este licor é um subproduto, resultado do cozimento da madeira no processo Kraft, possui alto teor de lignina e é queimado pela indústria para recuperação dos reagentes químicos usados no cozimento (Ageitec 2013). Ao invés do aproveitamento dos produtos químicos, pode-se isolar a lignina contida neste licor (Figura 2.4).

A lignina contida no licor está parcialmente dissolvida devido ao pH da solução alcalina em que ela se encontra (Gierer, 1985 e Passinen, 1968). Para

removê-la do licor negro, o primeiro passo é acidificar a solução com dióxido de carbono ou com ácidos minerais (Alén et al. 1979 e Passinen 1968) e ao fazê-lo é iniciada a protonação da lignina, resultando na precipitação de sólidos em consequência da diminuição do pH (Rohella et al. 1997). Inicialmente a lignina é precipitada em forma de sal de sódio e apenas após a lavagem com água acidificada com ácido sulfúrico, em pH 2, a lignina refinada é obtida (Tamminen 1995).

Helander et al. (2013) acidificou a solução com ácido sulfúrico até o pH 9 a 70°C, mas antes deixou o licor evaporar para a solução para aumentar sua força iônica. Helander et al. (2013) afirma que devido ao alto pH do licor negro a lignina se apresenta totalmente desprotonada e com a diminuição do pH ela inicia a protonação. Esta é influenciada pela sua concentração de sólidos e consequentemente pela força iônica (Alén et al. 1979 e 1985; Lin 1992), Ohman et al. (2006 e 2007) obtiveram melhor desempenho de filtração com pH < 10.8 e temperatura de 80°C.

Helander et al. (2013) depois da precipitação, filtrou o material resultante para ser misturado com água acidificada (pH 2) e filtrado novamente para então submetê-lo à novo processo de lavagem, porém com duas vezes mais água e com pH 2,5. Já Ohman et al. (2006 e 2007) após a precipitação inicial, dispersaram o material resultante numa água de pH 2-4 para filtrá-lo posteriormente.

Tejado et al. (2007) gotejou ácido clorídrico no licor negro até atingir pH 2 e filtrou a lignina precipitada com água destilada por duas vezes, secando o material em estufa a 60°C.

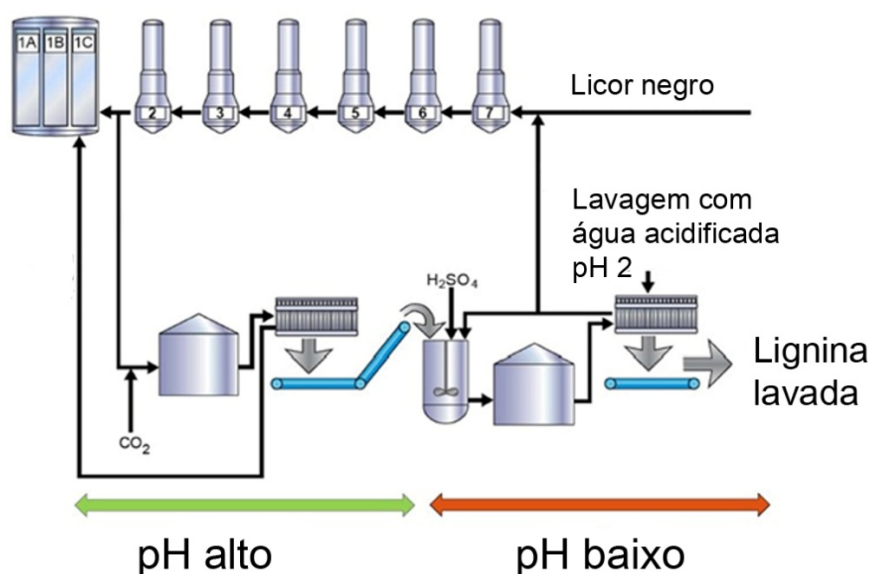


Figura 2.4 – Processo de isolamento da lignina (TAPPI 2010).

## 2.4

### Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais comum na natureza, ficando atrás apenas da celulose (Badal. 2003). Sua estrutura química é heterogênea, aleatória e amorfa e se difere de espécie para espécie. Devido à sua morfologia, é facilmente hidrolisada por ácidos e bases (Wise et al. 1962).

Os monômeros mais encontrados são a xilose, glicose, galactose, manose e arabinose, conforme mostrado na Figura 2.5.

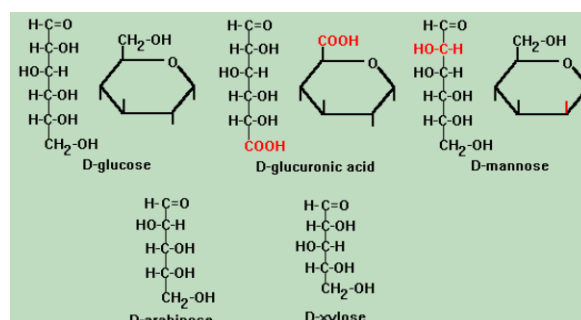


Figura 2.5 – Monômeros mais encontrados na hemicelulose (Isenmann. 2012).

## 2.5

## Celulose

A celulose está contida em todos os materiais lignocelulósicos e pode ser considerada uma fonte inextinguível de matéria prima, já que é proveniente de uma fonte renovável em curta escala de tempo. Apesar dos materiais lignocelulósicos serem extremamente abundantes, possuem uma característica que pode ser considerada uma limitação, que é a grande variação de propriedades devido a fatores climáticos, como índice pluviométrico, solo e luminosidade, entre outros. Uma maneira de se evitar este problema, típico dos materiais lignocelulósicos, é extrair a menor parte possível, que é cristalina, livre de defeitos e conhecida como whisker de celulose (Perez et al. 2005).

O whisker de celulose é muito resistente e apresenta propriedades muito superiores em comparação à fibra lignocelulósica, em virtude de seu alto grau de cristalinidade. Ele atua como reforço nesse nanocompósito natural, com a lignina e hemicelulose atuando como matriz.

A celulose é formada pela repetição de duas moléculas de anidroglicose, que são unidas por ligações de hidrogênio. Essa estrutura forma uma rede tridimensional com domínios amorfos e cristalinos. (Perez et al. 2005).

A parede celular do material lignocelulósico é composta basicamente de celulose, lignina e hemicelulose. A celulose se apresenta, a nível microscópico, em forma de fibrilas que são unidas pela matriz de lignina e hemicelulose. Esse “compósito” forma camadas que se diferenciam pela orientação fibrilar (Figura 2.6).

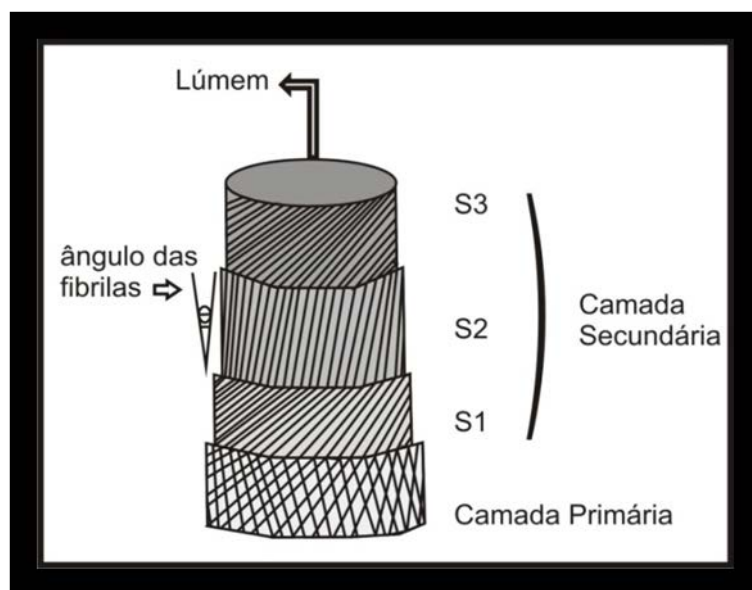


Figura 2.6 – Parede celular da fibra (adaptado a partir de Ioelovich 2008).

Durante o processo de isolamento da celulose, as camadas externas e internas são removidas, restando apenas a camada S2 que tem a orientação quase paralela ao eixo da fibra (Ioelovich et al. 1987 e Ioelovich et al. 2008).

### 2.5.1

#### Nanocelulose

A celulose é o polímero renovável mais abundante do planeta, sua produção anual é de 1 trilhão de toneladas (Ioelovich 2008). É um polímero nano estruturado, cujo nano constituinte possui módulo de elasticidade, 143GPa (Sturcová et al 2005), maior do que o Kevlar, 131GPa (Callister. 2008). Portanto, pode-se dizer que a nanocelulose é o polímero renovável conhecido não só mais abundante como também mais resistente. Além disso, a nanocelulose possui diversas vantagens como: baixa densidade e custo, alta resistência/módulo específico, não é fóssil, é menos abrasiva aos equipamentos de processamento, não é tóxica, é recurso renovável e biodegradável, tem disponibilidade e variedade de formas e ainda possibilita o desenvolvimento das áreas rurais (Perez et al. 2005), No entanto, alguns inconvenientes ainda devem ser superados para que seja usada em larga escala, como: a hidrofília, a pobre adesão e dispersão em matrizes não polares, estabilidade térmica limitada e a baixa temperatura de processamento (Azizi Samir et al. 2005).

### 2.5.2

#### Estrutura, formação e morfologia da nanocelulose

A celulose organiza-se nos materiais lignocelulósicos a partir dos monômeros que formam os whiskers. Estes, quando unidos, formam as nanofibrilas que por sua vez formam os feixes nanofibrilares contidos nas fibrilas que compõem as fibras (Figura 2.7). Os feixes se organizam em camadas na parede celular da fibra que se diferenciam pela orientação em relação ao eixo da mesma. Quanto menor for o ângulo da orientação dos feixes em relação ao eixo, maior será a resistência da fibra (Figura 2.8) (Ioelovich 2008).

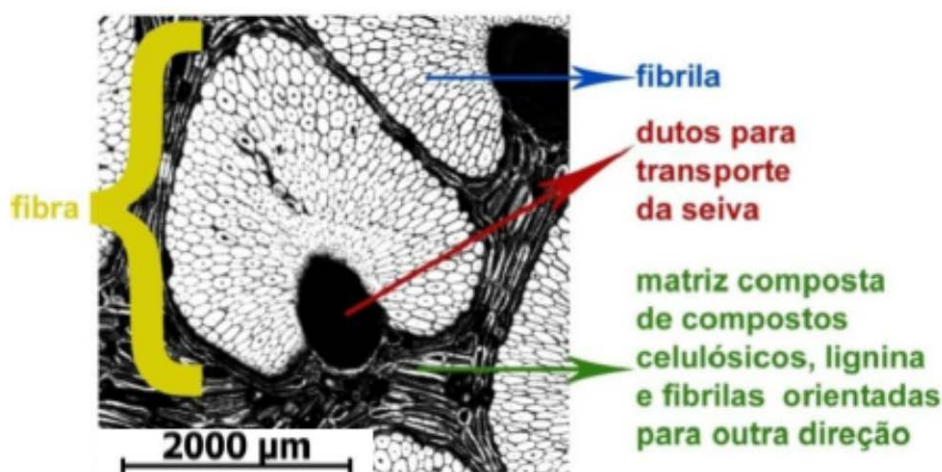


Figura 2.7 – Fibras e fibrilas (Bacellar. 2010)

Os feixes nanofibrilares são formados por whiskers de celulose, que por sua vez são formados a partir da condensação do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera por meio da fotossíntese, resultando em monômeros de glicose, onde, para cada mol de glicose condensado, são sequestrados 6 mols de  $\text{CO}_2$ . (School of Molecular and Cellular Biology, 2013)



Os monômeros são conectados por uma ligação glicosídica ( $\beta$ -1,4) e são caracterizados por três grupos hidroxila nos Carbonos 2,3,6 (Figura 2.9).

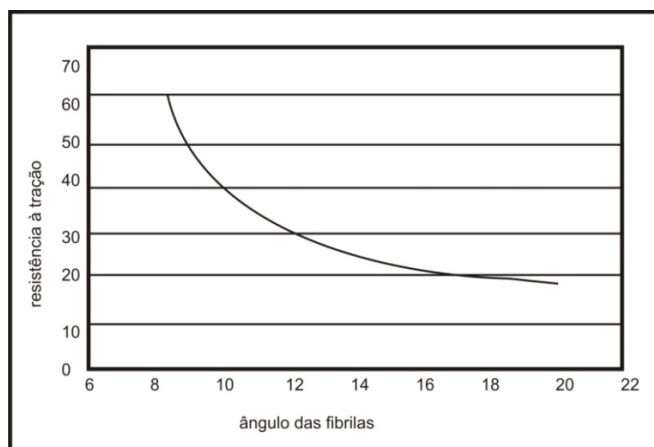


Figura 2.8 – Variação de resistência em função do ângulo da camada S2 (adaptado a partir de Ieolovich 2008).

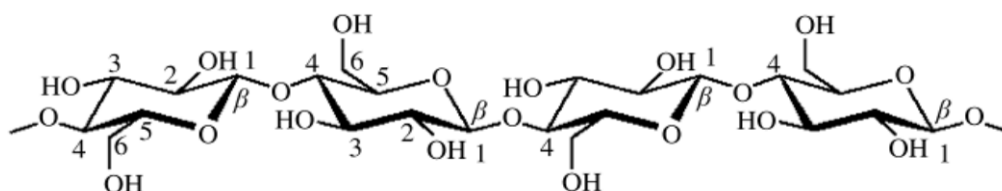


Figura 2.9 – Ligação glicosídica do monômero de celulose (Gardner et al. 2008).

Os monômeros de glicose formam as macromoléculas. Essas macromoléculas são unidas por ligações covalentes e por ligações de hidrogênio e são conectadas a outras macromoléculas apenas por ligações de hidrogênio (Figura 2.10). Essa característica organizacional faz com que a fibra tenha um comportamento anisotrópico, ou seja, mais resistente na direção longitudinal do que na direção perpendicular. (Diddens et al. 2008)

As ligações intermoleculares secundárias se devem a pequenas assimetrias na distribuição de cargas dos átomos, formadas pelas ligações covalentes dos grupos hidroxila presentes na superfície do cristal. Isso gera a presença de dipolos, que se atraem mutuamente, e proporciona uma tendência à formação de feixes nanofibrilares, aglomeração e uma grande afinidade com a água (Ieolovich 1989).

Acreditava-se inicialmente que a celulose era a mesma, independente da origem (Ieolovich 2008). Mas, conforme as técnicas de análise foram se aprimorando, percebeu-se que, apesar da celulose ser formada pelo mesmo monômero, seu cristal variava com a origem (Figura 2.11) e com as condições de processo da hidrólise.



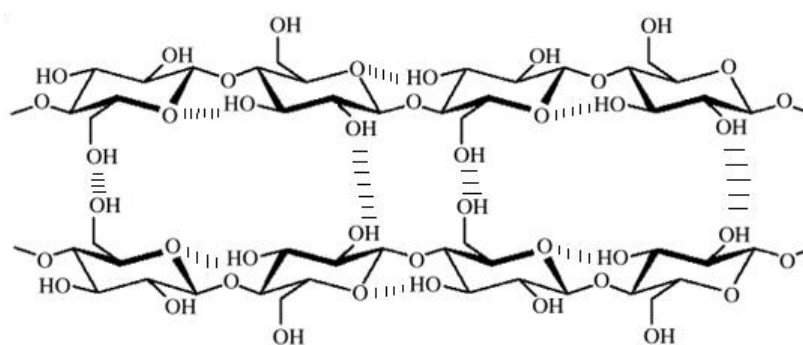


Figura 2.10 – Ligações intramoleculares - ligações de hidrogênio e ligações primárias - longas cadeias poliméricas com alta força estrutural. Ligações intermoleculares - ligações de hidrogênio- anisotropia.

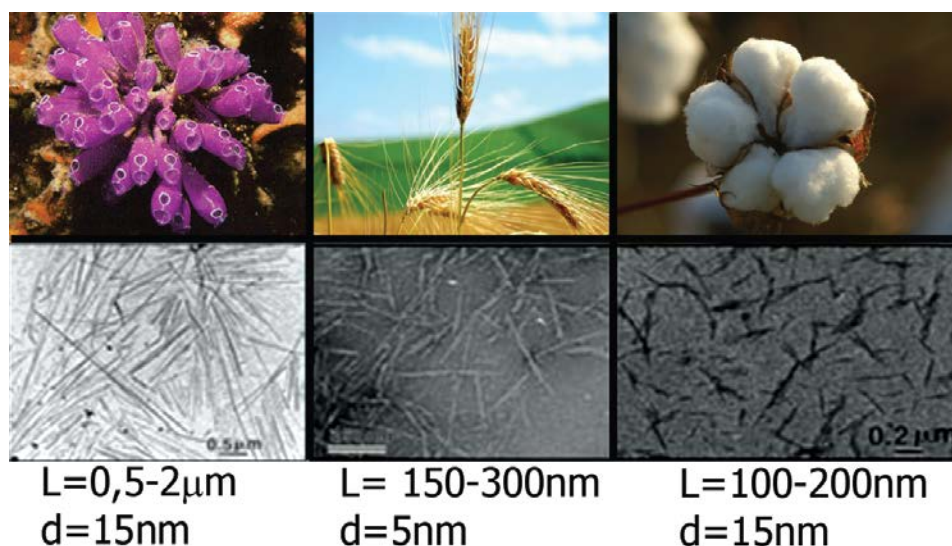


Figura 2.11 – Variação do cristal de celulose de tunicato, trigo e algodão (Adaptado a partir de Favier et al. 1995. Helbert et al. 1996. Ebeling et al. 1999.)

Descobriu-se que a celulose nativa tinha um grupo hidroxila, localizado no carbono 1, que variava sua orientação (Figura 2.12). Esse detalhe possibilitou a geração de duas morfologias a partir do monômero  $\alpha$  e  $\beta$ . (Attala et al. 1984). O monômero  $\beta$ , chamado de  $\beta$ -glicose, é o mais citado na literatura por ser formador das cadeias lineares que resistem ao processo de extração da hemicelulose e da lignina. O monômero  $\alpha$  forma uma fase triclinica metaestável (Figura 2.13a) e o  $\beta$  forma uma fase mais estável monoclinica (Figura 2.13b). Ioelovich (2008) e Perez (2005) citaram diversas referências na literatura que comprovam que as proporções de cada fase variam com a origem. Na celulose gerada por algas e

bactérias, a triclinica se encontra em maior quantidade, enquanto nas células vegetais a monoclinica é próxima da unidade.

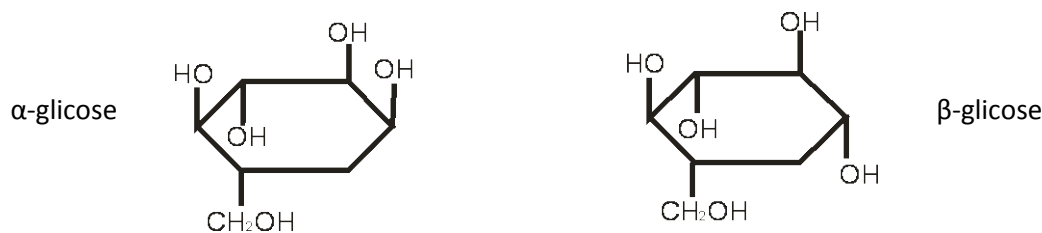


Figura 2.12 – Diferentes orientações do grupo hidroxila (Adaptado a partir de Bondeson et al. 2006).

**Cellulose Phase Ia  
Triclinic P1**

$a(\text{\AA}) = 6.717 (7)$   
 $b(\text{\AA}) = 5.962 (2)$   
 $c(\text{\AA}) = 10.400 (6)$   
 $\alpha(^{\circ}) = 118.08 (5)$   
 $\beta(^{\circ}) = 114.80 (5)$   
 $\gamma(^{\circ}) = 80.37 (5)$

**Cellulose Phase Ib  
Monoclinic P2<sub>1</sub>**

$a(\text{\AA}) = 7.784 (8)$   
 $b(\text{\AA}) = 8.201 (8)$   
 $c(\text{\AA}) = 10.338 (10)$   
 $\gamma(^{\circ}) = 96.5 (5)$

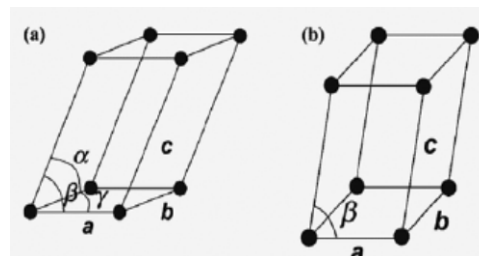


Figura 2.13a e 2.13b – Fase triclinica e monoclinica respectivamente (Perez et al. 2005).

## 2.5.3

### Celulose II

Durante o processo de mercerização a celulose I pode ser convertida em celulose II (Ciaccio et al 2010). Durante este processo as fibras se incham devido à presença de  $\text{Na}^+$  fazendo com que a distancia entre as moléculas se alargue, ao se remover o  $\text{Na}^+$  as fibrilas se orientam de outra maneira (Dinand et al. 2002 e Gwon et al. 2010).

A celulose II se caracteriza por um arranjo antiparalelo, diferente da celulose I que apresenta um arranjo paralelo (Kim et al. 2006). Essa diferença faz com que as microfibrilas apresentem maior fator de empacotamento e conseqüentemente maior resistência (Borysiak et al. 2008). A celulose II é considerada mais estável que a celulose I, seu grupo espacial é  $\text{P2}_1$  com célula unitária monoclinica (Abraham et al. 2011).

#### 2.5.4

#### Teoria de obtenção da Nanocelulose

Para que os métodos de obtenção da nanocelulose sejam aperfeiçoados e outros idealizados, é imprescindível uma revisão bibliográfica do caminho adotado na literatura para o isolamento da nanocelulose e de seu comportamento na escala nanométrica.

Para que a celulose seja usada como reforço nanométrico, é necessário quebrar a ponte de hidrogênio que mantêm os feixes fibrilares unidos, romper os domínios amorfos que se intercalam com os domínios cristalinos e isolá-la da matriz. (Perez et al. 2005 e Battista et al. 1962). Para separá-la da matriz vale-se da diferença analítica entre celulose e os componentes amorfos da matriz. A hemicelulose, diferentemente da celulose, é solúvel quando exposta à soluções alcalinas aquosas. Em relação à lignina, vale-se da sua relativa baixa resistência aos agentes oxidantes e para romper as ligações de hidrogênio e os domínios amorfos da celulose, usa-se a hidrólise ácida. (Moraes et al. 2005).

O processo mais citado na literatura para se isolar a nanocelulose da celulose é a hidrólise ácida. (Rosa et al. 2010, Teodoro et al. 2011, Moreira 2010, Siqueira et al. 2009, Bondeson et al. 2005, Dong et al. 1997, Cao et al. 2008, Orts et al. 2005, Teixeira et al. 2009, Siqueira et al. 2010, Filho et al. 2009, Silva et al. 2011, Rosa et al. 2009, Wang et al. 2007) Ela atua nos domínios amorfos que se intercalam com os cristais. A fase amorfa atua como defeito estrutural e é responsável pela clivagem seletiva dos cristais (Figura 2.14). Isso se deve ao fato da cinética da hidrólise nos domínios amorfos ser favorecida pela desorganização dos átomos (Samir et al. 2005)

Indo do micro para o nano, a hidrólise ácida atua doando prótons de hidrogênio (Battista et al 1956, Marchessault et al 1961) inicialmente ao oxigênio glicosídico, Figura 2.15a, (Ogeda et al. 2010) e faz com que a molécula/ion seja separada da molécula/ion adjacente, Figura 2.15b. Os elétrons do oxigênio glicosídico estabilizam o carbocation, Figura 2.15c, que posteriormente sofre o ataque nucleofílico da água, Figura 2.15d, encerrando assim a despolimerização, Figura 2.15e (Daniel. 1994).

A estabilidade da suspensão depende da dimensão das partículas, do tamanho da polidispersão (distribuição de pesos moleculares das macromoléculas) e da carga da superfície (Dong et al. 1996).

Os cristais, depois de separados, precisam se manter dispersos. A dispersão é possibilitada pelo carregamento elétrico da superfície do cristal com os anions de sulfato (Figura 2.16), fazendo com que se repilam eletrostaticamente Bondeson et al. (2006). Esse processo é chamado de estabilização aniônica. Conforme a superfície do cristal recebe essa carga negativa, o pH sobe, devido à esterificação dos grupos hidroxila. Dentre os ácidos, o ácido Sulfúrico é o mais utilizado porque proporciona soluções mais estáveis (Araki et al. 1998). Moharram et al (2007) afirma que a estabilidade da solução coloidal se deve a repulsão eletrostática entre os grupos sulfato presentes na superfície do cristal.

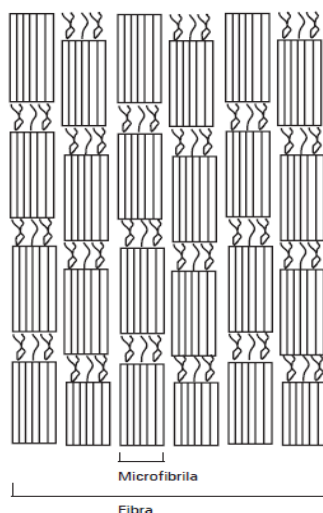


Figura 2.14 – Nanofibrilas compostas por cristais ligados ao longo do eixo por domínios amorfos (Battista et al 1962).

Para que a parte cristalina seja separada da amorfa de maneira estável, alguns parâmetros devem ser levados em consideração como a fração volumétrica de cristais dispersos na solução (Dong et al. 1998). Se a concentração estiver acima da concentração crítica, irá se formar uma fase quiral nemática (Figura 2.17a). Essa fase se caracteriza por apresentar torções geométricas dos cristais e/ou distribuição helicoidal da carga superficial. Uma maneira proposta por Sugiyama et al. (1992), para se contornar essa situação, foi aplicar um forte campo magnético, fazendo com que os cristais se orientem de forma nemática (Figura 2.17b), perpendicular à direção do campo (Revol et al. 1998).

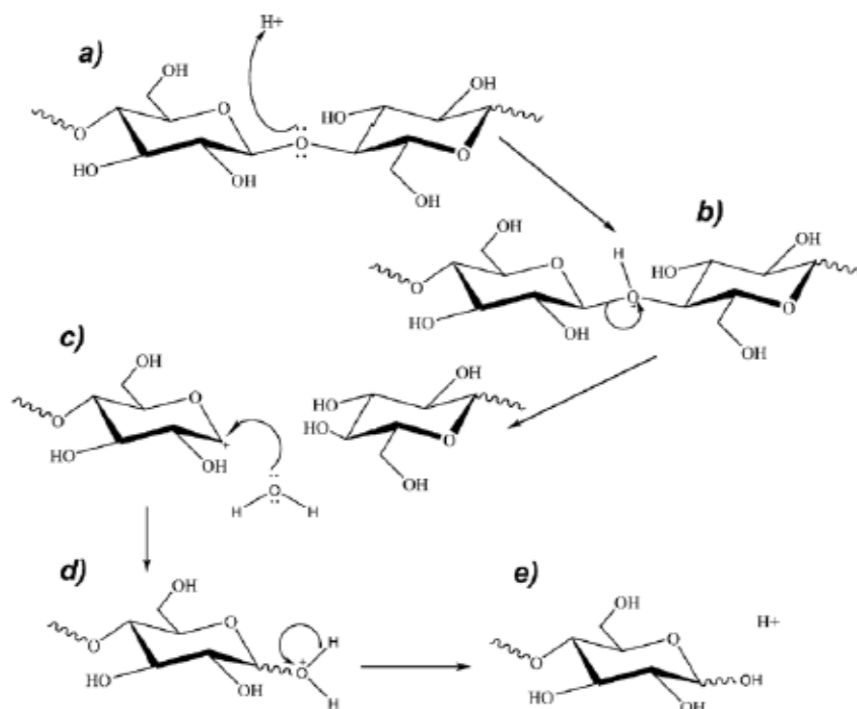


Figura 2.15 – Etapas da hidrólise ácida (Daniel. 1994)

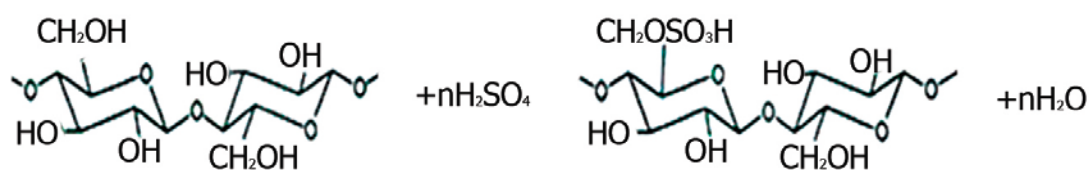


Figura 2.16 – Ácido Sulfúrico – whisker mais estável, pois apresenta carga de superfície negativa - repulsão eletrostática (Bondeson et al. 2006).

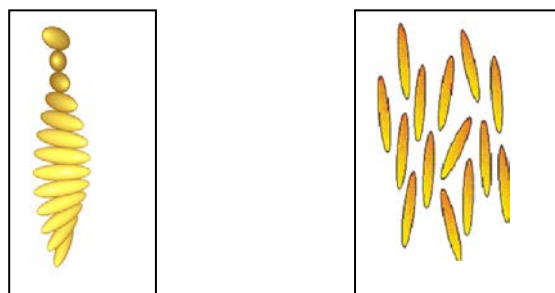


Figura 2.17a e 2.17b – Fase quiral-nemática e nemática respectivamente (doitpoms. 2011).

Outros parâmetros que devem ser levados em consideração são: a concentração do ácido, o tempo e a temperatura da reação. Se a concentração for

muito alta, o ácido transforma a celulose num material totalmente amorfo. Mas, se a concentração for correta e a reação acontecer por mais tempo, a dispersão será maior e a variabilidade menor. O controle da temperatura serve para parar e iniciar a reação, já que ela é exotérmica.

Quando a concentração do ácido é muito alta, ocorre a transformação da celulose I para celulose II, amorfa, ou seja, o ácido tem capacidade de hidrolisar os cristais. Com um tempo maior de reação aumenta-se o grau de cristalinidade, diminui-se o comprimento do whisker, ocorre a destruição parcial da parte cristalina, um aumento da carga da superfície/quantidade dos grupos sulfato e o whisker se torna mais curto e com menor variabilidade. Já a temperatura tem a capacidade de interromper ou iniciar a reação por meio do banho de gelo.

Quando a celulose se torna totalmente amorfa, pode-se fazer com que ela retorne a sua forma cristalina a partir de técnicas de recozimento. O recozimento leva a um aumento da cristalinidade e, com isso, a um aumento de sua resistência e diminuição de sua ductilidade, justamente o oposto do que acontece nos metais. Observa-se também que pode se fazer uma relação entre a biogênese e a polimerização de polímeros sintéticos descrita por Mano et al. (1999). A fibra natural pode ser definida como um polímero muito cristalino e estirado, pelo fato de ser um sistema heterogêneo, constituído de reforço e disperso em uma matriz amorfa. Os domínios cristalinos são interconectados, quimicamente semelhantes à matriz e com morfologia diferente. A biogênese da fibra de coco também se encarrega do estiramento, pois a fibra se apresenta com cristalitos orientados e estes apresentam cadeias poliméricas alinhadas, o que se traduz em um aumento da resistência mecânica nesta mesma direção, porém com uma diminuição desta resistência na direção perpendicular. Com relação à cristalinidade, a combinação desta com as áreas amorfas contribuem para reduzir a dureza e aumentar a flexibilidade.

### 2.5.5

#### **Prática na obtenção da nanocelulose**

As Tabelas 2.1 a 2.6 ilustram a síntese dos métodos adotados pelos pesquisadores.

Tabela 2.1 – Tratamento mecânico da fibra.

Referência	Matéria-prima	Moagem	Peneira
Rosa et al. (2010)	coco	Wiley	40-mesh
Teodoro et al. (2011)	sisal		16-mesh
Moreira (2010)	bagaço de cana		0,5 mm
Siqueira et al. (2009)	sisal	Fritsch	
Siqueira et al. (2010)	capim dourado	Fritsch	
Siqueira et al. (2010)	bucha	Fritsch	
Rosa et al. (2009)	coco		45-mesh

Tabela 2.2 – Parâmetros usados na deslignificação.

Referência	Deslignificação							
	Material	Reagente	Concentração	Proporção	Tempo	Temperatura	Interrupção	Veze
Rosa et al. (2010)	coco	NaOH	2% wt	500ml/100g	2h	80°C	L e F	2
Teodoro et al. (2011)	sisal	NaOH	5% p/v	200ml/10g	1h	90°C	L e F	1
Moreira (2010)	cana	NaOH	5% g/ml	200ml/5g	2h	25°C	L e F	1
Siqueira et al. (2009)	sisal	NaOH	4% w/t		2h	80°C	L e F	3
Siqueira et al. (2010)	capim dourado	NaOH	4% w/t		2h	80°C	L e F	3
Siqueira et al. (2010)	bucha	NaOH	4% w/t		2h	80°C	L e F	3
Filho et al. (2009)	eucalipto	NaOH	2%		2h	80°C	L pH 7	
Silva et al. (2011)	eucalipto	NaOH	17,5% w/w	200ml/3g	30min	25°C	L	3
Rosa et al. (2009)	coco	NaOH	2%					
Malainine et al. (2003)	figo da Índia	NaOH	2%	500ml/100g	2h	80°C	L e F	2
Wang et al. (2007)	soja	NaOH	17,5% w/w		2h	25°C	L	
Wang et al. (2007)	soja	NaOH	2% w/w		2h	80°C	L	
Mandal et al. (2011)	cana	NaOH	0,7% w/v 5%	50/1	5h	fervendo	L	



Tabela 2.3 – Parâmetros usados no branqueamento.

Referência	Branqueamento												
	reagente 1	concentração	proporção	reagente 2	concentração	temperatura	tempo	Interrupção	reagente 3	concentração	temperatura	tempo	interrupção
Rosa et al. (2010)	NaClO <sub>2</sub>	1,5g	1,5ml/5g	CH <sub>3</sub> COOH	9 gotas	60/70°C	2h	BG/ F/ L	HNO <sub>3</sub>	0,05N	70°C	1h	L e F
Malainine et al. (2003)	NaClO <sub>2</sub>	1,5g	1,5ml/5g	CH <sub>3</sub> COOH	9 gotas	60/70°C	2h	BG/ F/ L	HNO <sub>3</sub>	0,05N	70°C	1h	L e F
Teodoro et al. (2011)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16% v/v	5g fibra	NaOH	5% p/v	55°C	90min	F/ L					
Moreira (2010)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24% v/v	200ml/5g	NaOH	4% g/ml	50°C	2h	F/ L					
Siqueira et al. (2009)	NaClO <sub>2</sub>	1,7w/t		CH <sub>3</sub> COO-	1,7 %p	80°C	4h	F/ L					
Siqueira et al. (2010)	NaClO <sub>2</sub>	1,7w/t		CH <sub>3</sub> COO-	1,7 %p	80°C	4 x 2h	F / L					
Siqueira et al. (2010)	NaClO <sub>2</sub>	1,7w/t		CH <sub>3</sub> COO-	1,7 %p	80°C	4 x 2h	F / L					
Rosa et al. (2009)	NaClO <sub>2</sub>	1%											
Wang et al. (2007)	ClO <sub>2</sub>	pH 2.3				80°C	1h						

Tabela 2.4 – Parâmetros usados na hidrólise ácida.

Referência	Hidrólise ácida						
	matéria-prima	ácido	concentração	temperatura	tempo	proporção	interrupção
Rosa et al. (2010)	coco	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64 %p	45°C	120min	1g/10ml	L4
Teodoro et al. (2011)	sisal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60% p/p	60°C	30min	5g/100ml	BG
Moreira (2010)	cana	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60% p/p	45°C	45min	5g/100ml	
Siqueira et al. (2009)	sisal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65 %p	50°C	40min	65/5 %p	BG
Bondeson et al. (2005)	ábeto	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63,5 % w/w	44°C	130,3 min	10g/100ml	
Dong et al. (1997)	algodão	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64% w/v	45°C	120min	1g/8,75ml	
Cao et al. (2008)	linho	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64%	45°C	240min	30g/250ml	40% NaOH
Orts et al. (2005)	algodão	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60%	46°C	75min	10%w/w fibra	água
Teixera et al. (2009)	aipim	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,5 M	60°C	40 min	10g/200ml	
Siqueira et al. (2010)	capim dourado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65 %p	50°C	60 min	65/5 %p	BG
Siqueira et al. (2010)	bucha	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65 %p	50°C	40 min	65/5 %p	BG
Filho et al. (2009)	eucalipto	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64% a 2°C	45°C		1g/8,75ml	BG
Silva et al. (2011)	eucalipto	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65%	55°C	60 min	1g/13ml	F BG
Rosa et al. (2009)	coco	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64%				
Wang et al. (2007)	soja	HCl	1M	80°C	120 min		

*BG- banho de gelo, L- lavagem e F filtragem*

Tabela 2.5 – Centrifugação.

Referência	Centrifugação		
	RPM	tempo	repetições
Rosa et al. (2010)	10000	10 min	4
Teodoro et al. (2011)	10000	8 min	
Moreira (2010)	12000	5 min	3
Siqueira et al. (2009)	10000	10min	
Bondeson et al. (2005)	12000	10 min	5
Orts et al. (2005)		até PH>5	
Teixera et al. (2009)	8000	10 min	
Siqueira et al. (2009)	10000	10min E 10°C	
Siqueira et al. (2010)	10000	10min E 10°C	
Filho et al. (2009)	3600	até neutralidade	
Silva et al. (2011)	12000	15min a 23°C	3

Tabela 2.6 – Tratamento ultra-sônico.

.Referência	Sonificação		Diálise com água destilada
	tempo	frequência	pH
Rosa et al. (2010)			até PH cte
Teodoro et al. (2011)	5 min		1* até PH 6 e 7
Moreira (2010)	5 min	60 Hz	até PH 6 e 7
Bondeson et al. (2005)	29,6 min BG		
Dong et al. (1997)	5min		
Cao et al. (2008)	30 min		
Teixera et al. (2009)	5 min		2* até PH 6 e 7
Silva et al. (2011)	6 min		3*PH próximo a 7

As membranas usadas foram 1\* Membrana Sigma Aldrich D9402, 2\* Membrana Sigma Aldrich e 3\* Membrana de celulose regenerada

### 2.5.6

#### Comportamento da nanocelulose

Os materiais nanométricos, de uma maneira geral, têm suas características influenciadas por sua elevada área superficial específica. Ela está relacionada com sua alta razão de aspecto  $L/d$ .

A tendência a se aglomerar pode ser explicada a partir da busca pelo equilíbrio. Este é obtido com a redução da energia de Gibbs. Quanto menor o cristal, maior será sua energia de Gibbs, mais instável, e maior a tendência à aglomeração. Pode-se explicar essa predisposição pelo adensamento a partir dos átomos da superfície do cristal. Quanto menor for o cristal, maior sua superfície específica e conseqüentemente mais átomos que não estão ligados a todos que são capazes, ficando em estado de energia maior, dando origem à energia superficial. Ioelovich (2008), a partir de resultados empíricos, desenvolveu o gráfico abaixo (Figura 2.18), que nos diz que, quanto maior o comprimento do cristal, menor será seu volume específico e menor será sua energia de Gibbs, devido à sua menor superfície específica.

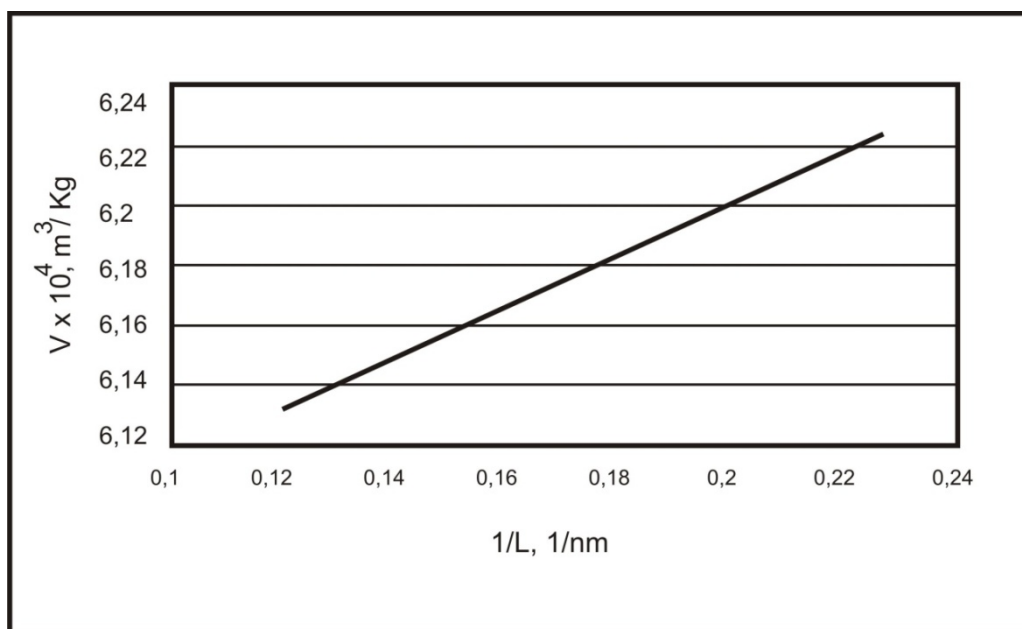


Figura 2.18 – Comprimento em função do volume do cristal (Ioelovich. 2008).

No caso da nanocelulose, o aumento da densidade (menor volume específico) se deve à agregação de diversas estruturas – feixes, lamelas, bandas e camadas.

Ioelovich et al. (2010 e 1994) a partir de dados experimentais (Tabela 2.7 e Figura 2.19), percebeu que a acessibilidade dos reagentes não acontecia somente nos domínios amorfos, pois a parte amorfa era menor do que a acessibilidade do reagente, e que o tamanho do cristal influenciava a acessibilidade. A partir desses dados concluiu-se que, quanto menor o cristal, maior sua acessibilidade, e que a camada superficial era mononuclear e sua altura,  $h$ , (0.38nm) não variava com o comprimento do cristal. Logo, quanto menor o cristal, maior será a fração ocupada pela camada mononuclear desordenada.

Tabela 2.7 – Relações entre comprimento do cristal, índice de cristalinidade, teor de domínios amorfos, acessibilidade e fração ocupada pela superfície, (adaptado a partir de Ioelovich et al 2010).

Amostras	comprimento do cristal (nm)	índice de cristalinidade	teor de dom. amorfos	acessibilidade	fração ocupada pela superfície
CMC de algodão	10	0,83	0,17	0,3	0,16
celulose de algodão	8,5	0,72	0,28	0,4	0,17
celulose de algodão mercerizada	6	0,55	0,45	0,57	0,22
celulose de madeira	6,5	0,65	0,35	0,48	0,2
celulose de madeira mercerizada	5,2	0,53	0,47	0,6	0,25

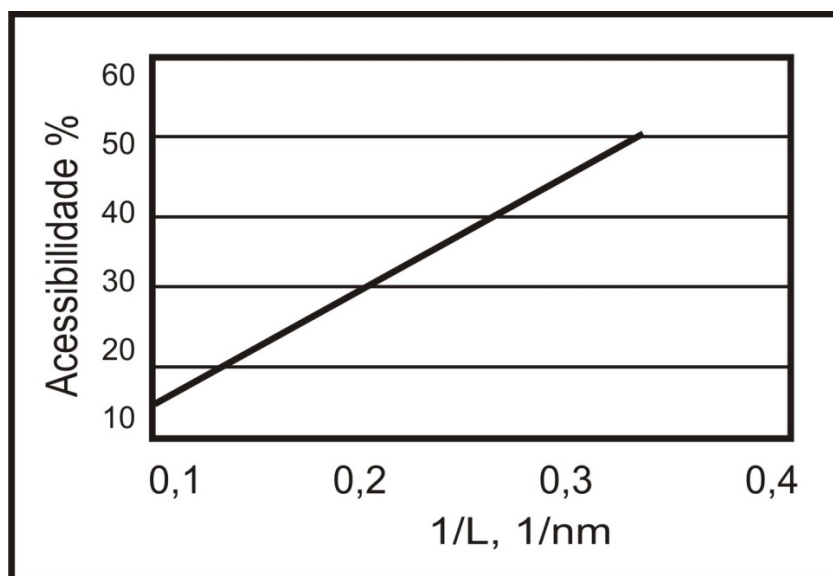


Figura 2.19 – Acessibilidade percentual em função do comprimento do cristal (Ioelovich et al 1994).

Foi também estabelecido um postulado com fundamentação empírica entre a temperatura de fusão ( $T_f$ ) e o comprimento do cristal (Figura 2.20): quanto menor o cristal, mais baixa a  $T_f$ .

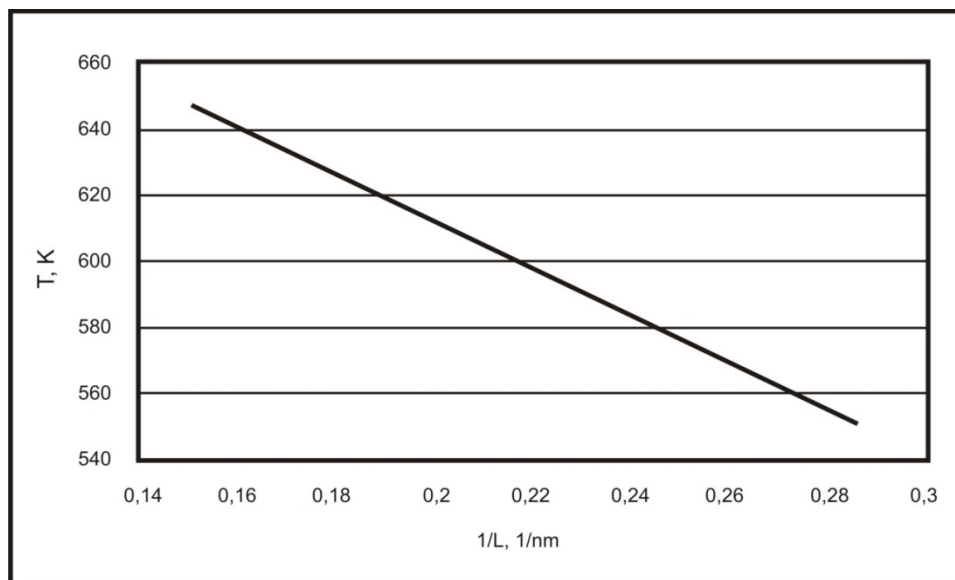


Figura 2.20 – temperatura em função do tamanho do cristal (Ioelovich 2008).

Essa diminuição na temperatura de fusão pode ser explicada a partir da equação

$$\frac{T_n}{T_0} = 1 - \frac{4\theta V_m}{QL}$$

Onde  $T_n$  e  $T_0$  são pontos de fusão dos nano cristalitos e dos cristais grandes respectivamente.  $Q$  é o aquecimento (entalpia) dessa transição de fase,  $V$  é o volume molar específico da fase cristalina e  $\theta$  é a energia específica da superfície.

## 2.6

### Técnicas de caracterização

Abaixo está listado um levantamento do que foi feito na literatura dentre as técnicas escolhidas para serem usadas na caracterização das etapas do isolamento da nanocelulose e da lignina

### 2.6.1

#### Microscopia óptica em luz polarizada (MOLP)

A Microscopia óptica em luz polarizada cruzada, segundo Souza et al. (2004), pode ser usada como forte indício da presença dos cristais de celulose, pois os cristais se organizam numa fase anisotrópica por meio de um arranjo cristalino quiral nemático gerando uma imagem birrefringente. Esse arranjo é formado devido à presença de cargas na superfície do cristal que geram um centro quiral responsável pela organização das partículas. Dong et al. (1996) postulou que quando a concentração de cristais de celulose são baixas, correspondendo em peso a 4,55%, a suspensão apresenta apenas uma fase isotrópica. A partir do ponto crítico aparece uma segunda fase anisotrópica e a partir de 13,13% a fase isotrópica desaparece e a suspensão se torna anisotrópica. Nesse momento, quando observado no microscópio sob polarização cruzada, é apresentado uma textura em forma de cruz de malta representando a organização quiral nemática dos bastonetes (Figura 2.21). Bondeson et al. (2006) para investigar a birrefringência diluiu 19 amostras na concentração de 0,1g/100ml e só obteve birrefringência em duas.



Figura 2.21 – Textura quiral nemática da fase anisotrópica de uma suspensão de celulose Dong et al. (1996).

## 2.6.2

### Microscopia óptica

Bondeson et al. (2006) usaram o microscópio óptico para detectar partículas maiores em soluções diluídas de 0,1g/100ml

Malainine et al. (2003) observaram a polpa desincrustada por meio do contraste Nomarsk. Este tipo de contraste consiste na combinação de ondas que estão fora fase gerando imagens de alto contraste com a luz polarizada sem necessidade de corante e com aparência 3D.

Oksman et al. (2006) analisaram o processo de inchamento/separação da micro celulose no MO.

## 2.6.3

### Difração de raios-X

A difração de raio-X é usada para determinar o tamanho dos cristais, orientações cristalográficas, (Gomes. 2010), para se quantificar a cristalinidade e para se avaliar a morfologia (Elazzouzi-Hafraoui et al 2008). A técnica se baseia na interferência construtiva e destrutiva do feixe de raios-X por meio do material. Os feixes difratados em planos adjacentes refletem de forma construtiva resultando em picos que representam um padrão de difração.

Rosa et al. (2010) examinaram os difratogramas gerados pela lignina, pela fibra branqueada sob diferentes níveis de agressividade e pela fibra hidrolisada por diferentes períodos. Operou com 45KV, 40mA, usando radiação Cu-K $\alpha$  com a varredura de 5 a 40°. Atestou aumento substancial nos picos  $2\theta = 16,5^\circ$  e  $2\theta = 22,7^\circ$  e percebeu que para amostras hidrolisadas por 120min o índice de cristalinidade, 65.9%, foi maior que o de 180min, 62,5%. A partir do tratamento aplicado à fibra foi observado que os picos  $2\theta = 15,6^\circ$ ,  $22,7^\circ$  ficaram mais intensos, apresentando o típico padrão da celulose I.

Moreira. (2010) usou o método do pó. Utilizou uma voltagem de 30KV, corrente de 30mA e com  $\lambda$  de 0,154 nm. O intervalo de ângulo de Bragg foi de 5 a  $55^\circ$  e a velocidade foi de  $2^\circ/\text{minuto}$ . Atestou que a estrutura cristalina da celulose I foi preservada e picos mais intensos para fibra branqueada em relação à fibra em natura.



Teixeira et al. (2009) geraram difratogramas para o bagaço da mandioca e para a suspensão seca de *whiskers* de mandioca. Utilizou 40KV, 30mA,  $2\theta = 5 - 40^\circ$  e com velocidade de  $2^\circ/\text{minuto}$ . Obteve picos bem definidos em  $2\theta = 12,5^\circ$  e  $2\theta = 22,5^\circ$ , típicos da celulose. O índice de cristalinidade calculado foi de 54% confirmando a presença de outros componentes na amostra e de celulose amorfa. Siqueira et al. (2010 e 2010) investigaram o índice de cristalinidade das fibras de capim dourado natural, branqueada e hidrolisada e fez o mesmo com a bucha. Para isso empregou a equação:

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2}$$

Onde  $I_1$  representa a intensidade no mínimo ( $2\theta=18^\circ$ ) e  $I_2$  a intensidade associada com a região cristalina da celulose. Usou 45KV, corrente de 40mA, varredura de 5 a  $60^\circ$  e  $\lambda$  de  $1,54\text{\AA}$ . Observou picos bem definidos em  $2\theta = 15^\circ$  e  $2\theta = 22,7^\circ$ , típicos da celulose I. Comparou o índice de cristalinidade da fibra, da fibra branqueada e dos *whiskers*, obteve respectivamente 70, 80 e 91%.

Cao et al.(2008) analisaram os padrões do nanocompósito com diferentes concentrações de reforço e da matriz pura. Utilizou 40KV, 30mA, a  $4^\circ/\text{minuto}$  de 4 a  $40^\circ$  com  $\lambda$  de  $1,54\text{\AA}$ . Atestou que o espectro do nanocomposito apenas apresentou superposição dos picos dos elementos constituintes. Cao et al. (2008) e Angles et al (2000) afirmam que os picos obtidos a  $2\theta = 14,7^\circ$ ,  $16,5^\circ$  e  $22,7^\circ$  são típicos da celulose I

Bondenson et al. (2006) estudaram a diferença entre a difração de raio-x da celulose micro cristalina e da nano cristalina. Varreu de 5 a  $30^\circ$ , variando  $0,06^\circ$  a cada 11 segundos com  $\lambda$  de  $1,54\text{\AA}$ . Observou aumento na cristalinidade do *whisker* em relação à celulose micro cristalina.

Oksman et al. (2006) estudaram a cristalinidade dos componentes puros e dos nanocompósitos. Expondo cada ângulo de incidência por 11 segundos, o comprimento de onda foi  $1,541\text{\AA}$ , a varredura foi de 1,5 a  $40^\circ$  e a variação de  $0,06^\circ$ . Observou aumento na cristalinidade do *whisker* em relação à celulose micro cristalina. Concluiu que os *whiskers* permanecem como cristais depois de misturados e processados com a matriz. Oksman et al. (2006) obtiveram os picos  $2\theta = 15,4^\circ$ ,  $16,2^\circ$  e  $22,5^\circ$  e os atribuiu a celulose I. Moharram et al. (2007) endossaram que os picos em  $2\theta = 15,4$ ,  $22,5$  são típicos da celulose I.

Teodoro et al. (2011) operaram com 50KV, 100mA, 1,5406Å, entre 5 e 40° a 2°/minuto e avaliou a cristalinidade das fibras e das nano fibras com diferentes tempo e temperaturas com a equação:

$$I_c(\%) = \left(1 - \frac{A_a}{A_t}\right) \times 100$$

Onde  $A_a$  corresponde à área da curva referente à fase amorfa e  $A_t$  a soma da área de todos os picos, incluindo a curva da fase amorfa. Operou a 50KV, 100mA,  $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$ , varredura de 5 a 40° e velocidade de 2°/min. Concluiu que o índice de cristalinidade varia em função do tempo e temperatura de hidrólise. Obteve o índice mais alto, 78%, para 60°C por 30 minutos de hidrólise.

Abraham et al. (2011) examinaram os espectros das fibras em diferentes níveis do tratamento químico utilizado no isolamento da nanocelulose. Trabalhou com 30KV, 20mA e examinou de 2 a 80°. Atestou aumento na cristalinidade do *whisker* em relação a fibra branqueada.

Langan et al. (1999, 2001) obtiveram picos de difração localizados por volta de  $2\theta = 12.1^\circ$ ,  $20.0^\circ$ , e  $21.7^\circ$  ( $2\theta$ ) e os atribuiu a celulose II. Lengowski (2012) também obteve picos característicos da celulose II localizados a  $14^\circ$  e a  $20^\circ$  após o branqueamento das fibras.

Mandal et al. (2011) examinaram as diferenças entre os espectros do bagaço de cana puro, após tratamento alcalino e após a hidrólise. Utilizou radiação Cu-K $\alpha$  a 30 KV, 15mA, de 5 a 50° e com velocidade de 3°/minuto. Notou picos bem definidos em  $2\theta = 15^\circ$  e  $2\theta = 22,5^\circ$  e os atribuiu respectivamente aos planos 110 e 200. Por meio da determinação do índice de cristalinidade com a equação:

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

Usando a altura do pico  $2\theta = 22,5^\circ$  e o mínimo entre os picos 200 e 110,  $2\theta = 18^\circ$ . Concluiu que o índice de cristalinidade aumentou conforme a fibra ia sofrendo os tratamentos. A Tabela 10 sintetiza os métodos descritos acima.

Tabela 2.8 – DRX.

Referência.			DRX			
	Radiação	Å	Voltagem	Corrente	Ângulo/tempo	Varredura
Rosa et al. (2010) (2009)	CU K $\alpha$		45 Kv	40 mA		5 a 40°
Teodoro et al. (2011)	CU K $\alpha$	1,5406 Å	50 Kv	100 mA	2°/min	5 a 40°
Moreira (2010)	CU K $\alpha$	0,15428 nm	30 kv	30 mA	2°/min	5 a 55°
Oksman et al (2006)	CU K $\alpha$	1,541 Å			0,06°/11 seg	1,5 a 40°
Bondeson et al. (2006)	CU K $\alpha$ 1,2	1,541 Å			0,06°/11 seg	5 a 30°
Mandal et al. (2011)	CU K $\alpha$		30KV	20mA	3°/min	5 a 50°
Abraham et al. (2011)	CU K $\alpha$		30KV	20mA		2 a 80°
Cao et al. (2008)	CU K $\alpha$	0,154 nm	40 Kv	30 mA	4°/min	4 a 40°
Malainine et al. (2003)			30 Kv	20 mA		
Teixera et al. (2009)	CU K $\alpha$		40KV	30mA	2°/min	5 a 40°
Siqueira et al. (2010) (2010)	CU K $\alpha$	1,54 Å	45Kv	40 mA		5 a 60°

Tabela 2.9 – Resumo das informações obtidas pelos pesquisadores, onde ↑ Picos representa o aumento da intensidade dos picos e ↑ Cristal representa o aumento da cristalinidade.

	↑ Picos	↑ Cristal	Identificação Picos	Combinação Picos	Planos
Rosa et al. (2010)	X	X	X		
Moreira. (2010)	X				
Teixeira et al (2009)	X	X	X		
Siqueira et al. (2010)	X	X	X		
Cao et al.(2008)				X	
Bondenson et al. (2006)		X			
Oksman et al. (2006)		X		X	
Teodoro et al. (2011)		X			
Abraham et al. (2011)		X			
Marchessault et al. (1993)			X		X
Machado (2011)			X		

## 2.6.4

### Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica mede a mudança de massa percentual do material em função da temperatura. Sendo representada por meio da curva TGA e de sua derivada dTG. As curvas dTG são usadas por melhorarem a resolução e facilitarem a comparação com outras curvas (Tabela 11).

Teodoro et al. (2011) avaliaram a degradação das fibras, das fibras branqueadas e dos whiskers de celulose de sisal. Utilizou atmosfera de nitrogênio com vazão de 40ml/min na balança e atmosfera de ar sintético com vazão de 60ml/min no forno. Com a razão de aquecimento de 10°C/min e com o intervalo de temperatura de 25 a 600°C e porta amostra de platina. Teodoro também avaliou soluções de nano fibras submetidas à diferentes tempo e temperatura de hidrólise. A suspensão foi seca a 35°C por 12 horas e analisada nas mesmas condições. Constatou que a fibra sem tratamento inicia sua decomposição antes da fibra branqueada. Já os whiskers apresentaram temperatura inicial de degradação abaixo da fibra.

Moreira. (2010) examinou amostras de fibras, fibras branqueadas e nano fibras de bagaço de cana com 10mg num intervalo de 25 a 600°C. A razão de aquecimento foi 10°C/ min sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 60ml/min. O termograma da fibra branqueada não apresentou o pico da DTG atribuído a decomposição da hemicelulose e a celulose começou a se degradar numa temperatura superior. Isso foi atribuído à remoção parcial da celulose amorfa. A fibra branqueada também foi comparada com a nanocelulose hidrolisada com ácido sulfúrico e clorídrico. A amostra com HCl apresentou maior estabilidade térmica.

Rosa et al. (2010) fizeram a análise termogravimétrica para determinar as características de degradação dos *whiskers* de coco obtidos a partir de diferentes tratamentos. A faixa de temperatura usada foi de 25 a 600°C com a razão de aquecimento de 10°C/min e com fluxo de nitrogênio de 60ml/min. Comparou o tempo de hidrólise com a temperatura de decomposição e constatou que o comportamento térmico não apresentou diferença.

Mandal et al. (2011) estudaram a estabilidade térmica do bagaço da cana submetido a diferentes tratamentos, natural, branqueada e hidrolisada. Foi determinado o início da temperatura de fusão e de cristalização. As amostras tinham 2mg e foram aquecidas de 30 a 750°C, a taxa de aquecimento foi 10°C/min, com fluxo de nitrogênio. Os whiskers apresentaram menor estabilidade do que a fibra sem tratamento que por sua vez apresentaram menor estabilidade do que as fibras tratadas.

Abraham et al. (2011) avaliaram a estabilidade da juta, do pseudo caule da banana e da folha de abacaxi e suas respectivas versões nano. Usou atmosfera de

nitrogênio e aquecimento de 5°C/min. Diferente dos outros pesquisadores a fibra tratada apresentou menos estabilidade térmica e os whiskers apresentaram maior estabilidade do que a fibra sem tratamento.

Anglès et al.(2000) estudaram o teor de água dos compósitos acondicionados em diferentes umidades relativas. Os compósitos foram aquecidos até 130°C, a 5°C/min, com fluxo de nitrogênio sob fluxo de 20mL/min. Concluiu que teor de água nos compósitos é inversamente proporcional ao teor de reforço nanométrico de celulose.

Tabela 2.10 – TGA.

Referência	TGA			
	Temperatura	Razão	Atmosfera	Vazão
Teodoro et al. (2011)	25 a 600°C	10°C/min	Ar sintético	40 e 60ml/min
Moreira (2010)	25 a 600°C.	10°C/ min	Ar sintético	60ml/min.
Anglès et al.(2000)	até 130°C	5°C/min	nitrogênio	20mL/min.
Mandal et al. (2011)	30 a 750°C	10°C/min	nitrogênio	
Rosa et al. (2010) (2009)	25 a 600°C	10°C/min	nitrogênio	60ml/min
Abraham et al. (2011)		5°C/min.		

## 2.6.5

### Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Cao et al. (2008) observaram as amostras no FESEM para estudar as fraturas nos compósitos de amido plastificado com nanocelulose de linho após teste de tração. As amostras foram cobertas com platina e observadas com aceleração de voltagem de 5KV. Atestou que os whiskers apresentaram distribuição homogênea na matriz e atribuiu a boa compatibilidade à similaridade química entre amido e celulose.

Siqueira et al. (2010) usaram um FESEM para observar a morfologia da fibra de capim dourado. Utilizou 12,5kv de aceleração de voltagem e as amostras foram congeladas com nitrogênio líquido, fraturadas e revestidas de ouro e paládio. Identificou os componentes da fibra e suas medidas.

Siqueira et al. (2010) também observaram as fibras da bucha antes e depois do moinho e sua respectiva fibra branqueada usando a mesma aceleração, porém as amostras foram colocadas sobre um substrato com fita de carbono e recobertas com uma camada de ouro. Constatou que o branqueamento produziu a desfibrilação dos feixes e mediu o tamanho médio da fibrila branqueada.

Teixeira et al. (2009) analisaram a morfologia e a superfície de fratura do bagaço da mandioca e do compósito de amido de mandioca com nanocelulose de mandioca. Observou que os whiskers tendem à se agregar quando secos formando um filme.

Moreira (2010) utilizou o modo de elétrons secundários, voltagem de aceleração de 20KV e revestimento com ouro para caracterizar a morfologia das fibras de bagaço da cana de açúcar.

Moreira (2010) também observou a morfologia da superfície das fraturas congeladas dos compósitos. Foi utilizado o modo de elétrons secundários, a voltagem de aceleração variou de 2, 3 e 5KV e as amostras foram cobertas com ouro. Avaliou a dispersão no reforço no compósito

Malainine et al. (2003) examinaram cladódios de cactos frescos fixados com glutaraldeído e secos com CO<sub>2</sub> líquido. As amostras foram revestidas com uma liga ouro e paládio e a aceleração de voltagem foi de 8 a 5KV no modo de elétrons secundários. Confirmou que seu método causou total liberação das fibrilas.

Rosa et al. (2010) usaram aceleração de voltagem de 2KV em amostras depositadas numa fita de carbono para determinar a morfologia da superfície das fibras. As fibras analisadas foram submetidas a diferentes tratamentos. Observou que o branqueamento provocou a desfibrilação parcial dos feixes fibrilares.

Abraham et al. (2011) analisaram fibras não tratadas e explodidas por vapor. Operou a 20KV e as amostras foram cobertas com platina. Demonstrou que as fibras explodidas por vapor apresentaram desfibrilação parcial.

Teodoro et al. (2011) avaliaram a morfologia da fibra natural e branqueada de sisal à 5KV. A fibra foi dispersa em água por meio de agitação magnética e colocada sobre uma fita de carbono, secas a 50°C e coberta com ouro. Ressaltou que as fibras branqueadas apresentaram remoção da matriz que unia os feixes.

Oksman et al. (2006) examinaram amostras cobertas com ouro a 10KV. Reportou a celulose micro cristalina antes do tratamento ultra-sônico, totalmente

agregada. Também mostrou a celulose micro cristalina após o tratamento com DMAc com uma pequena concentração de LiCl, 0,5%, e ultra sonificada. A suspensão apresentou desagregação parcial e total respectivamente.

Soykeabkaew et al. (2012) observaram o nano compósito com diferentes concentrações de reforço e a matriz pura. O compósito foi fraturado, coberto com uma fina camada de ouro e sua superfície analisada e usou 10KV. Por meio das imagens geradas fez o calculo do diâmetro e do comprimento e conseqüentemente da razão de aspecto.

Anglès et al.(2000) investigaram a morfologia dos nanocompósitos. As amostras foram congeladas com nitrogênio líquido, fraturadas, revestidas com ouro/paládio e observadas no modo de elétrons secundários a 7KV e observou a boa dispersão do reforço.

Tabela 2.11 – MEV.

Referência	Amostras	Ac. de voltagem
Rosa et al. (2010)	Sobre fita de carbono	2kV
Malinine et al. (2003)	Ouro e paládio	8 a 5KV
Cao et al. (2008)	Fraturas cobertas com platina	5KV
Moreira (2010)	Camada de ouro	20KV
Siqueira et al.(2010)	Congeladas, fraturadas, fita de C, camada ouro/paládio	12,5 KV
Siqueira et al.(2010)	Fita de carbono, camada de ouro	12,5 KV
Teixeira et al. (2009)	Secas a 50°C, camada de ouro	
Moreira (2010)	Fratura, congelada, ouro	2, 3 e 5KV
Oksman et al. (2006)	Ouro	10KV
Abraham et al. (2011)	Platina	20KV
Teodoro et al. (2011)	fita de carbono, secas a 50°C e coberta com ouro	5KV
Soykeabkaew et al. (2012)	fraturadas, camada ouro/paládio	10KV
Anglès et al.(2000)	Congeladas, fraturadas, camada ouro/paládio	10KV

## 2.6.6

### FTIR

Consiste em avaliar o espectro gerado pela energia vibracional resultante da radiação infra-vermelha absorvida pela molécula. O espectro é usado para identificar os grupos funcionais e seus respectivos tipos de ligação presentes na molécula a partir dos valores gerados no espectro das bandas de absorção. Estes valores são cruzados com uma Tabela que permite sua identificação (Silverstein et al. 1979). As bandas típicas para lignina são achadas entre 1500 e 1600 $\text{cm}^{-1}$  e entre 1470 e 1460 $\text{cm}^{-1}$  (Wegener et al. 1983).

Tejado et al. (2007) identificaram bandas em 1600, 1515 e 1425  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes à vibração do anel aromático. As bandas em 2960, 2925, 2850 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  são relativas à vibração dos grupos C-H, do C-H<sub>2</sub> e do C-H<sub>3</sub>.

Ibrahim et al. (2006) e Ghatak (2008) identificaram a distribuição dos grupos funcionais da lignina Kraft e klason respectivamente (Tabela 13).

Tabela 2.12 – bandas normalmente encontradas na lignina Ibrahim et al. (2006) e Ghatak (2008)

BANDA DO FTIR	ESTRUTURA MOLECULAR	TIPO DE LIGNINA
3365-3350 $\text{CM}^{-1}$	Alongamento da vibração do OH	Kraft - klason
2932-2930 $\text{CM}^{-1}$	Alongamento da vibração do CH	Kraft
1690 $\text{CM}^{-1}$	Alongamento da carbonila conjugada	Kraft - klason
1603 e 1504 $\text{CM}^{-1}$	Anéis aromáticos	Kraft - klason
1460 $\text{CM}^{-1}$	Deformação do c-h e vibração dos anéis aromáticos	Kraft - klason
1370 $\text{CM}^{-1}$	Dobra da ligação dos O-H	Kraft
1280 e 1270 $\text{CM}^{-1}$	Anel guaiacil com alongamento do C-O	Kraft - klason
1116 $\text{CM}^{-1}$	Alongamento do éter	Kraft
1030 $\text{CM}^{-1}$	Deformação do C-O	Kraft - klason
840-830 $\text{CM}^{-1}$	Deformação do C-H e vibração do anel	Kraft - klason



### 3

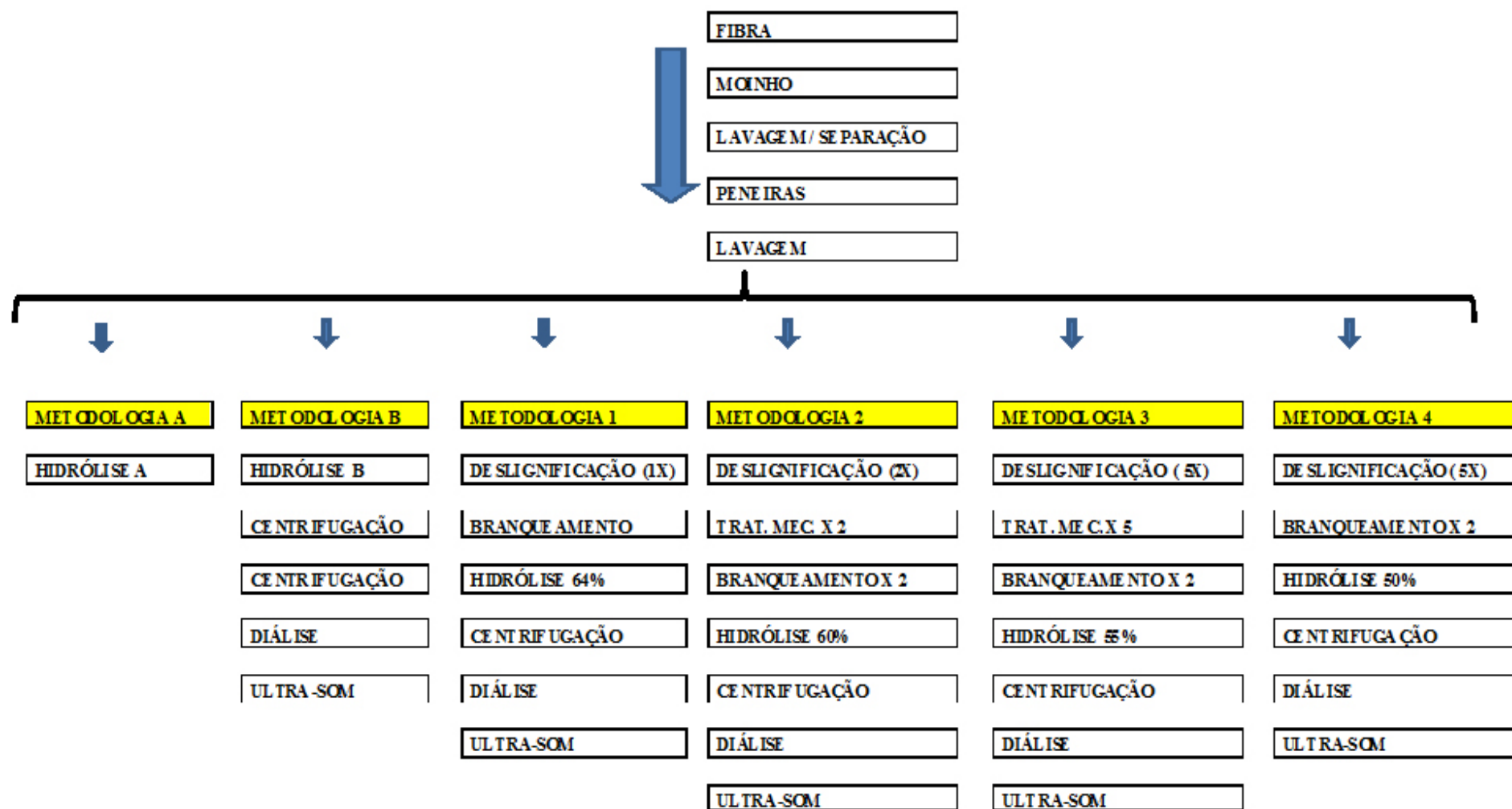
## Materiais e métodos

A metodologia utilizada para isolar a nanocelulose está resumida no fluxograma da tabela 3.1 com o objetivo de fornecer um panorama completo do procedimento adotado antes do detalhamento técnico de cada etapa.

As etapas posteriores de caracterização, das etapas intermediárias e final, estão listadas em tópicos abaixo.

- Isolamento e caracterização da lignina
- Caracterizar o whisker e as etapas intermediárias do processo de isolamento da nanocelulose da fibra de coco:
- Determinação do tamanho médio dos whiskers e de seu índice de cristalinidade por meio do DRX, TGA e DSC para diferentes metodologias de isolamento;
- Verificação da temperatura de decomposição dos whiskers e de das etapas intermediárias por meio de análise termogravimétrica;
- Observação das etapas de isolamento no MEV.

Tabela 3.1 – Fluxograma das etapas das metodologias executadas.



### 3.1

#### Material

As fibras de coco foram doadas pela empresa Coco Legal e foram utilizadas inicialmente como recebidas. A empresa Coco legal comercializa apenas água de coco e a casca se torna um resíduo muito volumoso. Para redução do volume o coco é comprimido em prensas hidráulicas e jogado no terreno para decomposição. Por isso o material foi recebido com muita terra, areia, casca, polpa e fibras (Figura 2.1).



Figura 3.1 – Fibra como recebida.

### 3.2

#### Pré-processamento da matéria prima

##### 3.2.1

#### Moagem da fibra

Foi utilizado um moinho de facas Marconi tipo Croton modelo MA580 com peneira fixa de malha mesh 10 (Figura 3.2).

Foram moídos 500 gramas de fibra previamente separadas manualmente, as fibras após o moinho apresentaram tamanho médio de 5 cm.



Figura 3.2 – Moinho utilizado.

### 3.2.2

#### Lavagem e Separação da fibra

Essa etapa visa separar as impurezas da fibra por meio de sua granulometria e por meio da solubilidade na água após forte agitação mecânica. As fibras após a moagem foram colocadas em um bequer com adição de água destilada na proporção de 100 ml para cada grama de fibra e submetidas à ação de um mixer de 400W por 5 minutos e por 5 vezes a 90°C. O sobrenadante foi removido, após cada etapa, e acrescentado mais água destilada, seguindo a mesma proporção.

### 3.2.3

#### Peneiramento

Após a moagem e a separação por solubilidade, as fibras foram secas em estufa por 48 horas e peneiradas com diferentes malhas mesh, 30,40 e 70 para remoção de impurezas. O jogo de peneiras foi colocado em um agitador eletromagnético para peneiras Bertel e foram aproveitadas as fibras retidas na peneira de malha mesh 40 (Figura 3.3).

O reostato foi ajustado para 7 e o timer para 10 minutos.



Figura 3.3 – Agitador eletromagnético para peneiras utilizado.

### 3.2.4

#### Lavagem

A fibra moída e peneirada foi submetida novamente à uma lavagem à 90°C sob forte agitação mecânica, antes de ser submetida a deslignificação, para remoção de componentes que estejam incrustados na fibra e facilitar à ação dos reagentes químicos. As fibras foram colocadas em um bequer com adição de água destilada na proporção de 100 ml para cada grama de fibra e submetidas à ação de um mixer de 400W por 5 minutos e por 5 vezes a 90°C. O processo foi dividido em etapas porque a água já apresentava alto nível de saturação. Após a lavagem, a solução, de fibra com água, passou por uma peneira de malha 30-mesh e o material que permaneceu sobre a peneira foi colocado em um placa de Petri e seco em estufa por 24h a 50°C.

### 3.3

#### Processos de isolamento da nanocelulose

##### 3.3.1

##### Deslignificação

A deslignificação foi feita segundo diferentes metodologias propostas na literatura. Variou-se a proporção, a temperatura e o número de repetições da lavagem. A deslignificação foi conduzida em um béquer sob agitação magnética utilizando os parâmetros abaixo (tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na deslignificação.

Deslignificação	Repetições	NaOH%	°C	Solução/Fibra	Tempo	Mixer
1	1	5	90	200ml/10g	60 min	não
2	2	5	25	200ml/5g	120 min	sim
3	5	5	90	200ml/5g	60 min	sim
3	5	5	90	200ml/5g	60 min	não

O processo foi interrompido por lavagem com água destilada utilizando um kitassato de 1 litro, funil de Buchner e uma bomba de vácuo Primatec modelo 131. A lavagem só foi descontinuada quando o pH do licor apresentou neutralidade. O material que permaneceu sobre o filtro foi colocado em um placa de Petri e a solução resultante da filtração foi colocada em béqueres e ambas foram inseridas na estufa por 24h a 50°C.



Figura 3.4 – Processo de deslignificação executado.

### 3.3.2

#### Branqueamento

Antes de iniciar o branqueamento a fibra foi submetida à forte tratamento mecânico com o objetivo de melhorar a mistura promovendo um ataque mais efetivo às fibras pelos reagentes, NaOH e do  $H_2O_2$ . A fibra previamente tratada foi colocada em um béquer sob agitação magnética utilizando-se dos parâmetros abaixo descritos (Figura 41).

1. A concentração usada foi 24% v/v de  $H_2O_2$  em 200 ml com 5g de fibra e 4% g/ml de NaOH a 90°C por 2 horas. Ao final da reação o material foi submetido à lavagem com água destilada utilizando um kitassato de 1 litro, funil de Buchner e uma bomba de vácuo Primatec modelo 131. Esta só foi interrompida quando a solução contida no Kitassato apresentou pH neutro.
2. A concentração usada foi 24% v/v de  $H_2O_2$  em 200 ml com 5g de fibra e 4% g/ml de NaOH a 90°C por 1 hora e por 2 vezes. Ao final da reação o material foi submetido à lavagem com água destilada utilizando um kitassato de 1 litro, funil de Buchner e uma bomba de vácuo Primatec

modelo 131. Esta só foi interrompida quando a solução contida no Kitassato apresentou pH neutro.

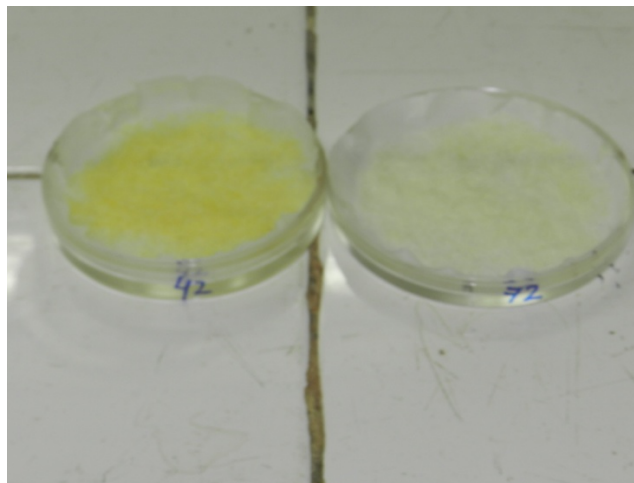


Figura 3.5 – Fibras após o branqueamento. Esquerda – 1 etapa e Direita – 2 etapas.

### 3.3.3

#### Hidrólise ácida

Como a ordem dos processos químicos para o isolamento da nanocelulose pode variar conforme o pesquisador, foram experimentadas também metodologias onde, após o pré-processamento, é realizado a hidrólise.

#### Metodologia A e B

Hidrólise ácida sobre as fibras cruas:

O ácido foi derramado lentamente sobre as fibras contidas em um béquer. Após a colocação do ácido, a solução foi submetida à agitação magnética. Os parâmetros utilizados estão descritos abaixo.

A-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com 64% w/v por 4 horas a  $45^\circ\text{C}$  e neutralizado com uma solução básica de NaOH a 40% (Cao et al. 2008).



B-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com 6.5 M por 40 minutos a  $60^\circ\text{C}$  (Teixera et al. 2009). A reação foi interrompida com 5 ciclos de centrifugação a 6000rpm por 10 minutos com remoção do sobrenadante. Após o término da hidrólise o material que permaneceu no fundo foi submetido à diálise com a membrana Sigma Aldrich D9402 até o meio externo apresentar pH neutro.

### 3.3.4

#### Hidrólise sobre as fibras branqueadas:

Após as fibras terem sido previamente moídas, peneiradas, lavadas, deslignificadas e branqueadas, elas foram submetidas à hidrólise ácida. Antes de iniciar a hidrólise ácida, elas foram submetidas à forte tratamento mecânico com um mixer de 400W por 5 minutos e água destilada na proporção de 50ml para cada grama, transformando-as em uma pasta celulósica. Esta pasta foi seca em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 24h e colocada em um béquer com um agitador magnético. O ácido foi colocado lentamente sobre as fibras em banho-maria de gelo e água (Figura 42). Os parâmetros utilizados, como concentração, temperatura, tempo e o uso de mixer estão separados conforme a concentração de ácido e expostos na tabela 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.

A relação solução/fibra foi de 20ml por grama de fibra.

Tabela 3.3 – Hidrólises realizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 64% v/v na metodologia 1.

	Concentração $\text{H}_2\text{SO}_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
Hidrólise 1	64	30	60
Hidrólise 2	64	30	25
Hidrólise 3	64	120	45

Tabela 3.4 – Hidrólises realizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 60% v/v na metodologia 2.

	Concentração $\text{H}_2\text{SO}_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
Hidrólise 4	60	30	45
Hidrólise 5	60	45	45
Hidrólise 6	60	60	45

Tabela 3.5 – hidrólises realizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 55% v/v na metodologia 3.

	Concentração $\text{H}_2\text{SO}_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
Hidrólise 7	55	30	25
Hidrólise 8	55	60	25
Hidrólise 9	55	45	25

Tabela 3.6 – hidrólises realizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 50% v/v na metodologia 4.

	Concentração $\text{H}_2\text{SO}_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
hidrólise 10	50	30	45
hidrólise 11	50	45	45
hidrólise 12	50	60	45

As reações foram interrompidas com a colocação de água gelada na proporção de 10 para 1.

### 3.3.5

#### Centrifugação

Para se remover o excesso de ácido foi feita a centrifugação. Na centrifugação o sedimento é mantido e o que fica na superfície, sobrenadante, é removido e substituído por água destilada / deionizada e centrifugado novamente (Figura 43). Esse procedimento foi repetido até atingir, no mínimo, o pH 3 com o objetivo de se diminuir o tempo de diálise. A centrifugação foi conduzida a 6000 rpm por 10 minutos. A centrifuga utilizada foi Hermle Z360K.

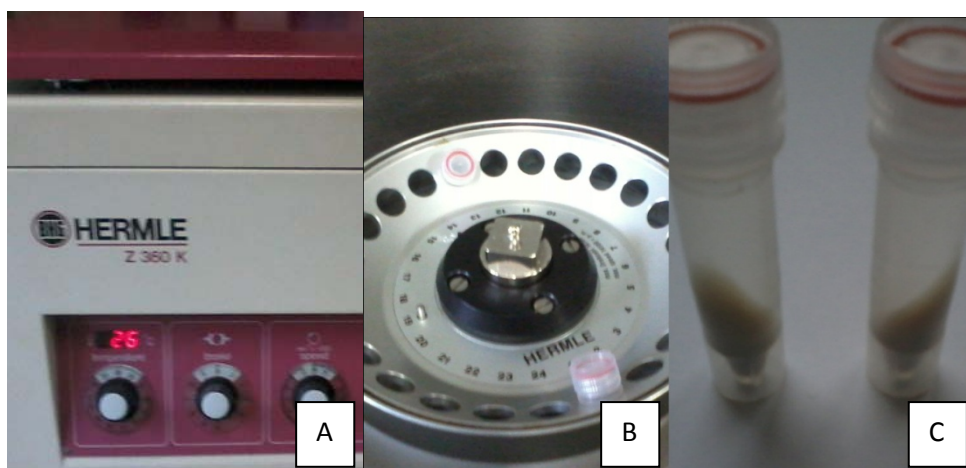


Figura 3.6 – A) Centrifuga utilizada; B) Rotor; C) Material submetido à centrifugação.

### 3.3.6

#### Diálise

O material remanescente da etapa de centrifugação foi removido dos tubos da centrifuga por meio da micropipeta mecânica e foi colocado em uma membrana Sigma Aldrich D9402. A diálise foi feita, sob agitação magnética, por 7 dias com troca de água diária ou até o meio externo atingir a neutralidade (Figura 44).

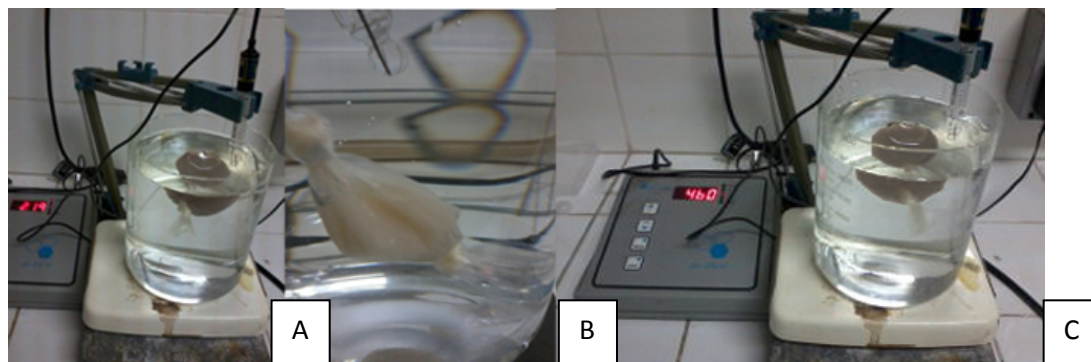


Figura 3.7 – A) Início da diálise a PH 2,14; B) detalhe da membrana utilizada; C) Diálise após 5 dias com pH 4,60.

### 3.3.7

#### Ultrassom e secagem da solução

Após a remoção do ácido é necessário dispersar os whisker por meio do tratamento ultra-sônico. Ele foi conduzido num banho de gelo para evitar um sobre-aquecimento que pode causar desulfatação dos grupos de sulfato na

superfície dos cristalitos (Dong et al.1997). Este procedimento foi feito por 5 minutos a 60Hz. Após o ultrassom as amostras foram secas em estufa por 72h a 50°C.

### 3.4

#### Isolamento da lignina

O licor negro resultante da deslignificação foi colocado em um béquer e deixado em estufa por 72 horas e acidificado com o gotejamento de ácido sulfúrico a 64% até a solução precipitar, pH 2. O material precipitado foi então aquecido até 60°C e lavado com água acidificada, pH 2, e seco em estufa a 50°C.

#### 3.4.1

##### Caracterização da Lignina - FTIR

Os espectros de infravermelho foram usados para identificar a estrutura molecular presente na lignina isolada e comparar com as bandas encontradas na literatura. Foi utilizado um espectrômetro Perkin-Elmer Frontier, na faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  com pastilhas de KBr na proporção de 1mg de lignina para 100mg de KBr . A amostra foi prensada em uma matriz de 1 cm de diâmetro para se fazer a pastilha com a pressão de 10 toneladas por 5 minutos. Foi feito um branco de KBr puro da mesma maneira.



Figura 3.8– A) espectrômetro utilizado; B) preparação da pastilha; C) pastilha pronta.

### 3.5

## Caracterização dos produtos das diversas etapas do isolamento da nanocelulose

### 3.5.1

#### Difração de raios-X

A difração de raios-X foi usada para determinar o tamanho dos cristalitos e para se quantificar a cristalinidade. Para se medir o tamanho do cristalito foi usado o software TOPAS 4.2 empregando a abordagem de parâmetros fundamentais (Cheary et al. 1992) e descrevendo a influência do tamanho do cristalito por uma função Lorentziana. O tamanho do cristalito foi expresso em termos de  $L_{Vol-IB}$  que é representado por um retângulo com mesma largura e altura do pico ajustado, sendo  $L$  a altura e  $B$  a largura.

Para se determinar o grau de cristalinidade, foi usado o software Topas. Os picos foram modelados por uma Lorentziana e para o ruído de fundo foi usada uma equação de segundo grau de Chebyshev. A área verificada do difratograma foi de 9 a 25° com o objetivo de se eliminar a região com maior espalhamento pelo ar na área de baixo ângulo e cortar a região de pouca intensidade de padrão de difração a partir de 25°. Os picos considerados apresentam o mesmo tamanho do cristalito com exceção do pico amorfo que apresenta o “tamanho do cristal” de até 1 nm.

O índice de cristalinidade também foi verificado por meio da equação obtida com o método empírico de Segal et al. (1959)

$$\frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100 = Ic$$

Onde  $I(002)$  é igual à máxima intensidade no pico de difração em  $2\theta = 22^\circ$  e  $I(am)$  é igual à mínima intensidade do halo localizado em  $2\theta = 18^\circ$

Foi observado o grau de cristalinidade para as diferentes metodologias de isolamento da nanocelulose e das etapas intermediárias no isolamento da nanocelulose.

Os dados obtidos com a equação acima foram confrontados com os dados obtidos no software Topas para diferentes metodologias.

Os picos foram identificados assim como a celulose referente.

Foi utilizado uma voltagem de 40KV, corrente de 30mA e com  $\lambda$  de 0,154 nm. O intervalo de ângulo de Bragg será de 0 a 40° e a velocidade de 2°/minuto.

### 3.5.2

#### **Análise termogravimétrica**

A fibra crua, deslignificada, branqueada e hidrolisada foram analisadas usando-se um equipamento Perkin-Elmer modelo Pyris 1. Por meio da análise termogravimétrica foi determinada a temperatura de degradação da fibra hidrolisada das amostras submetidas a metodologia 1, 2, 3 e 4 e os dados da temperatura de decomposição foram confrontados com os da fibra de coco crua, branqueada e deslignificada. O objetivo foi atestar o efeito da presença de lignina/hemicelulose sobre a estabilidade térmica e confirmar o êxito dos processos químicos usados na remoção do desses constituintes da fibra de coco, além de confirmar o efeito sobre o tamanho do cristal sobre a estabilidade térmica. O ensaio foi conduzido num intervalo de 25 a 800°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/ min sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 20ml/min e com amostras de 5mg .

### 3.5.3

#### **MEV – Microscópio eletrônico de varredura**

A observação da fibra hidrolisada no MEV teve como objetivo avaliar se a hidrólise conseguiu fazer uma clivagem satisfatória gerando cristais uniformes de celulose e o efeito do ultra-som sobre a dispersão. Também teve como finalidade averiguar o efeito das repetidas etapas aplicadas na deslignificação sobre a desfibrilação. Os produtos obtidos em cada etapa foram observados em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JSM-6510LV da JEOL, com um sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) NSS v2.1 da THERMO Scientific acoplado. As imagens foram capturadas no modo de elétrons secundários com tensões de aceleração de 15 e 20 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina (~25nm) camada de Au em um sputtering da Balzers, modelo Sputter Coater SCD-050.

### 3.5.4

#### DSC Calorimetria Diferencial de Varredura

As análises de ATG/DSC foram realizadas simultaneamente no Analisador Térmico Simultâneo (STA-6000) da Perkin-Elmer.

A avaliação foi feita na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, a 10°C/min com atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 20ml/min.

O DSC foi usado para se determinar o índice de cristalinidade utilizando o pico endotérmico localizado entre 50° e 150°C. Segundo Ciolacu et al. (2011) a capacidade de absorção de água da celulose é dependente da quantidade de grupos hidroxilas disponíveis, ou seja, ela ocorre na parte amorfa da celulose. Para se determinar o índice de cristalinidade mede-se a área do pico endotérmico, pois este está relacionado com a quantidade de água perdida durante o aquecimento e consequentemente a fração amorfa presente na celulose.

## 4

## Resultados e discussões

### 4.1

#### Descrições do procedimento experimental

O isolamento da nanocelulose, segundo a literatura, deve consistir em trituração da fibra, seleção a partir da peneira, deslignificação, branqueamento, hidrólise ácida, centrifugação, diálise e ultra-som. Como a metodologia apresentada na literatura varia conforme o pesquisador, assim como a matéria prima utilizada, foi necessário avaliar a maneira mais apropriada para se isolar a nanocelulose da fibra de coco, que envolvem também testes empíricos e análise de seus respectivos resultados. As metodologias foram escolhidas de acordo com a disponibilidade de equipamentos e reagentes nos laboratórios usados, baseadas nas propostas da bibliografia pesquisada. A seguir são apresentados os resultados obtidos nas diversas etapas testadas até o isolamento da nanocelulose.

#### 4.1.1

##### Pré - tratamento

Segundo o fluxograma representado no capítulo Materiais e métodos pela Figura 3.1, percebe-se que as etapas iniciais foram compartilhadas por todas as metodologias posteriores. A Figura 4.1 representa essas etapas do pré-tratamento.

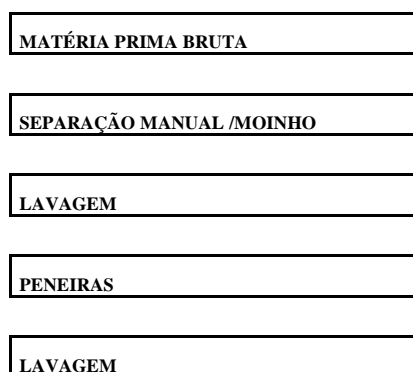


Figura 4.1 – Etapas do pré-tratamento da fibra, cujos resultados serão explicitados ao longo do texto.



#### 4.1.1.1

##### **Matéria prima bruta**

A primeira dificuldade apresentada no isolamento da nanocelulose foi descobrir uma maneira de separar os demais elementos presentes na fibra recebida. O material utilizado foi recebido com muita terra, areia, casca, polpa, além das fibras e o objetivo inicial era fazer as reações químicas com o material como recebido. Foi experimentado inicialmente usar o material exatamente como recebido, mas as etapas posteriores estavam sendo comprometidas com a presença de um pó com coloração diferente, entupimento de filtros e consequentemente obtinha-se um rendimento aquém do esperado. Como já citado anteriormente na revisão bibliográfica no item 2.2.1, o mesocarpo do coco verde é constituído por uma fração de fibras e outra denominada de pó (Corradini et al. 2009)

Segundo Nunes (2000), o pó de coco é um material orgânico hidrofílico, retendo de oito a dez vezes o seu peso em água, re-hidrata rapidamente e apresenta alta porosidade, sendo essa a possível causa para o insucesso das etapas posteriores antes da separação das fibras deste pó. Existem diversos trabalhos que usam este pó na retenção de efluentes devido à sua alta capacidade de adsorção (Rocha et al. 2012, Leal et al. 2014, etc) Vale ressaltar que a matéria prima adquirida que pode ser definida como mesocarpo do coco, conforme Figura 2.3 da Revisão bibliográfica, antes de ser moída, se apresentava como um emaranhado de fibras e material ligante (pó). Após a moagem, o mesocarpo passou a se apresentar como fibra e pó. Inicialmente, acreditava-se que a areia, terra e o pó pudessem ser separados com a peneira e com os tratamentos químicos posteriores, fato esse que não foi alcançado.

#### 4.1.1.2

##### **Separação manual / Moinho**

As fibras se organizam de maneira extremamente emaranhada e unida por um material ligante, (pó) que permanece fixado em sua superfície. Inicialmente supôs-se que somente com a trituração os materiais de difícil remoção seriam separados, fato esse não atingido. Então, após a etapa de trituração do coco, constatou-se que a fibra do coco deveria ser separada dos demais elementos antes

da moagem. A etapa foi refeita com a prévia separação manual. Conseguiu-se assim separar parte dos materiais não constituintes do coco e do material ligante. Esse material ligante é ilustrado na Figura 4.2.

As fibras foram separadas manualmente e então moídas. Ainda assim, grande quantidade desse material que permanece incrustada sobre a superfície da fibra foi percebida após a moagem em um moinho com uma peneira de 10-mesh acoplada. O material moído resultante apresentou uma quantidade significativa de pó, aproximadamente 30% sobre a massa total.



Figura 4.2 – Fibra como recebida representando o material ligante que após a moagem se apresenta como pó.

#### **4.1.1.3**

##### **Lavagem**

As fibras foram então lavadas, após passarem pela peneira de 30-mesh com a utilização de um mixer de 400 W. A solução que passava pela peneira foi descartada e a fibra que permaneceu sobre a peneira foi lavada novamente conforme a Figura 4.3 ilustra. Percebeu-se que após cada lavagem as fibras iam clareando gradualmente.

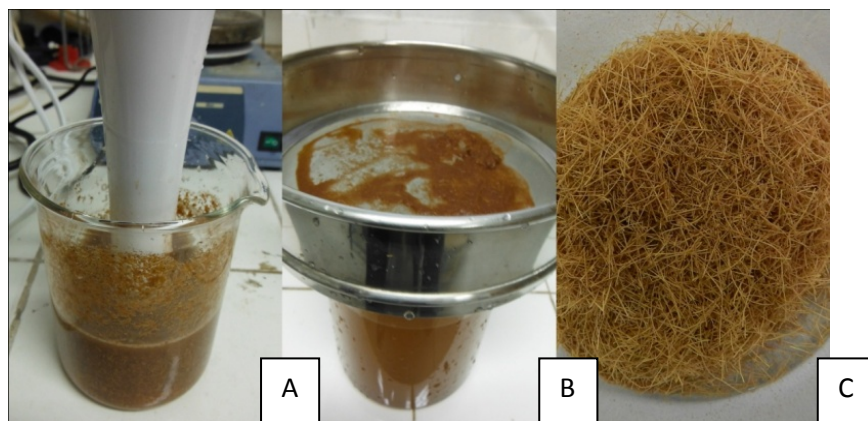


Figura 4.3 – A) Processo de lavagem sendo executado; B) Peneiramento; C) Fibra resultante.

#### 4.1.1.4

##### Peneiramento

As fibras resultantes da lavagem foram peneiradas e percebeu-se que ainda havia muito pó misturado com a fibra.

Tentou-se separar esse material resultante com o jogo de peneiras, mas, ao se deixar o material nas peneiras com o agitador de peneiras ligado, o pó tendia a permanecer na mesma peneira que a fibra, pois ambos apresentavam aproximadamente o mesmo diâmetro.

A solução encontrada para se conseguir a separação utilizando a peneira foi colocar o material ao poucos na peneira de 40-mesh. Como o outro material estava em forma de pó e tinha menor área, este passava antes pela tela da peneira, deixando apenas fibras sobre a tela num primeiro momento. Caso as fibras fossem deixadas durante mais tempo na peneira, elas voltavam a se misturar com o pó. Então, conforme a separação ia sendo feita, as fibras eram retiradas da tela e mais uma porção ia sendo colocada. Após essa separação, as fibras voltaram para peneira para serem selecionadas pelo diâmetro.

#### **4.1.1.5**

#### **Lavagem**

As fibras, depois de selecionadas com a peneira, foram lavadas, pois quando o processo de deslignificação foi iniciado sem lavagem, ainda assim, a filtração foi dificultada pelo entupimento dos filtros. A lavagem foi feita 5 vezes por 5 minutos sob agitação vigorosa com o mixer dentro de um béquer de 1000ml. A água resultante ficou turva e a fibra mais clara. Em seguida, as fibras foram colocadas em uma estufa a 50°C por 24h. O material resultante foi então caracterizado por MEV e DR-X.

### **4.2**

#### **Metodologia A e B**

Como a ordem dos processos posteriores ao pré-tratamento varia conforme o pesquisador, foi experimentado inicialmente duas referências que propunham a hidrólise ácida sobre as fibras cruas.

#### **4.2.1**

#### **Metodologia A**

Foi adotada inicialmente a metodologia proposta por Cao et al. (2008), onde, após o pré-tratamento, é realizada a hidrólise ácida. Ao colocar a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  proposta de 64% v/v sobre as fibras por 4 horas a 45°C, elas se transformaram em pasta escura. A solução ácida, logo após a hidrólise, foi neutralizada com uma solução básica de NaOH a 40% g/ml, o que causou uma reação muito forte, quase gerando um acidente. Devido à aparência de cinzas (Figura 4.4), a metodologia foi descartada, ainda assim foi feita a difração de raios-x para atestar que o material resultante tinha se transformado em um material amorfo (Figura 4.5).



Figura 4.4 - Aparência de cinzas apresentada pelo material após a hidrólise A.

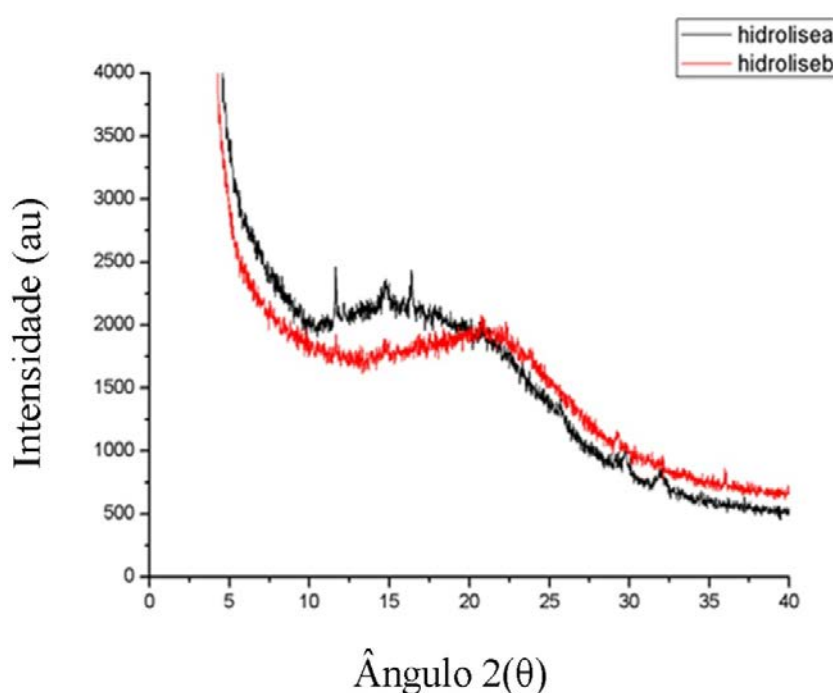


Figura 4.5 – Difratomogramas dos produtos finais apresentados das fibras submetidas à metodologia A e B. observa-se um halo característico de materiais amorfos.

#### 4.2.2

##### Metodologia B

A metodologia indicada por Teixeira et al. (2009) usa o bagaço de aipim como fonte de nanocelulose. O processo inicial descrito foi a hidrólise com 6.5 M de ácido sulfúrico a 60°C por 40 minutos, seguido de centrifugação e diálise. Após a hidrólise, a fibra também apresentou uma coloração escura. Ainda assim foi feita a centrifugação e ultra-som, mas o aspecto das fibras foi de cinzas (Figura

4.6). Entretanto, como na metodologia A, foi feito a difração de raios-x e se atestou que o material resultante era amorfo (Figura 4.5).



Figura 4.6 – Aspecto apresentado pelas fibras após a hidrólise B.

Observa-se pelos difratogramas obtidos para metodologia A e B que a adição de ácido sobre as fibras cruas transformou-as em um material amorfo. Provavelmente isso se deve à grande quantidade de amorfo presente nas fibras de coco cruas que faz com que a cinética da hidrólise seja acelerada. Segundo a literatura, a hidrólise da parte amorfa é 30 vezes mais rápida que a celulose cristalina (Hall et al. 2010; Lynd et al. 2002). Outra causa possível para a amorficidade apresentada pela amostra da metodologia A foi a maneira como foi neutralizada a reação, com NaOH a 40% g/ml. A forma como a solução foi neutralizada pode ter colaborado para completa desintegração de qualquer cristal, já que ao acrescentar a soda caustica o material entrou em ebulição e esquentou muito.

Percebe-se que a adição de ácido sobre as fibras cruas gerou degradação tanto da parte cristalina quanto da parte amorfa em ambas as metodologias. Essa afirmação pode ser feita por duas razões. 1 - O difratograma não apresenta nenhum pico cristalino, logo os cristais foram desintegrados pela hidrólise. 2 - A hidrólise ácida antes de atacar os cristais com os íons de sulfato, ela ataca a parte amorfa, pois esta facilita o ataque devido à desorganização dos átomos (Samir et al. 2005). A amorficidade do material foi atestada pela largura dos picos apresentados no difratograma que resultaria em um cristal muito pequeno, fisicamente impossível. Existe uma relação entre largura do pico e comprimento do cristal, quanto maior a largura, menor será o cristal. Pela largura do pico apresentado o cristal teria um comprimento da ordem de Angstroms.

### 4.3

#### Metodologia 1

Diante dos resultados obtidos com as metodologias A e B descritas acima, optou-se por realizar a deslignificação e o branqueamento antes da hidrólise ácida, como indicado na maioria dos artigos lidos.



<b>METODOLOGIA 1</b>
<b>DESLIGNIFICAÇÃO - TGA/ DR-X</b>
<b>BRANQUEAMENTO – TGA/ DR-X</b>
<b>HIDRÓLISE 64%</b>
<b>CENTRIFUGAÇÃO</b>
<b>DIÁLISE</b>
<b>ULTRA-SOM- DSC/ TGA/ MEV /DR-X</b>

#### 4.3.1

##### Metodologia 1 - Deslignificação

Foi experimentada a metodologia de Teodoro e al. (2011), que extraiu a nanocelulose de fibras de sisal. Foi usado 5% NaOH g/ml na deslignificação a 90°C por 1 hora na proporção de 200ml/10g. Durante essa etapa, percebeu-se que a proporção descrita na metodologia proposta por Teodoro et al. (2011) de 200ml de solução para 10 gramas de fibra faz com que a água evapore antes do término da reação (Figura 4.7). Então se reduziu a proporção para 200 ml para cada 5 gramas de fibra conforme recomendado por Moreira (2010).

Ao longo das diversas tentativas foram aplicados alguns detalhes que facilitaram o processo, conforme descrito abaixo. Percebeu-se que é indicado aquecer a água até a temperatura descrita, antes de se acrescentar o NaOH. Caso a solução seja aquecida com o reagente, no momento de se acrescentar a fibra somente restará metade da quantidade inicial da solução, por ter-se usado um sistema aberto.

Notou-se também que é necessário remover o sobrenadante e diluir a solução com água destilada, até se atingir a temperatura ambiente, antes de se iniciar a filtração. Caso isso não seja feito, os filtros irão entupir e muito material será perdido a cada troca de filtro.

Outra minúcia que interferiu muito no resultado final foi saber até quando o material deveria ser lavado durante a filtragem. Inicialmente, aguardava-se até a água resultante apresentar aspecto límpido. A partir do momento em que se

começou a medir o pH da água resultante, constatou-se que, apesar do aspecto limpo, ainda havia muito NaOH presente. Então a lavagem permaneceu até que a água resultante atingisse a neutralidade.

Observou-se ainda que a quantidade máxima para se trabalhar no laboratório é de até 5 gramas de fibras. Tentou-se inicialmente fazer as reações de deslignificação, branqueamento e hidrólise para quantidades maiores de 10 a 20 gramas de fibra. Devido às proporções de fibra/solução e do tamanho da vidraria e dos equipamentos disponíveis no laboratório se tornou inviável.



Figura 4.7 – Ebulição apresentada pela solução durante a deslignificação.

Após a filtragem foi necessário remover as fibras do filtro e colocá-las sobre uma placa de Petri. Se as fibras forem deixadas sobre o filtro durante a secagem na estufa, ficarão grudadas, misturando-se com pedaços de filtro, dificultando a remoção (Figura 4.8).





Figura 4.8 – Fibras após secagem em estufa grudadas no filtro.

Entendeu-se também que é imperativo que as fibras sejam secas em estufa antes de se iniciar a deslignificação, pois 10% de sua massa aparente se devem somente à umidade absorvida e consequentemente serão usados 10% a mais de reagente. O rendimento inicial de fibras obtidas dessa etapa de deslignificação, antes de se implementar as técnicas desenvolvidas, listadas acima, tinha sido de 45% em relação ao peso inicial. Após a implementação foi de 92%.

Foi experimentado também substituir a filtração a vácuo por ciclos de centrifugação. Apesar de demandar mais consumo de energia, a centrifugação, nessa etapa, mostrou-se um método possível para remover o NaOH presente na solução. Foram feitos 6 ciclos de 10 minutos a 6000 RPM com remoção do sobrenadante para se atingir a neutralidade.

Percebeu-se também que para baixas quantidades de fibra (de 1 grama a 5 gramas) a quantidade de água usada na filtração é a mesma. Para se atingir a neutralidade em uma solução de até 100 ml é necessário usar 8 litros de água destilada.

Devido à alta quantidade de lignina contida na fibra de coco, citada na tabela 4.6, e constatada pela coloração do licor negro resultante da deslignificação, optou-se por repetir essa etapa de deslignificação mais uma vez na metodologia 2.

### 4.3.2

#### Metodologia 1 - Branqueamento

Após a deslignificação as amostras foram submetidas ao branqueamento. O branqueamento foi inicialmente feito com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 24% v/v (Moreira 2010) e NaOH a 5% g/ml (Teodoro et al. 2011) por 90 minutos a 50°C. Foi impossível controlar a temperatura e a solução entrou em ebulição. Nos experimentos iniciais a solução sempre entrava em ebulição (Figura 4.9).



Figura 4.9 – Solução entrando em ebulição durante o branqueamento.

Outra causa para ebulição foi que a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  estava muito elevada. O erro foi induzido pelo rótulo do peróxido de hidrogênio PA que alertava que a concentração era de 30% v/v e pelo artigos consultados que afirmavam que a reação deveria ser conduzida com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 16% v/v ou 24% v/v. Inicialmente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não estava sendo considerado como 100% concentrado e sim como uma solução previamente diluída a 30% v/v. Esse detalhe gerou a perda de diversas amostras por causa da ebulição da solução devido à alta concentração do reagente usado na reação. A partir do momento em que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  PA foi considerado como 100% e diluído até a concentração recomendada nos artigos, a reação ocorreu normalmente. Outro detalhe importante que interfere no resultado é a ordem em que os reagentes são colocados. O peróxido de hidrogênio deve ser colocado antes do NaOH e este deve ser colocado lentamente, pois caso seja colocado subitamente, a solução entrará em ebulição também.

Apesar de a ebulição ter sido controlada, as fibras ainda estavam apresentando uma coloração amarelada.

Após a etapa de branqueamento as fibras foram filtradas a vácuo até a solução resultante apresentar a neutralidade. Para então serem secas estufa por 24h a 50°C.

### 4.3.3

#### Metodologia 1 - Hidrólise ácida

Após a etapa de branqueamento as amostras foram hidrolisadas. Foram usadas 3 condições experimentais de temperatura e 2 de tempo conforme mostra a tabela 4.1. A concentração de ácido usada de 64% v/v foi mantida constante.

Inicialmente, a hidrólise ácida estava sendo feita segundo metodologia proposta por Dong et al. (1997), com concentração de 64% v/v de  $H_2SO_4$  a 45°C por 2 horas, na proporção de 8,75ml por 1 grama de fibra, hidrólise 3. Entretanto, ao entrarem em contato com o ácido, as fibras começavam a ficar escuras. Além disso, a baixa quantidade de fibra empregada no processo e consequentemente a baixa quantidade ácido fez com que o béquer não fosse preenchido o suficiente para permitir que o agitador magnético conseguisse movimentar a solução. Então foi experimentada uma proporção diferente de 20 ml de solução por grama de fibra, por um tempo mais curto, temperatura mais alta e mantendo a mesma concentração, hidrólise 1. Entretanto, ao se acrescentar o ácido, a fibra escureceu também. Era esperado que as fibras branqueada após serem submetidas à hidrólise ácida apresentassem um aspecto esbranquiçado, conforme descrito na literatura.

Tabela 4.1 – Demonstra a variação de tempo e temperatura usada com as três amostras obtidas com a metodologia 1.

	Concentração $H_2SO_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
Hidrólise 1	64	30	60
Hidrólise 2	64	30	25
Hidrólise 3	64	120	45

Então se constatou que o tempo e a temperatura de hidrólise deveriam ser reduzidos. Além disso, já tinha se percebido que a deslignificação e o branqueamento não haviam sido suficientes para remoção da lignina e hemicelulose. Então essas duas etapas, deslignificação e branqueamento, foram

duplicadas e se reduziu a temperatura de hidrólise. A duplicação dessas etapas será melhor explicada na metodologia 2. Apesar das fibras terem apresentado um aspecto mais branco após o branqueamento, ao entrar em contato com o ácido, também escureceram (Figura 4.10). As etapas, descritas acima, empregadas para a obtenção da amostra “hidrólise 2” serão analisadas por análise termogravimétrica e difração de raios-x.

Ainda assim, os processos posteriores foram executados para todas as amostras, mas, devido à alta concentração do ácido, foram necessários 16 ciclos de centrifugação de 20 minutos a 6000 RPM para se chegar ao pH 5,4. Tentou-se também colocar o material após 3 ciclos de 20 minutos a 6000 RPM na membrana D9402 para iniciar a diálise. Devido ao pH muito baixo da solução contida no saco, foram necessários 10 dias, com troca de água diária, para se neutralizar a solução. Após a neutralização, o material passou por um tratamento ultra-sônico por 5 minutos e foi mantido em estufa por mais 4 dias, até que toda água da solução tivesse evaporado. O material seco (Figura 4.11) foi então submetido à difração de raios-X, MEV, TGA e DSC. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos posteriormente.



Figura 4.10 – Escurecimento das fibras após a colocação do ácido nas fibras previamente branqueadas.

Como o material estava apresentando um aspecto de cinza e a neutralização foi muito demorada devido à alta concentração de ácido, o processo foi modificado e buscou-se na literatura algum artigo que tivesse obtido a

nanocelulose com concentrações menores de ácido. A Figura 4.12 apresenta as modificações e constatações feitas de maneira empírica ao longo das diversas tentativas na metodologia original.



Figura 4.11 – Aspecto de cinzas do material seco submetido à hidrólise 1.

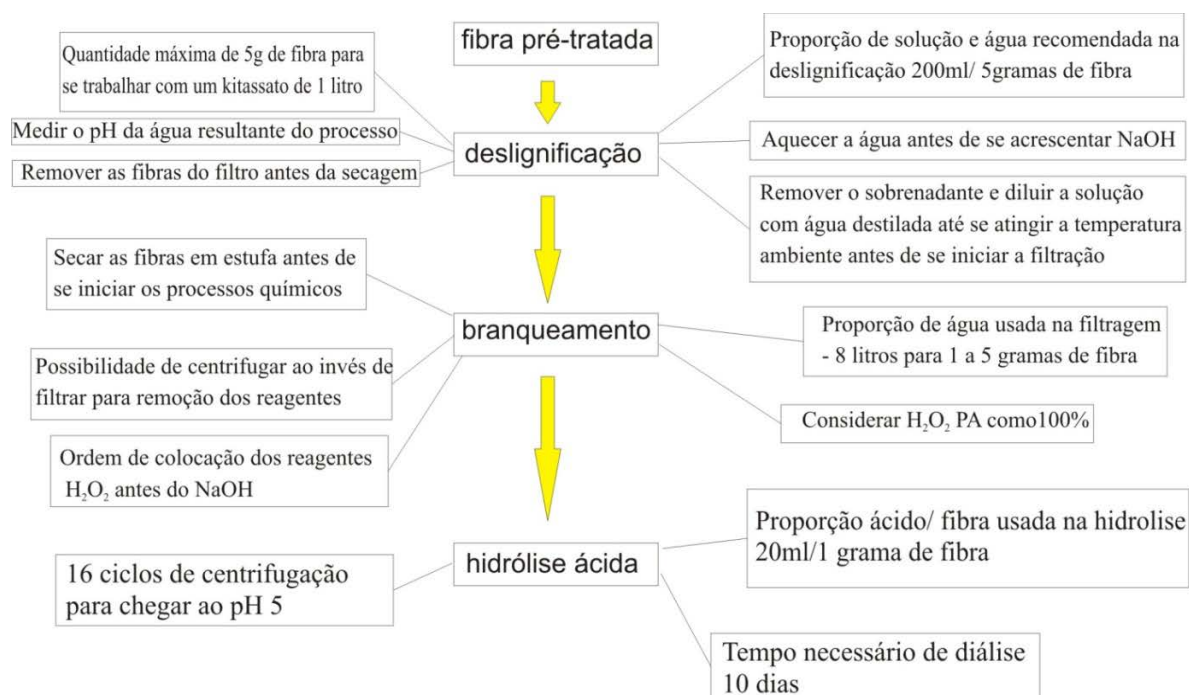


Figura 4.12 – Síntese das constatações empíricas feitas na metodologia 1 e levadas para metodologia 2.

## 4.4

### Metodologia 2

#### 4.4.1

#### Metodologia 2 - Deslignificação

Foi experimentada também a metodologia proposta por Moreira (2010), que isolou a nanocelulose contida no bagaço da cana. A deslignificação foi conduzida a 25°C, com 5% NaOH (g/ml) e com a proporção de 200ml desta solução para cada 5 gramas de fibra e por 2 horas. O material foi filtrado a vácuo até o pH da água resultante chegar a 7,4. Outro detalhe importante é que, antes de se iniciar a filtração, o sobrenadante foi separado e o béquer preenchido com água destilada.



<b>METODOLOGIA 2</b>
<b>DESLIGNIFICAÇÃO</b>
<b>TRAT. MEC. X 2</b>
<b>BRANQUEAMENTO X 2</b>
<b>HIDRÓLISE 60%</b>
<b>CENTRIFUGAÇÃO</b>
<b>DIÁLISE</b>
<b>ULTRA-SOM - DSC/ TGA/ MEV /DR-X</b>

A metodologia foi, originalmente, desenvolvida por Moreira (2010), para ser usada no bagaço de cana. O bagaço de cana, assim como a fibra de coco apresenta alta concentração de lignina, 33% p/p, (Gouveia et al. 2009) mas percebeu-se que a metodologia proposta por Moreira (2010) não se aplicava a fibra de coco. Tentou-se dividir a deslignificação em duas etapas de uma hora, mantendo a mesma concentração e proporção ao invés de uma etapa de duas horas como proposto inicialmente. Entre cada etapa as fibras foram filtradas no funil de Buchner até o resíduo líquido apresentar a neutralidade para então serem secas em estufa. Após o término da segunda etapa percebeu-se que ainda existia lignina para se extrair devido à coloração muito escura do licor negro (Figura 4.13). Na metodologia 3 que será descrito no item 4.5 foi experimentado um número maior de ciclos de deslignificação.



Figura 4.13 – Coloração escura do licor apresentado após a segunda etapa de deslignificação.

#### 4.4.2

#### Metodologia 2 - Branqueamento

Foi experimentada a concentração proposta por Moreira (2010), que usou  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 24% e NaOH a 4% na proporção de 5 gramas de fibra para 200 ml de solução por 2 horas a  $50^\circ\text{C}$ . A filtração foi conduzida da mesma forma que na etapa anterior, ou seja, medindo o pH da água resultante, retirando o sobrenadante e completando o béquer com água destilada. Porém, essa etapa demandou um pré-aquecimento da água antes de serem acrescentados os reagentes. Ainda assim, as fibras apresentavam uma coloração amarelada. Então se experimentou dividir a etapa de branqueamento de 2 horas em duas de 1 hora mantendo a mesma concentração e proporção. Com isso, conseguiu-se obter um material mais branco (Figura 4.14). O rendimento atingido foi de 80% em relação ao peso inicial nessa etapa, contra 66% das experiências iniciais.

Experimentou-se também fazer a centrifugação ao invés da filtragem, mas a fibra não decantou. Os ciclos experimentados foram de 12 minutos a 6000 RPM durante 3 vezes.

Esse processo, de branqueamento, foi repetido para as outras metodologias adotadas.





Figura 4.14 – Aparência do material após a repetição do branqueamento e equipamento usado para a lavagem/filtragem das amostras após a deslignificação e branqueamento.

#### 4.4.3

#### Metodologia 2 - Hidrólise ácida

Após a segunda etapa de branqueamento as amostras foram hidrolisadas. Foram usadas 3 condições experimentais de tempo conforme mostra a tabela 4.2. A concentração de ácido usada de 60% v/v foi mantida constante.

Inicialmente, com o material obtido do branqueamento do item 4.4.2, foi experimentada a metodologia proposta por Teodoro et al. (2011) e Moreira (2010), que propõem utilizar a concentração de 60% v/v de  $H_2SO_4$  a  $45^\circ C$  (Moreira 2010), por 60, 45 (Moreira 2010) e por 30 minutos (Teodoro et al. 2011) com o objetivo de se observar a influência da tempo sobre a hidrólise. Incluiu-se também a recomendação de Bondeson et al. (2005) ao se colocar as fibras sob banho de gelo e, além disso, o ácido foi colocado na geladeira e derramado lentamente sobre as fibras. A proporção usada foi de 100 ml de solução para cada 5 gramas de fibra, a  $45^\circ C$  por 45 minutos.



Tabela 4.2 – Demonstra a variação de tempo usada na hidrólise ácida utilizada na amostras submetidas à metodologia 2.

	Concentração H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
Hidrólise 4	60	30	45
Hidrólise 5	60	45	45
Hidrólise 6	60	60	45

Ao se acrescentar o ácido, o material começou a apresentar uma coloração verde inicialmente e bege ao final da reação. O aspecto final da solução condiz com a aparência apresentada na literatura por Rosa et al. (2010) (Figura 4.15). Apesar da hidrólise não ter escurecido as fibras como nos resultados anteriores e a coloração ter sido a mesma apresentada por Rosa et al. (2010), as colorações apresentadas demonstraram a presença de materiais amorfos remanescentes dos processos anteriores de deslignificação e branqueamento (Rosa et al. (2010). Com isso concluiu-se que a deslignificação e o branqueamento não foram suficientes para remover a lignina e hemicelulose presentes na fibra. Fato esse atribuído a grande quantidade de lignina e hemicelulose presente na fibra de coco conforme demonstrado na tabela 4.6. Após a hidrólise ácida as amostras foram centrifugadas por 10 vezes a 6000 RPM por 10 minutos. Após cada etapa de centrifugação o sobrenadante é removido e o tubete com o material decantado é preenchido com água destilada. Após o sobrenadante apresentar um valor próximo a neutralidade, pH entre 4 e 5, o material decantado é submetido a diálise. Quanto maior o pH após a centrifugação, menor será o tempo de diálise. A diálise conduzida com o saco busca equilibrar o pH do meio externo com o pH da solução contida no saco. A diálise foi iniciada com o pH 4,5 e durou 7 dias com troca de água diária até atingir o pH 6,5. Após a diálise o material foi colocado no ultrassom por 5 minutos para colaborar com a dispersão para então ter sido seco em estufa por 48h a 50°C.

As 3 amostras finais tiveram suas propriedades avaliadas por DR-X, MEV, TGA e DSC. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos posteriormente.

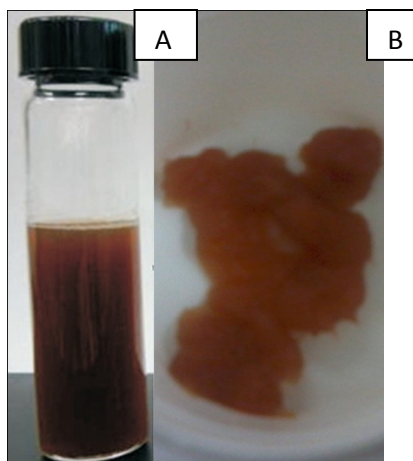


Figura 4.15 – Solução de nanocelulose obtida por Rosa et al. (2010) e nanocelulose obtida pela metodologia descrita acima.

Assim como na Figura 4.12, a Figura 4.16 apresenta as modificações e constatações feitas de maneira empírica ao longo das diversas tentativas na metodologia original.

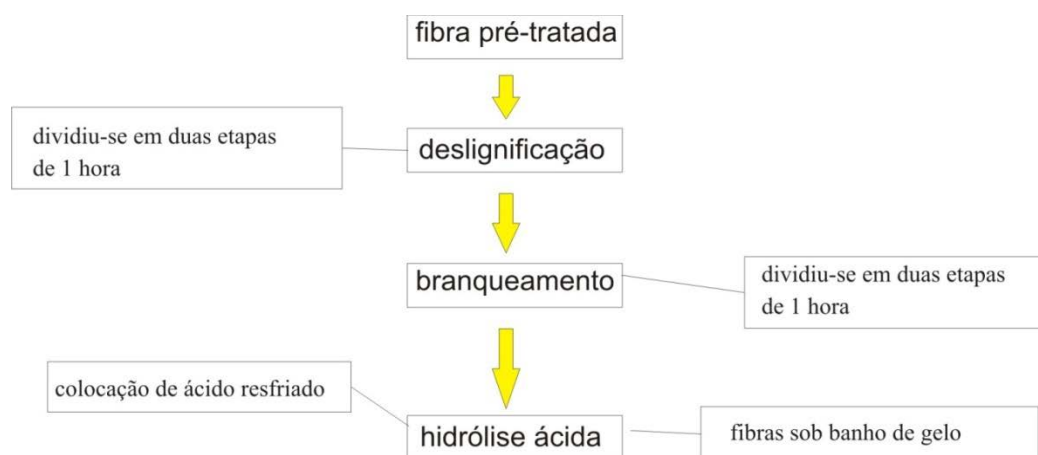


Figura 4.16 – Síntese das avaliações feitas na metodologia 2 e levadas para metodologia 3.

Devido à coloração apresentada pela fibra ao final do processo de hidrólise, constatou-se que ainda havia lignina e hemicelulose remanescente na fibra hidrolisada. Além disso, a concentração do ácido ainda estava escurecendo as fibras quando entrava em contato com elas. Diante disso, optou-se por aumentar o número de vezes ao qual a fibra foi submetida à deslignificação, diminuir a concentração do ácido e a temperatura de hidrólise. Essas modificações serão implementadas e discutidas na metodologia 3.

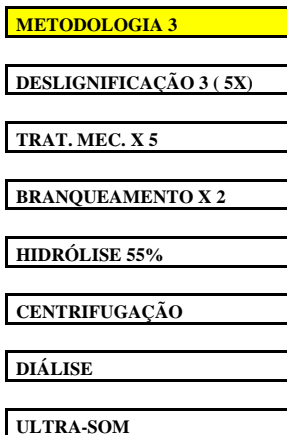
## 4.5

### Metodologia 3

#### 4.5.1

#### Metodologia 3 - Deslignificação

A partir da análise dos resultados das metodologias anteriores descritas nos itens 4.4.1 e 4.5.1 foi experimentado então uma junção de metodologias entre Moreira (2010), Teodoro et al. (2011) e conclusões próprias. Usou-se a concentração e a proporção proposta por Moreira (2010), a temperatura proposta por Teodoro et al. (2011). A deslignificação foi repetida por 5 vezes. Após cada repetição as fibras eram filtradas a vácuo até a o efluente apresentar a neutralidade e submetidas a um tratamento mecânico com um mixer de cozinha e secas em estufa por conclusão própria. Após a quinta repetição a água resultante da filtração a vácuo já não apresentava a coloração escura típica. Os parâmetros usados foram 5% g/ml de concentração de NaOH e com a proporção de 200ml de solução para cada 5 gramas de fibra e por 1 hora a 90°C. Após a lavagem que é feita com um kitassato, funil de Buchner e bomba de vácuo as fibras foram colocadas em um béquer com 100 ml de água e um mixer foi ligado por 5 minutos. O sobrenadante foi removido e as fibras secas em estufa por 24 horas a 50°C.



#### 4.5.2

#### Metodologia 3 - Branqueamento

Foi conduzido da mesma forma que a metodologia 2, ou seja, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 24% v/v e NaOH a 4% g/ml na proporção de 5 gramas de fibra para 200 ml de solução por 1 hora e por duas vezes a 50°C. A filtração foi feita até se atingir a neutralidade e as fibras branqueadas foram secas em estufa por 24h.

As amostras resultantes das etapas de deslignificação e branqueamento foram submetidas ao DR-X e ao MEV para que pudessem ser comparadas com as amostras da metodologia 4 que não sofreram o tratamento mecânico entre as etapas de deslignificação, conforme será discutido no item 4.6.

### 4.5.3

#### Metodologia 3 - Hidrólise ácida

Após a segunda etapa de branqueamento as amostras foram hidrolisadas. Foram usadas 3 condições experimentais de tempo conforme mostra a tabela 4.3. A concentração de ácido usada de 55% v/v foi mantida constante na metodologia 3.

A concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi reduzida para 55% v/v, a 25°C por 30, 45 e 60 minutos. Com isso a fibra apresentou uma coloração esbranquiçada. Como a temperatura da hidrólise ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  também foi reduzida, percebeu-se que o ácido não atuou na quebra dos domínios amorfos, pelo menos não o suficiente, pois as fibras ainda apresentavam a aparência de fibrilas.

Tabela 4.3 – Demonstra a variação de tempo usada na hidrólise ácida aplicada as fibras submetidas à metodologia 3.

	Concentração $\text{H}_2\text{SO}_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
Hidrólise 7	55	30	25
Hidrólise 8	55	60	25
Hidrólise 9	55	45	25

Como na metodologia anterior o ácido tinha escurecido as fibras ao colocá-lo em temperatura ambiente e houve a necessidade de colocá-lo resfriado e nessa metodologia a temperatura ambiente não fez a hidrólise esperada. Foi optado por reduzir a concentração mais uma vez e aumentar a temperatura. A Figura 4.17 mostra a diferença de coloração da solução ao ser colocado o ácido sobre as fibras previamente branqueadas. Percebe-se que as amostras que sofreram hidrólise a 60% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 45°C na metodologia 2 escureceram enquanto a amostra submetida a hidrólise a 55% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 25°C apresentaram um tom mais claro.

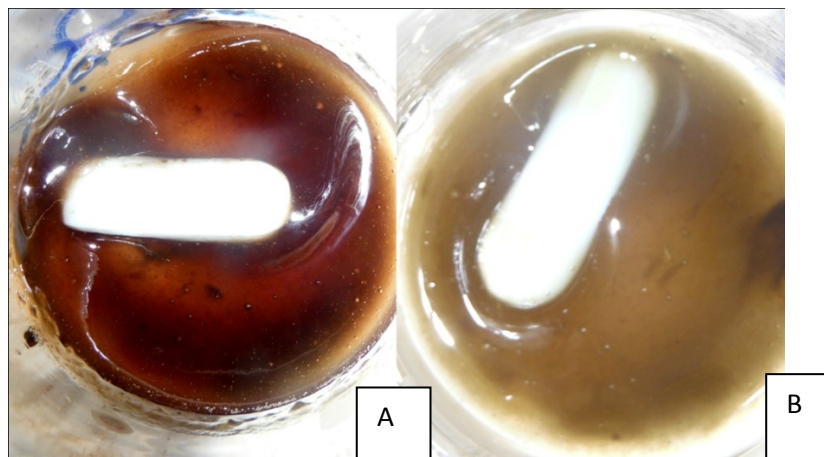


Figura 4.17 – Diferença de tonalidade das amostras submetidas à: A) metodologia 2 e a B) metodologia 3

Após a hidrólise ácida as amostras foram centrifugadas por 7 vezes a 6000 RPM e submetidas a diálise por 5 dias com troca de água diária até atingir o pH 6.3. Antes de terem sido secas em estufa por 48h a 50°C foram colocadas no ultrassom por 5 minutos para colaborar com a dispersão. A aparência das amostras submetidas à diferentes tempos de hidrólise utilizados na metodologia 3 estão expostos na Figura 4.18.

As amostras da Figura 4.18 foram avaliadas por MEV, DSC, TGA e DR-X. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos posteriormente.

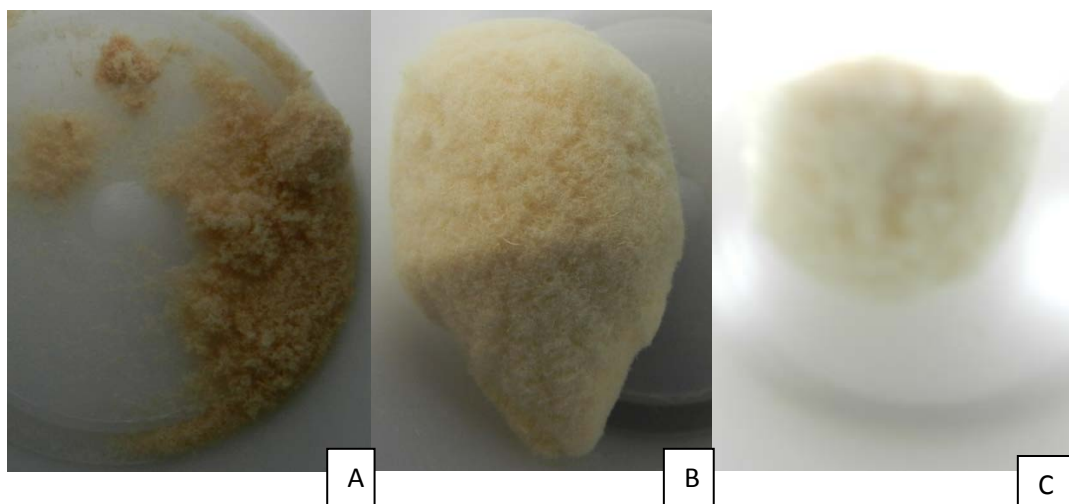


Figura 4.18 – Aparência apresentada pela fibra previamente tratada e submetida a hidrólise com  $H_2SO_4$  por A) 30 minutos; B) 45 minutos e C) 60 minutos.

A Figura 4.19 apresenta as modificações e constatações feitas de maneira empírica ao longo das diversas tentativas na metodologia original.

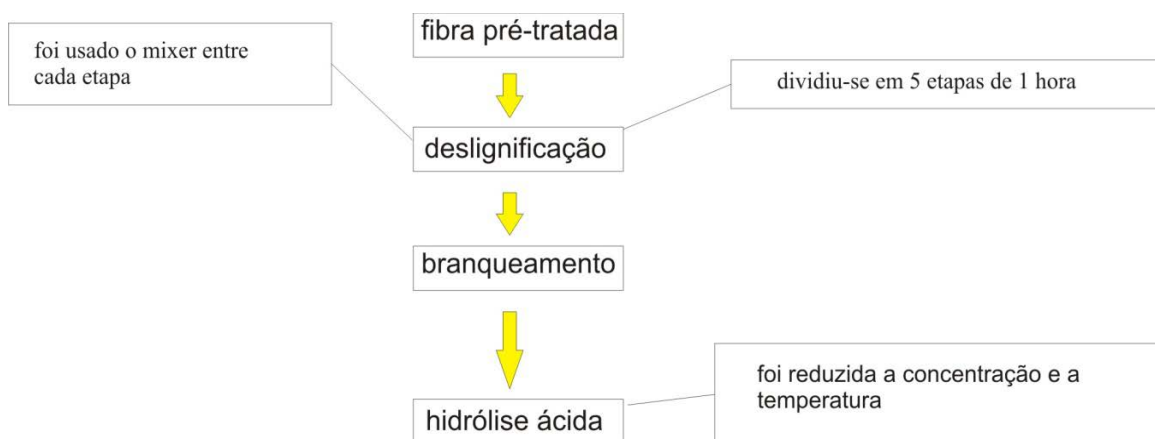


Figura 4.19 - Síntese das constatações empíricas feitas na metodologia 3 e levadas para metodologia 4

## 4.6

### Metodologia 4

#### 4.6.1

#### Metodologia 4 - Deslignificação

A partir da análise do resultado da metodologia 3 descritas nos item 4.6.1 foi experimentado então fazer a deslignificação em 5 etapas também, porém sem tratamento mecânico do mixer entre os ciclos da deslignificação. Optou-se por experimentar sem o tratamento mecânico/ moagem do mixer entre etapas porque a fibra foi se transformando em uma pasta conforme ela era desintegrada pelo mixer em conjunto

com a soda caustica. A Figura 4.20 demonstra a diferença de coloração do licor negro resultante depois de repetidas etapas da deslignificação. Percebe-se que a quantidade de lignina extraída decai conforme é feita mais uma repetição do processo. Essa constatação é feita por causa do clareamento gradual do licor e das fibras que foram submetidas à deslignificação por 5 vezes. A Figura 4.21 demonstra a diferença de tonalidade das fibras que sofreram 5 etapas de



METODOLOGIA 4
DESLIGNIFICAÇÃO MEV-DRX
BRANQUEAMENTO MEV - DRX
HIDRÓLISE 50%
CENTRIFUGAÇÃO
DIÁLISE
ULTRA-SOM- MEV – DRX – TGA - DSC



deslignificação. Assim como no licor negro que vai clareando conforme mais uma etapa é aplicada, a fibra demonstra claramente mudança na coloração (Figura 4.21).

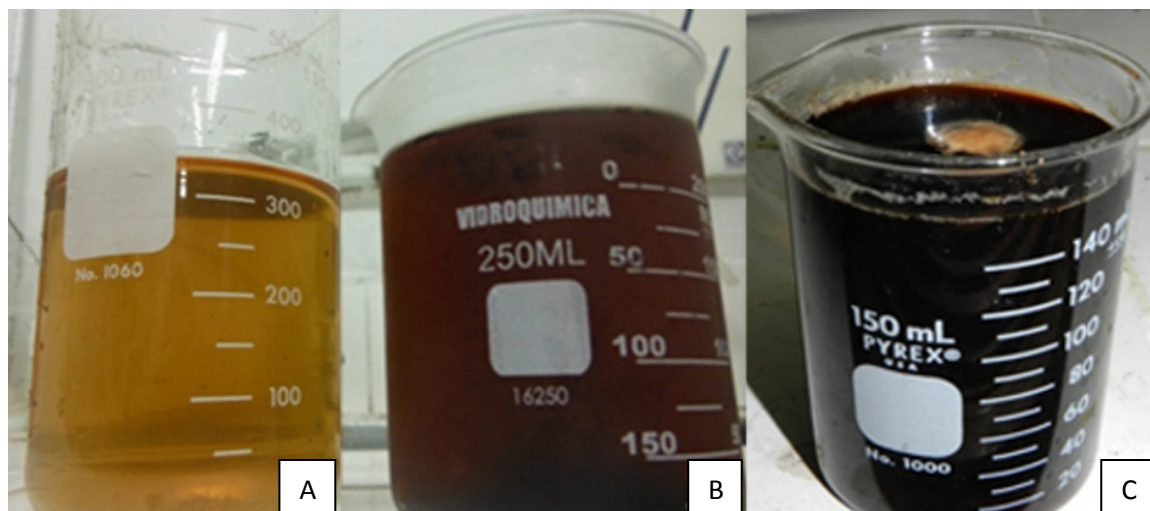


Figura 4.20 – A) Licor resultante após 5 etapas de deslignificação; B) Licor resultante após 3 etapas de deslignificação; C) Licor resultante após 1 etapa de deslignificação

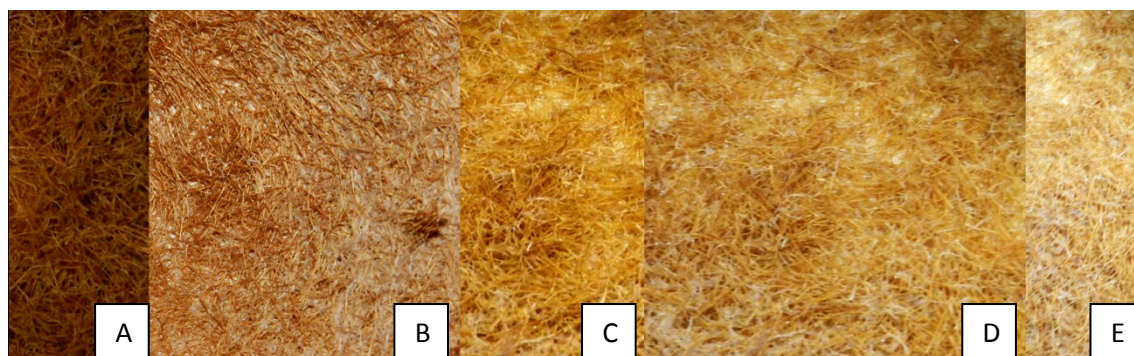


Figura 4.21 – Diferentes tonalidades apresentadas pelas fibras: A) fibras submetidas a 1 etapa de deslignificação; B) fibras submetidas a 2 etapas de deslignificação; C) fibra submetida a 3 etapas de deslignificação; D) fibras submetidas a 4 etapas de deslignificação; E) fibras submetidas a 5 etapas de deslignificação.

#### 4.6.2

#### Metodologia 4 - Branqueamento

Foi conduzido da mesma maneira da metodologia 3.

### 4.6.3

#### Metodologia 4 - Hidrólise ácida

Após a segunda etapa de branqueamento as amostras foram hidrolisadas. Foram usadas 3 condições experimentais de tempo conforme mostra a tabela 4.4. A concentração de ácido usada de 50% v/v foi mantida constante na metodologia 4.

Tabela 4.4 – Demonstra a variação de tempo usada na hidrólise ácida aplicada as fibras submetidas à metodologia 4.

	Concentração $H_2SO_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
hidrólise 10	50	30	45
hidrólise 11	50	45	45
hidrólise 12	50	60	45

A concentração de ácido foi reduzida para 50% e a temperatura aumentada, em relação a metodologia 3, para  $45^{\circ}C$ . O tempo de hidrólise foi de 30, 45 e 60 minutos. O material inicialmente durante a colocação do ácido apresentou uma coloração esverdeada e esbranquiçada no final. Diferentemente das outras amostras, o ácido ao entrar em contato com a fibra não as escureceu instantaneamente. A Figura 4.22 mostra a diferença na aparência das fibras branqueadas ao entrarem contato com o ácido. Pode-se perceber também que as fibras branqueadas na metodologia 1 ainda apresentavam aspecto de fibras, já na metodologia 4 elas já estavam pastosas como indicado na Figura 4.22. Percebeu-se também que nesse caso a hidrólise ácida com  $H_2SO_4$ , assim como a deslignificação e o branqueamento foram mais efetivos, pois o material apresentou uma aparência de filme branco após terem sido secos em estufa (Figura 4.23).

Após a hidrólise ácida as amostras foram centrifugadas por 7 vezes a 6000 RPM por 10 minutos com a remoção do sobrenadante e preenchimento do tubete com água destilada, conforme descrito no item 4.5.3. Após a centrifugação as fibras foram dialisadas por 4 dias com troca de água diária até o pH 6.4. Antes de terem sido secas em estufa por 48h a  $50^{\circ}C$  foram colocadas no ultra-som por 5 minutos para promover a dispersão.



As amostras resultantes foram avaliadas por DR-X, TGA, MEV e DSC. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos posteriormente.



Figura 4.22 – Aparência das fibras durante a colocação do ácido A) Colocação do ácido na metodologia 4 e B) colocação do ácido na metodologia 1.

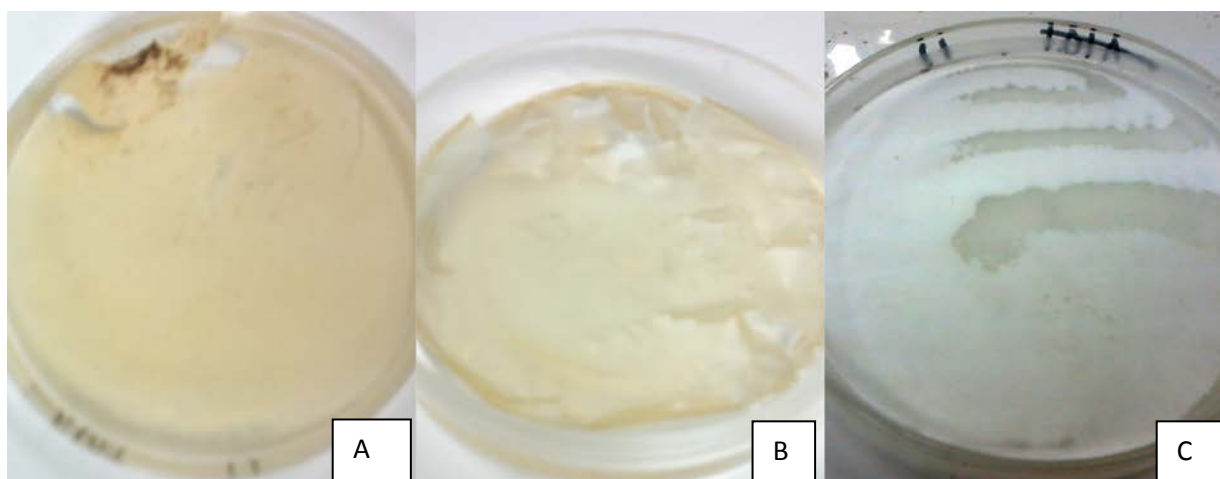


Figura 4.23 – Aparência do material hidrolisado após a secagem do material em estufa A) amostra submetida a hidrólise por 30 minutos, B) amostra submetida a hidrólise por 45 minutos, C) amostra submetida a hidrólise por 60 minutos.

A Figura 4.24 apresenta as modificações feitas de maneira empírica em relação a metodologia 3.

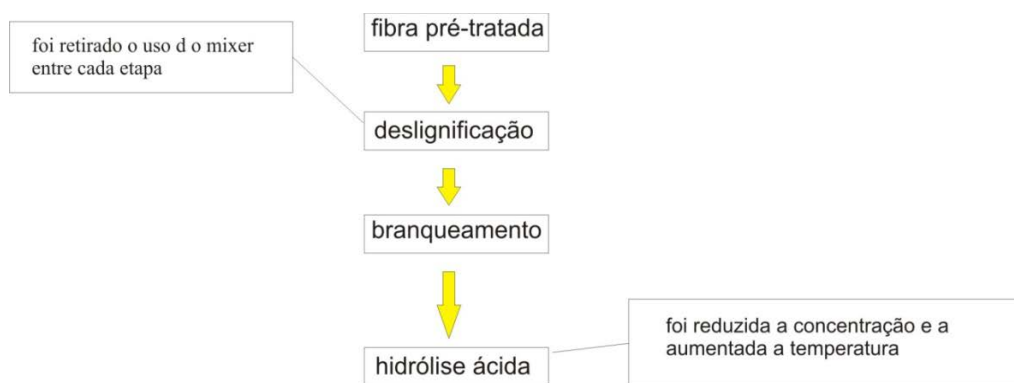


Figura 4.24 – Síntese das modificações empíricas feitas na metodologia 4

## 4.7

### Discussões sobre os resultados

Percebeu-se que conforme o processo de deslignificação e branqueamento foi avançando a fibra apresentou tons mais claros. Variou do marrom, passando pelo bege, amarelo claro e indo para o branco. Apesar do presente trabalho não ter determinado a quantidade de lignina e hemicelulose da fibra e nem ter usado um espectrofotômetro, pode-se relacionar o teor de lignina, hemicelulose e celulose com a cor da fibra. Há estudos que usam a técnica da colorimetria que busca relacionar características físicas e químicas com a cor apresentada pela amostra. De Oliveira Mori et al. (2004) relacionou a presença da cor amarela e do parâmetro claridade com a quantidade de lignina contida nas amostras de eucalipto. Concluiu que quanto mais amarelo, mais lignina e quanto mais claro, menos lignina. Avaliando visualmente as amostras, pode-se afirmar o mesmo.

Inicialmente a deslignificação e o branqueamento não se mostraram satisfatórios e o ácido estava escurecendo as fibras, metodologia 1. Aumentou-se o número de repetições da deslignificação e branqueamento para 2 vezes e reduziu-se a concentração do ácido da hidrólise para 60% v/v ao invés de 64% v/v, metodologia 2. Ainda assim, o ácido estava escurecendo as fibras e a aparência final apresentava resquícios de lignina e hemicelulose, fato esse atestado pela estabilidade térmica apresentada no termograma da Figura 4.49. Optou-se então por aumentar ainda mais o número de ciclos da deslignificação e colocar o mixer para colaborar no aumento de área superficial específica das fibras e facilitar a acessibilidade dos reagentes, conforme descrito na revisão bibliográfica no item

2.5.5. Além disso, se reduziu a concentração do ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para 55% v/v assim como a temperatura da hidrólise ácida para 25°C, metodologia 3. A temperatura foi reduzida, pois se esperava que por se tratar de uma reação exotérmica e ela, teoricamente, seria favorecida pela diminuição da temperatura. Percebeu-se que a deslignificação estava muito rigorosa e o ácido não estava hidrolisando as fibras. Então, retirou-se o tratamento mecânico/moagem entre as etapas de deslignificação e aumentou-se a temperatura de hidrólise para 45°C e se reduziu a concentração de ácido sulfúrico para 50% v/v, metodologia 4. Por meio das mudanças foi obtido um material em forma de filme e com a aparência esbranquiçada esperada.

#### 4.8

#### **Avaliação do difratograma obtido para a fibra pré-tratada e seu respectivo índice de cristalinidade**

Antes de iniciar as avaliações dos difratogramas das amostras submetidas às metodologias 1 a 4, será discutido o difratograma da fibra pré-tratada que foi a origem de matéria-prima de todas as metodologias desenvolvidas no presente trabalho.

O índice de cristalinidade foi determinado por meio da equação desenvolvida por Segal et al. (1959). A metodologia consiste em medir a máxima intensidade no pico de difração em  $2\theta = 22,8^\circ$  e medir a mínima intensidade do vale em  $2\theta = 18^\circ$  que representa a contribuição amorfa do material ( $I(\text{am})$ )

$$\frac{I(002) - I(\text{am})}{I(002)} \times \frac{5600 - 3450}{5600} \times 100 = 8$$

Os pontos citados na equação estão marcados no difratograma da Figura 4.25. Usando-se essa equação chega-se ao índice de cristalinidade relacionado na tabela 4.5. O outro índice de cristalinidade obtido e listado na mesma tabela refere-se ao obtido com o software TOPAS, conforme descrito no materiais e métodos item 3.5.1. O resultado obtido pela equação de Segal et al. (1959) concorda com os dados obtidos por outros pesquisadores, conforme se pode observar na mesma tabela. Esse mesmo índice de cristalinidade é respaldado pela tabela 4.6 que cita as quantidades de celulose, hemicelulose e lignina. Se

considerarmos que a lignina e a hemicelulose são amorfas e a celulose semi-cristalina, como é repetidamente afirmado em muitos artigos. Que o teor médio (dentre os artigos citados na tabela 4.6) de lignina e hemicelulose para a fibra de coco é 48% e a parte majoritária restante é ocupada pela celulose que, como já dito, é semi- cristalina, o resultado obtido pela equação de Segal é mais crível do que o obtido pelo software TOPAS.

Outra constatação feita e que é largamente difundida na literatura é que a fibra de celulose é nano estruturada. Essa afirmação é respaldada pelo tamanho do cristal informado pelo software TOPAS para a amostra de fibras de 2.5 nm. O material avaliado no difratômetro não era nano, portanto o software se referiu ao nano constituinte das fibras. As fibras são constituídas por fibrilas e estas são formadas por cristalitos intercalados por domínios amorfos. A metodologia para obtenção do tamanho do cristal pelo TOPAS está descrita no materiais e métodos no item 3.5.1. Essa afirmação será discutida novamente na discussão dos difratogramas obtidos pelas amostras submetidas à metodologia 2.

Entretanto, cabe ainda ressaltar que a partir dos resultados apresentados na tabela que apresenta os índices de cristalinidade da fibra de coco, percebe-se que os materiais lignocelulosicos apresentam grande variação em sua composição e consequentemente em seu índice de cristalinidade. Com relação ao índice de cristalinidade da fibra de coco são apresentados resultados que variam de 29 a 53%. De fato, os dados apresentados na tabela 4.5 são de fibras de coco originárias de diferentes cultivares e com diferentes índices de luminosidade, idade, solo e clima, fatores estes que influem em sua composição. Mas diante de resultados tão diferentes, abre-se uma discussão se os resultados apresentados pelos diferentes pesquisadores, determinando os índices de cristalinidade, têm algum resultado plausível.

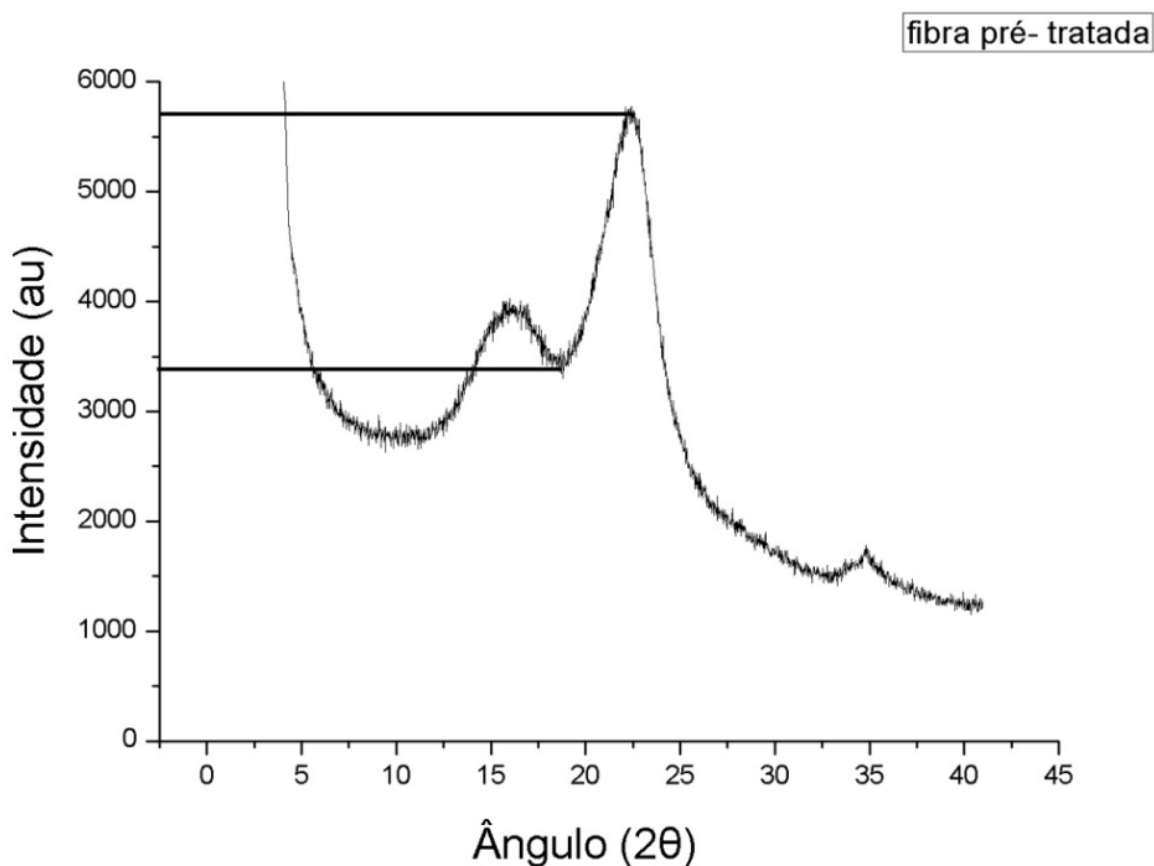


Figura 4.25 – Difratograma da fibra pré-tratada de coco ilustra os típicos picos obtidos para fibras lignocelulósicas.

Tabela 4.5 – Índice de cristalinidade atribuído à fibra de coco.

Material	Índice de Cristalinidade ( %)	Referência
Fibra de coco	38 (Segal et al. 1959) e 87 (TOPAS)	Presente trabalho
Fibra de coco	38,9	Rosa et al.(2010)
Fibra de coco	40,1	Machado (2011)
Fibra de coco	43,0	Benini (2011)
Fibra de coco	53,0	Oliveira et al. (2013)
Fibra de coco	43,0	Nascimento et al. 2010
Fibra de coco	29,9	Carvalho et al. (2010)

Tabela 4.6 – Teor de celulose no coco determinado por diferentes autores.

Referência	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Rev. Bras. Frutic. (2009)	31 - 37		37- 43
Corradini et al. (2008)	36 - 43	0,15 - 0,25	41 - 45
Ramakrishna et al. (2005)	33,2	31	20,5
Agopyan et al. (2005)	35 - 60	15 - 28	20 - 48
Satyanarayana et al. (1990)	43		45
Asasutjarit et al. (2007)	68,9	16,8	32,1
Carrijo et al. (2002)	23 - 43		35 - 54
Songklanakarin (2011)	36		53,5
<b>Média 48%</b>			

Vale ressaltar que Segal et al. (1959) determinou que a contribuição amorfa dos materiais lignocelulosicos se daria apenas pela intensidade do fosso a  $2\theta = 18^\circ$ . Esse ângulo foi escolhido a partir da análise do difratograma de uma amostra submetida ao moinho de bolas. Essa amostra, após ter sido submetida ao moinho de bolas, era teoricamente 100% amorfa e seu difratograma apresentou a máxima intensidade a  $2\theta = 18^\circ$ . Segal et al. (1959) usou amostras de algodão, no entanto a aplicação de sua equação é realizada para todos os materiais lignocelulosicos atualmente, mesmo que o material natural tenha diferentes concentrações de tipos de celulose, conforme citado na revisão bibliográfica no item 2.5.2 e 2.6, e consequentemente diferentes parâmetros de rede. Até mesmo na fibra de coco a celulose se apresenta com diferentes cristais. Essa afirmação pode ser feita porque antes de se implementar a técnica desenvolvida para obtenção do índice de cristalinidade no TOPAS (descrita no capítulo materiais e métodos no item 3.5.1), tentou-se determinar o índice de cristalinidade usando as fichas CIF obtidas no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) que se trata de um banco de dados com informações cristalográficas de diversos materiais. Foram utilizadas 4 fichas CIF, porém nenhuma delas permitiu um ajuste satisfatório para os difratogramas. Assim se coloca a questão de como as próprias fichas CIF não são aplicáveis, como uma equação baseada em um halo amorfo com centro fixo em  $2\theta = 18^\circ$  poderia ser generalizada, uma vez que nem sempre o halo observado se deve a contribuição amorfa e sim a convolução de alguns picos relativos a planos cristalinos da celulose. No difratograma exposto da

fibra (Figura 4.25) pode-se perceber que os ângulos com grande intensidade (Tabela 4.7) são diferentes dos demonstrados por Segal et al (1959). A contribuição amorfa do difratograma da fibra, conforme descrita no materiais e métodos, se dá em  $2\theta = 20,76^\circ$ .

Tabela 4.7 – Ângulos obtidos pela difração de raios-x da fibra pré-tratada.

MATERIAL	2 $\theta$ celulose 1	2 $\theta$ celulose 1	AMORFO
fibra pré-tratada	15,92	22,4	20,76

Esta questão será novamente discutida na avaliação dos difratogramas da metodologia 2 e nas considerações finais. Porém ainda assim, o valor obtido pela equação é o mais próximo da realidade. Essa afirmação pode ser feita baseada na concentração de lignina e hemicelulose e celulose na fibra de coco, conforme discutido no início desse item.

#### 4.9

#### Difração de raios-X e MEV das amostras finais das metodologias 1 a 4

A seguir serão apresentados os difratogramas, as respectivas micrografias do MEV, o índice de cristalinidade obtido pela equação de Segal et al. (1959) e o índice de cristalinidade e o tamanho médio do cristal obtido no software TOPAS, conforme descrito no materiais e métodos no item 3.5.1, para as diferentes metodologias desenvolvidas. Os difratogramas abaixo estão agrupados pelas metodologias desenvolvidas. A tabela 4.8 sintetiza os parâmetros usados nas hidrólises.

Tabela 4.8 – Parâmetros usados nas hidrólises ácidas para as diferentes metodologias experimentadas.

Metodologia	Amostra	Concentração H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
Metodologia 1	Hidrólise 1	64	30	60
Metodologia 1	Hidrólise 2	64	30	25
Metodologia 1	Hidrólise 3	64	120	45
Metodologia 2	Hidrólise 4	60	30	45
Metodologia 2	Hidrólise 5	60	45	45
Metodologia 2	Hidrólise 6	60	60	45
Metodologia 3	Hidrólise 7	55	30	25
Metodologia 3	Hidrólise 8	55	60	25
Metodologia 3	Hidrólise 9	55	45	25
Metodologia 4	Hidrólise 10	50	30	45
Metodologia 4	Hidrólise 11	50	45	45
Metodologia 4	Hidrólise 12	50	60	45

#### 4.9.1

##### Difratogramas obtidos pelo produto final das amostras submetidas à metodologia 1

Na metodologia 1 apesar da designificação e branqueamento terem sido mais brandos, observa-se que o ácido atuou fortemente na amostra que sofreu hidrólise por 120 minutos conforme se observa na Figura 4.26. Ainda assim, a cristalinidade obtida pela equação de Segal et al. (1959) foi maior para essa amostra (tabela 4.9). Os difratogramas da hidrólise 2 e 3 apresentaram picos típicos da celulose I, possivelmente porque os processos anteriores à hidrólise não foram suficientemente rigorosos para romper as fibras e expor as fibrilas. Essas amostras foram feitas no início do trabalho e avaliadas no difratômetro do Inmetro, por isso não puderam ser avaliadas no TOPAS pela mesma metodologia como as demais. Isso se deve ao fato do equipamento ser diferente e consequentemente a intensidade apresentada nos difratogramas e o espalhamento pelo ar também foram. Vale ressaltar que o índice de cristalinidade obtido para amostra “hidrólise 1” não deve ser considerado, devido à baixa intensidade apresentada.



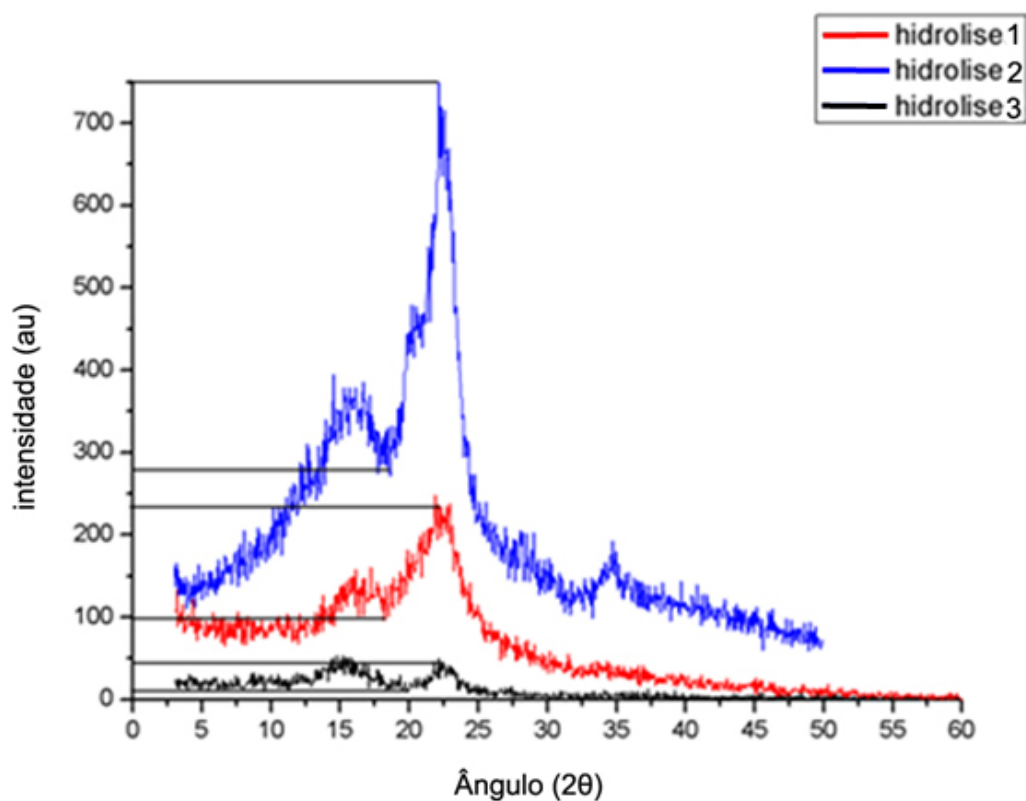


Figura 4.26 – Difrátogramas obtidos por meio da metodologia 1 com hidrólise ácida a 64%

Tabela 4.9 – Parâmetros usados na hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  e índice de cristalinidade obtido pela equação de Segal et al. (1959) para as amostras submetidas à metodologia 1.

	Concentração $H_2SO_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	CRIST% 1
Hidrólise 1	64	30	60	80
Hidrólise 2	64	30	25	66
Hidrólise 3	64	120	45	65

#### 4.9.2

##### Difrátogramas obtidos pelo produto final das amostras submetidas à metodologia 2

Na metodologia 2 repetiu-se as etapas de branqueamento e deslignificação por 2 vezes, conforme explicado no item 4.4.1. Percebe-se que a maioria dos picos  $2\theta$  dos difratogramas apresentados ainda faz referência à celulose I (Figura 4.27). O parâmetro variado na hidrólise foi apenas o tempo e este interferiu na

intensidade do pico 2 $\theta$ , ou seja, quanto maior o tempo de hidrólise ácida, menor foi a intensidade do pico. Apesar disso, a amostra que apresentou maior índice de cristalinidade (tabela 4.10), segundo a equação de Segal et al. (1959), foi a mesma que apresentou menor intensidade dos picos. Essa mesma amostra, hidrólise 6, foi a única dentre as amostras submetidas à metodologia 2 que não apresentou a aparência de fibrilas, conforme pode-se observar nas imagens 4.28, 4.29 e 4.30. Portanto pode-se afirmar que para a realização da hidrólise ácida, na metodologia proposta, o tempo de 60 minutos, 45°C a 60% de concentração de ácido sulfúrico v/v é a mais indicada para as condições descritas.

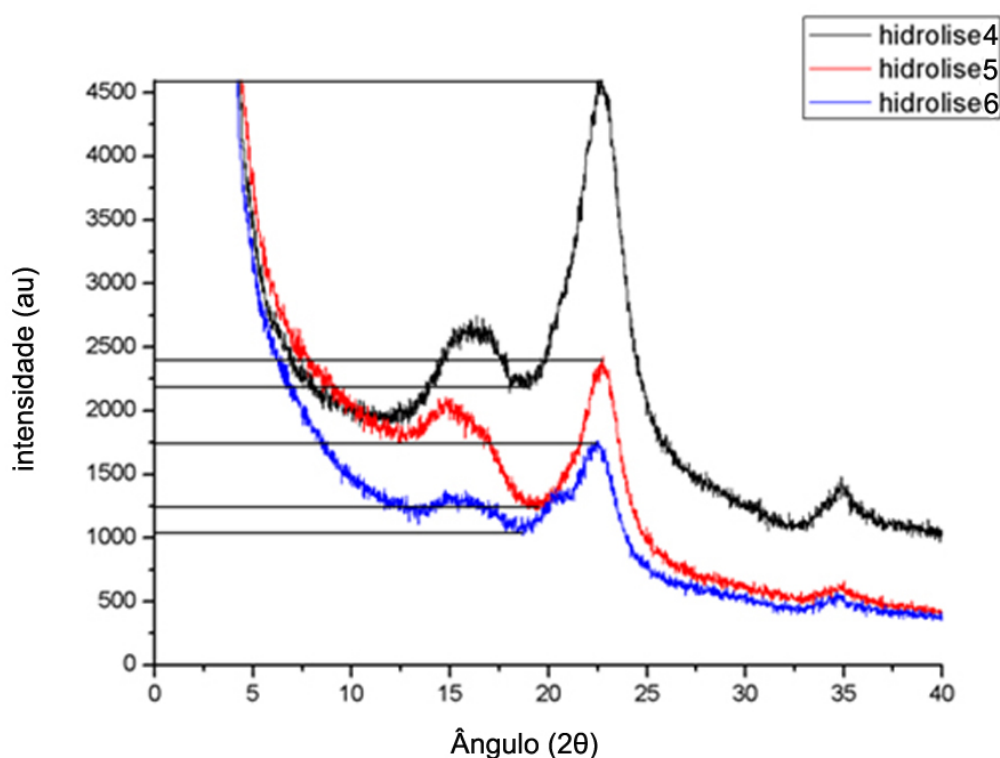


Figura 4.27 - Difratogramas obtidos por meio da metodologia 2 com hidrólise ácida a 60%

Tabela 4.10 – Parâmetros usados na hidrólise, índice de cristalinidade (%) 1 obtido pela equação de Segal et al. (1959), índice de cristalinidade (%) 2 obtido pela metodologia desenvolvida no TOPAS e tamanho do cristal obtido pelo TOPAS com o LVol-IB.

	Concentração H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Índice de cristalinidade (%) 1	Índice de cristalinidade (%) 2	Tamanho do cristal
hidrólise 4	60	30	45	47	100	3,1 nm
hidrólise 5	60	45	45	47	100	2,4 nm
hidrólise 6	60	60	45	75	100	2,3 nm

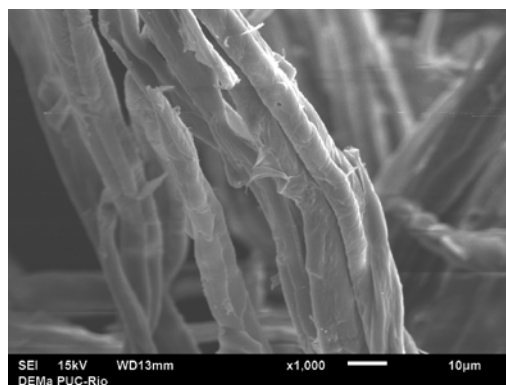


Figura 4.28 – Produto final da metodologia 2 submetido à hidrólise 4.

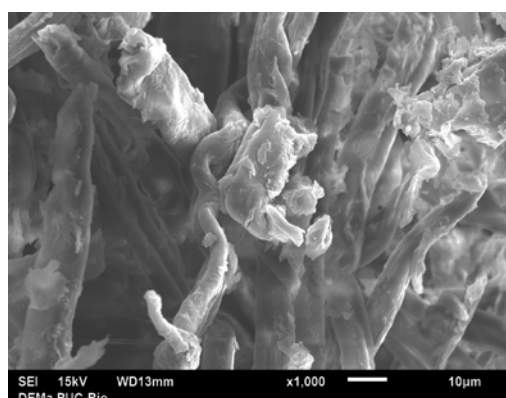


Figura 4.29 – Produto final da metodologia 2 submetido à hidrólise 5.

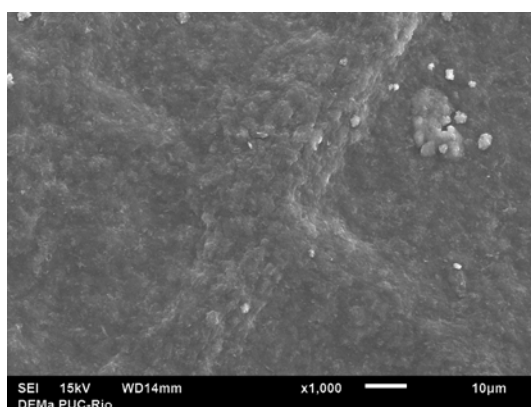


Figura 4.30 – Produto final da metodologia 2 submetido à hidrólise 6.

Outro ponto que vale ressaltar é que pela metodologia desenvolvida no software TOPAS, para determinação do índice de cristalinidade, as amostras apresentaram 100% de cristalinidade. O halo amorfo usado pela equação de Segal et al (1959) que representa a contribuição amorfa do material foi buscada na metodologia usada no TOPAS na forma de um pico muito largo. Porém, nesses difratogramas, não foi identificada nenhum pico que pudesse ser relativo a esta

contribuição. O dito halo amorfo apresentado nos difratogramas das amostras submetidas à hidrólise 4, 5, e 6, quando observado no TOPAS, percebeu-se que são relativos à interseção dos picos cristalinos da celulose descritos na tabela 4.12. Quanto mais próximos e largos os picos cristalinos forem, mais alto será o vale entre eles e vice-versa. Portanto, pode-se afirmar que a dita contribuição amorfa de Segal et al. (1959) só pode ser considerada como tal se existir uma relação entre a proximidade e a largura dos picos cristalinos com a quantidade de material amorfo existente no material lignocelulósico.

Tabela 4.11 – Picos identificados pelo TOPAS nos difratogramas das amostras submetidas à hidrólise 4, 5 e 6.

	Celulose 1	Celulose 1	Celulose 1	Celulose 2
Hidrólise 4	15,27	16,94	22,71	20,73
Hidrólise 5	14,79	16,63	22,73	20,98
Hidrólise 6	15,2	17,05	22,49	20,21

Constatou-se também que o tamanho do cristal relatado na tabela 4.10 faz referência ao tamanho do cristal que compõem as micro-fibrilas e não o tamanho do cristal obtido com a hidrólise. Essa afirmação pode ser feita a partir das imagens das amostras observadas no MEV, como já dito anteriormente, as amostras submetidas à hidrólise 4 e 5 ainda apresentam forma de fibrilas. Portanto o tamanho do cristalito obtido pelo TOPAS se refere ao cristalito que compõe a fibrila. Esse fato reforça a idéia de que a fibrila de coco é nano estruturada por cristais que medem de 2 a 3 nm conforme relatado por Fahma et al. (2011). A partir desse resultado, ele concluiu que o whisker da celulose do coco deve conter entre 16 e 30 cadeias de celulose. Já Okita et al. (2010) propôs um resultado um pouco maior afirmando que as unidades cristalinas do coco teriam entre 3 e 4 nm e seriam compostas por 36 cadeias de celulose. Ambos os resultados concordam com as medidas feitas nessa pesquisa.

Vale ressaltar também que Benini et al. (2011) e Spinacé et al. (2009) afirmaram que normalmente o coco apresenta apenas um pico próximo a  $2\theta = 16^\circ$  e que apenas fibras com alto teor de celulose apresentam dois picos nessa região. A partir da tabela 4.11 percebe-se que as amostras apresentaram a mesma característica de fibras com alto teor de celulose. Esse fato reforça a idéia de que a

lignina e a hemicelulose foram removidas e as amostras resultantes apresentaram alto teor de celulose.

### 4.9.3

#### **Difratogramas obtidos pelo produto final das amostras submetidas à metodologia 3**

Na metodologia 3 repetiu-se as 2 etapas de branqueamento e foram feitas 5 etapas de deslignificação com tratamento mecânico entre as etapas de deslignificação, conforme descrito anteriormente no item 4.5.1

Percebe-se que os difratogramas apresentados fazem referencia à celulose I e celulose II (Figura 4.31). O parâmetro variado na hidrólise foi apenas o tempo e este interferiu na intensidade do espectro assim como na presença do tipo de celulose, I ou II. Observa-se pelas micrografias do MEV que a amostra hidrólise 9 foi transformada, em parte, em uma pasta (Figura 4.34). Atribui-se esse aspecto ao tratamento mecânico aplicado durante a deslignificação. Esse fato será discutido mais a frente na comparação das metodologias 3 e 4. Pode-se observar também nas Figuras 4.32 e 4.33 que a hidrólise não atuou na quebra dos domínios amorfos celulósicos, já que as amostras se apresentaram, nas micrografias, como fibrilas. Comparando a metodologia 3 com a metodologia 4, percebe-se que a hidrólise conduzida com 50% v/v de concentração de ácido sulfurico a 45°C foi mais efetiva do que a hidrólise ácida conduzida a 55% v/v do mesmo ácido a 25°C. Esse fato vai contra a teoria de que uma reação exotérmica seria favorecida por uma temperatura mais baixa. Outro aspecto que deve ser ressaltado é a diferença de valores apresentados pelas duas metodologias usadas para se determinar o índice de cristalinidade, Segal e TOPAS, (tabela 4.12 e 4.14). Os valores obtidos para o índice de cristalinidade do Topas são novamente maiores dos que os obtidos pela equação de Segal et al. (1959).

Na metodologia 2 de isolamento da nanocelulose os valores apresentados com o uso da técnica desenvolvida no TOPAS apresentaram 100% de cristalinidade. Já na metodologia 3 foram detectados “picos amorfos” consideráveis, descritos na tabela 4.13. Esperava-se inicialmente que a deslignificação conduzida na metodologia 3 com tratamento mecânico fosse colaborar para a separação da lignina e hemicelulose das fibrilas, mas ao

compararmos o índice de cristalinidade obtido na metodologia 4, percebe-se que o tratamento mecânico contribuiu para a destruição parcial dos cristais. Essa afirmação pode ser feita porque a lignina foi considerada removida após o término do processo de deslignificação, já que o licor negro após a quinta deslignificação já não apresentava mais a coloração escura típica. Entretanto a partir da análise dos difratogramas e do índice de cristalinidade obtido pelo TOPAS, que considera a área dos picos cristalinos e subtrai a área do pico amorfo, percebe-se que o pico amorfo identificado nas amostras finais ainda apresentavam uma área considerável. Considerando que a lignina e a hemicelulose foram removidas, o pico amorfo só pode fazer referência a celulose, porém esta, como afirmado anteriormente, foi parcialmente amorfizada pela intensidade do tratamento mecânico.

O tamanho do cristal apresentado (Tabela 4.12) endossa a afirmação feita anteriormente de que o TOPAS busca o cristalito que compõe o material e não o cristalito que foi efetivamente isolado.

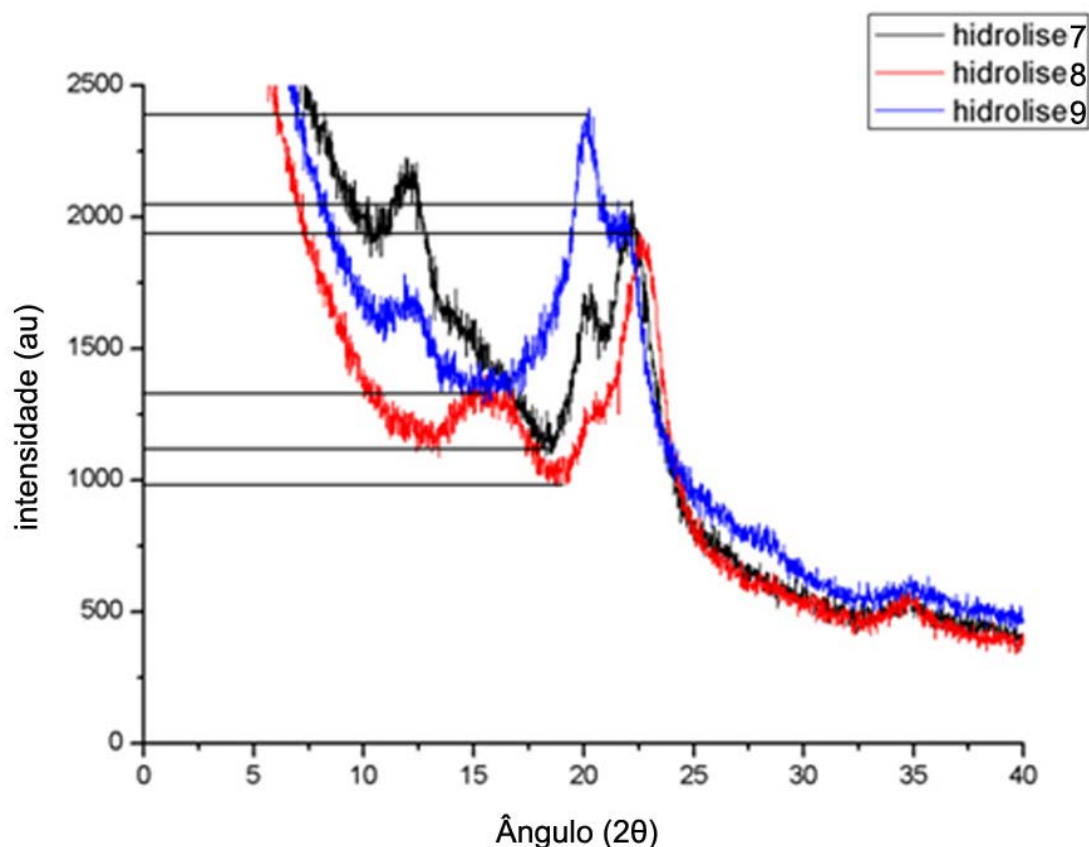


Figura 4.31 – Difratogramas obtidos por meio da metodologia 3 com hidrólise ácida a 55%.

Tabela 4.12 – Parâmetros usados na hidrólise, índice de cristalinidade (%) 1 obtido pela equação de Segal et al. 1959, índice de cristalinidade (%) 2 obtido pela metodologia desenvolvida no TOPAS e tamanho do cristal obtido pelo TOPAS com o LVol-IB.

	Concentração $\text{H}_2\text{SO}_4$ % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Índice de cristalinidade (%) 1	Índice de cristalinidade (%) 2	Tamanho do cristal
hidrólise 7	55	30	25	43	50	3,3 nm
hidrólise 8	55	60	25	47	84	2,4 nm
hidrólise 9	55	45	25	40	71	3,3 nm

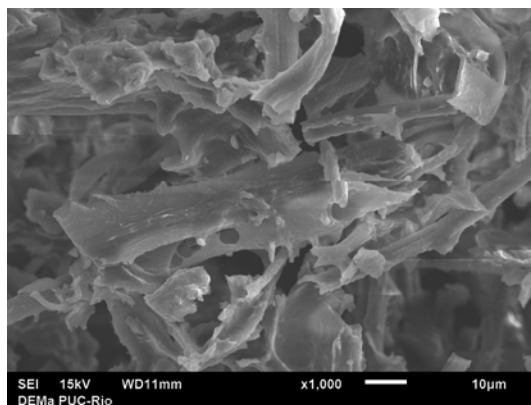


Figura 4.32 – amostra submetida à hidrólise 7.

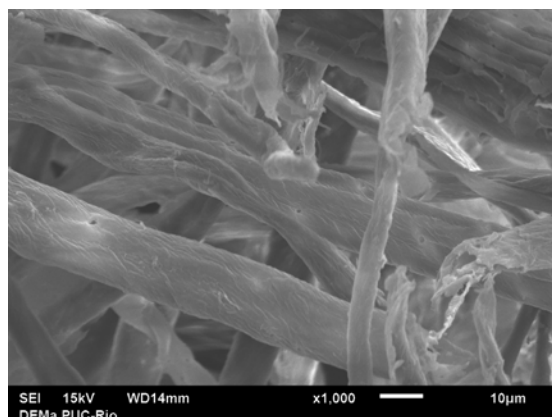


Figura 4.33 – amostra submetida à hidrólise 8.

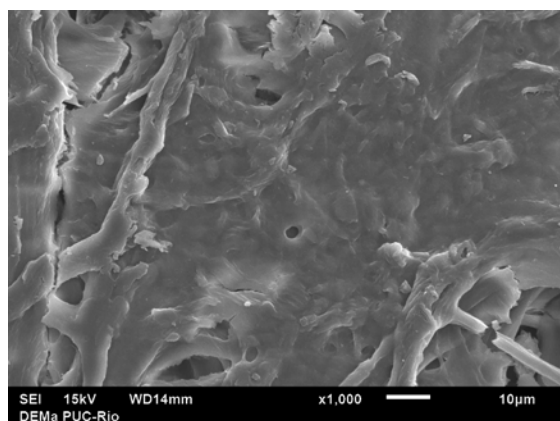


Figura 4.34 – amostra submetida à hidrólise 9.

Deve-se observar também na tabela 4.12 que a hidrólise ácida executada na amostra hidrólise 8, interferiu no tipo de celulose da amostra. Além da deslignificação e do branqueamento, que serão discutidos mais a frente, a hidrólise também foi determinante no tipo de celulose resultante. Pode-se fazer essa afirmação baseada na avaliação do difratograma apresentado na Figura 4.40 H. Esse difratograma foi obtido, como será discutido mais a frente, na etapa anterior à hidrólise ácida.

Tabela 4.13 – Ângulos  $2\theta$  obtidos no difratograma das amostras submetidas a hidrólise ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 55 % v/v.

	Celulose 1	Celulose 1	Celulose 1	Contribuição Amorfa	Celulose 2	Celulose 2	Celulose 2
Hidrólise 7			22	19	12	20	
Hidrólise 8	14,75	16,45	22,6	17,88		20,3	
Hidrólise 9			22,9	15,6	12,1	20,2	22

#### 4.9.4

#### Difratogramas obtidos pelo produto final com as amostras submetidas à metodologia 4

Na metodologia 4 repetiu-se as mesmas etapas da metodologia 3, diferindo apenas na ausência de tratamentos mecânicos com o mixer entre as etapas da deslignificação conforme descrito no item 4.6. Percebe-se que os difratogramas apresentados fazem referencia apenas à celulose II (tabela 4.15). Após o tratamento alcalino, com a remoção do “cimento”, a celulose nativa se transformou em celulose II, assim como Abraham et al. (2011) relatou.

O parâmetro variado na hidrólise foi apenas o tempo, mas diferentemente da metodologia 3 a temperatura foi mais alta para compensar a diminuição da concentração do ácido. Percebe-se que o tempo interferiu na intensidade do pico, mas não foi determinante no tipo de celulose apresentado.

Pode-se fazer uma relação entre o tamanho do cristalito e o índice de cristalinidade. Ioelovich et al (2010) determinou que a camada superficial do



cristalito era mononuclear e que não variava em função do comprimento do cristal. A partir dessa afirmação pode-se afirmar que quanto maior o cristalito, menor será a fração ocupada pela camada superficial mononuclear desordenada do mesmo. Logo, quanto maior o cristal, maior será seu índice de cristalinidade. Comparando os cristalitos obtidos pelo TOPAS e as medições feitas no MEV com seus respectivos índices de cristalinidade (tabela 4.12), comprova-se a teoria proposta.

A partir da avaliação da tabela 4.14 e das Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 percebe-se que a amostra que permitiu maior aumento no MEV e apresentou mais cristalitos (Figura 4.37) não foi a que apresentou o maior índice de cristalinidade no TOPAS (índice de cristalinidade 2 na tabela 4.14), entretanto com a equação de Segal foi obtido o maior valor para esta amostra. Porém vale considerar que esse valor obtido, 55%, está aquém do esperado, já que a lignina e a hemicelulose foram removidas e a celulose se apresentou na micrografia em forma de cristalitos. Satyamurthy et al. (2011) relatou uma situação parecida e atribuiu a baixa cristalinidade obtida à pequenas unidades cristalinas sendo empacotadas de maneira imperfeita. Outro ponto que vale destacar é que o tamanho do cristalito da amostra, hidrólise 10, obtido pelo TOPAS não é o mesmo que é mostrado nas micrografias do MEV e também não é o mesmo do obtido pela fibra pré-tratada por meio do TOPAS. Com relação ao tamanho do cristalito obtido pelo TOPAS para a fibra e o da amostra Hidrólise 10 pode se atribuir essa diferença ao erro experimental que é grande em ambas amostras. Isso se deve a grande superposição de picos existente no difratograma da celulose. Já a diferença entre os dois (fibra - 2,5 nm e amostra “hidrólise 10” -3,8 nm) e o tamanho demonstrado na Figura 4.37 da amostra hidrólise 10 (96 nm) pode ser atribuído ao fator de empacotamento que aumenta conforme os materiais não celulósicos são removidos (Siqueira et al. 2009). Então o “cristalito” demonstrado na Figura 4.37 seria referente a diversos cristalitos agregados. A dispersão deveria ser feita pelo íons de sulfato e pelo ultrassom, já que a superfície hidroxilada tende a formar ligações de hidrogênio com o cristalito adjacente (Wang 2008). Os íons de sulfato deveriam se fixar à superfície do cristal e gerar uma repulsão entre os cristalitos. Isso se deve à sua carga negativa imposta pela esterificação dos grupos hidroxila pelos íons de sulfato (Bondeson et al. 2006), portanto pode-se afirmar que eles não se fixaram de forma satisfatória sobre a superfície do cristalito, assim como o

ultrassom também não por foi feito por um período de tempo suficiente para que ambos proporcionassem a dispersão esperada. Kim et al. (2001) afirma que reações de hidrólise ácida conduzidas por mais tempo, induzem a formação de uma maior quantidade de grupos sulfato na superfície. Essa agregação pode ter sido favorecida também pelo tipo de celulose apresentado, celulose II. Esta celulose apresentam maior fator de empacotamento segundo Borysiak et al. (2008). Outra possibilidade para agregação dos cristalitos foi a secagem conduzida em estufa. Wang et al. (2006) cita que os cristalitos obtidos devem ser mantidos em água para se manter a dispersão atingida. Wang et al. (2006) conduziu a caracterização por microscopia de força atômica e de transmissão em soluções e o MEV foi feito para amostras secas à frio.

Tabela 4.14 – Parâmetros usados na hidrólise, índice de cristalinidade (%) 1 obtido pela equação de Segal et al. 1959, índice de cristalinidade (%) 2 obtido pela metodologia desenvolvida no TOPAS e tamanho do cristal obtido pelo TOPAS com o LVol-IB.

	Concentração H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % v/v	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	I.C.(%) Segal	I.C.% TOPAS	Tamanho do cristal TOPAS	Tamanho do cristal MEV
Hidrólise 10	50	30	45	55	84	3,8 nm	96 nm
Hidrólise 11	50	45	45	43	92	3,9 nm	283 nm
Hidrólise 12	50	60	45	51	64	2,8 nm	N/O

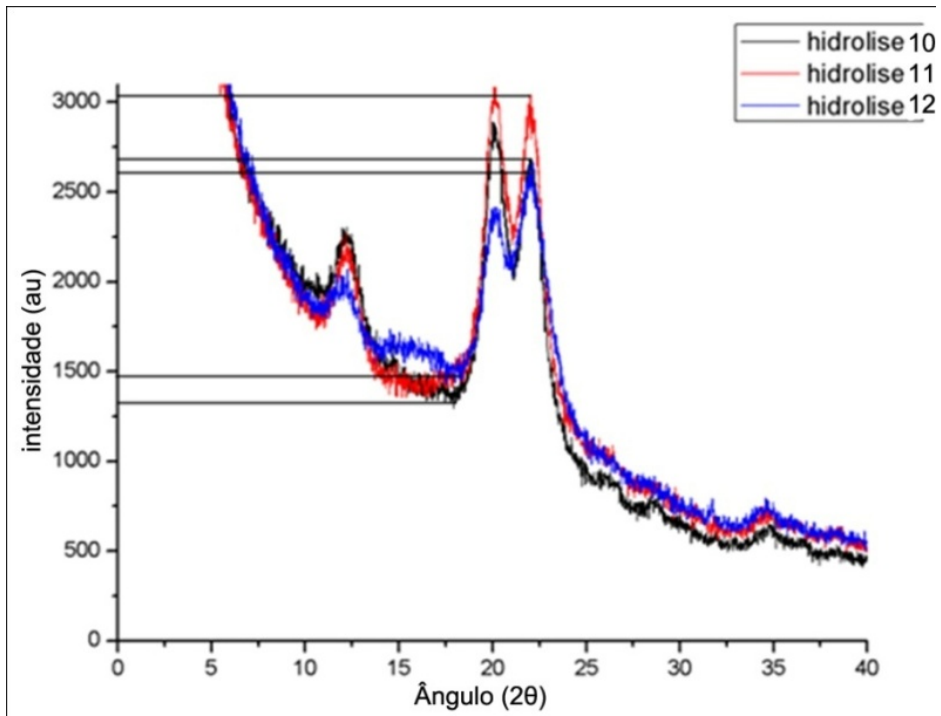


Figura 4.35 – Difractogramas obtidos por meio da metodologia 4 com hidrólise ácida a 50%.

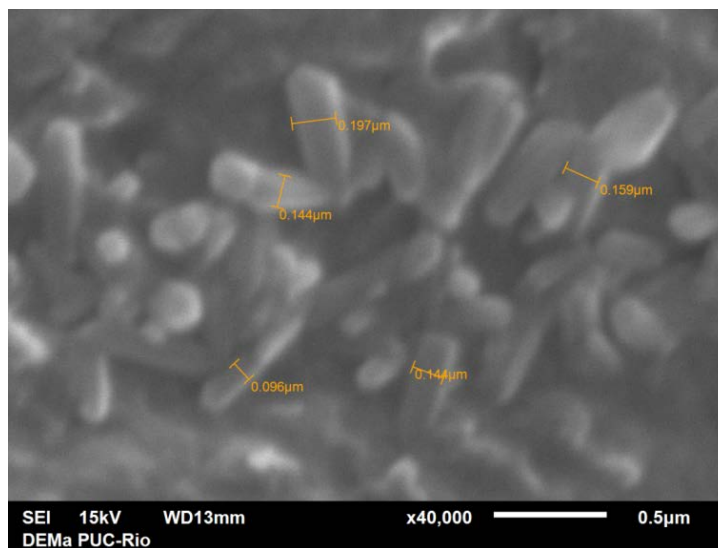


Figura 4.36 – Amostra submetida à hidrólise 10.

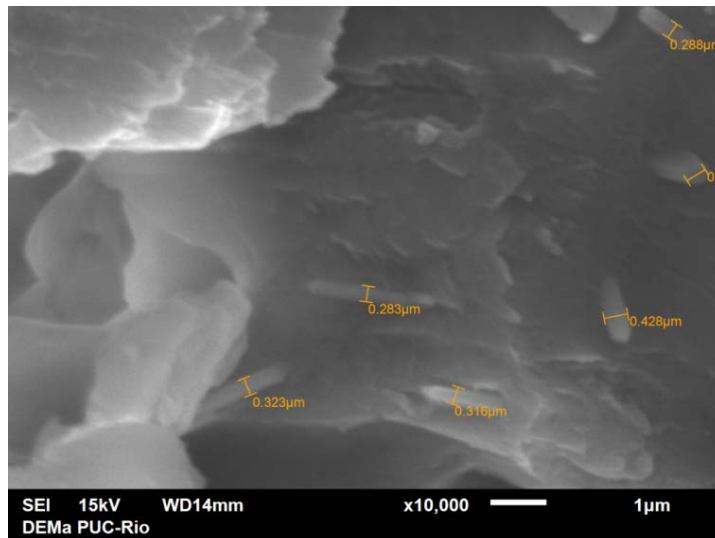


Figura 4.37 – Amostra submetida à hidrólise 11.

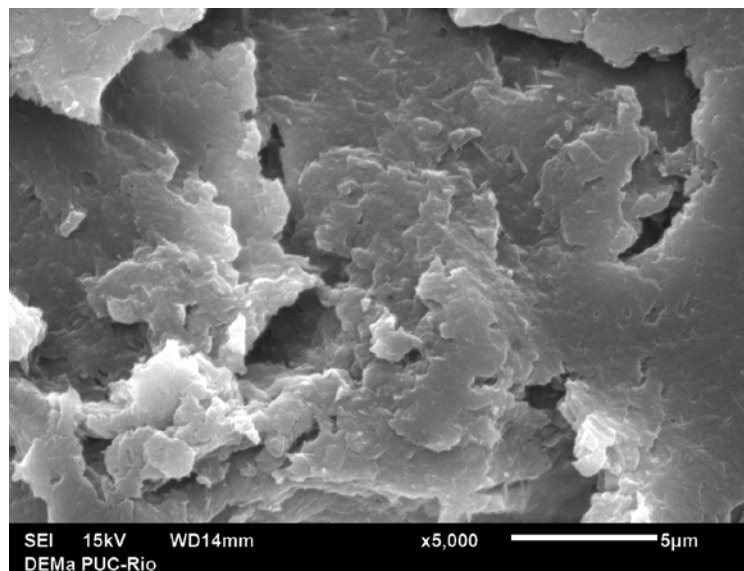


Figura 4.38 – Amostra submetida à hidrólise 12.

Tabela 4.15 – Tabela 4.13 – Ângulos  $2\theta$  obtidos no difratograma das amostras submetidas a hidrólise ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 50 % v/v.

	Contribuição Amorfa	Celulose 2	Celulose 2	Celulose 2
Hidrólise 10	17,04	12,29	20,11	22,08
Hidrólise 11	16,44	12,27	20,12	22,09
Hidrólise 12	16,13	12,17	20,07	22,17

#### 4.9.5

#### Discussão sobre os difratogramas obtidos pelo produto final das metodologias executadas

A celulose possui, pelo menos, 4 formas polimórficas, celulose nativa ou celulose I, celulose mercerizada ou celulose II, celulose III e celulose IV (Nishiyama et al. 2002). Durante o processo de deslignificação/mercerização ocorreu uma transformação da celulose I em celulose II conforme será ilustrado nas Figuras 4.40 e 4.42. Essa transformação pode ser explicada pelo posicionamento dos íons de sódio contidos no NaOH usado na deslignificação. Eles atuam como distanciadores das moléculas de celulose permanecendo na superfície da molécula, que ao invés de ficar coberta por grupos de O-H, ela fica revestida de O-Na gerando uma região amorfa considerável (Li et al. 2007). Após a remoção dos íons de sódio, é gerada uma nova estrutura cristalina. (Gwon et al. 2010) Moharram et al (2007) explica essa transformação por outro ponto de vista. Ele afirma que ela acontece, também, durante o processo de mercerização, mas ao invés de fazer referência aos íons de Na, cita as ligações de hidrogênio e as ligações de Van der Waals que são quebradas. Isso faz com que as moléculas de celulose se reorganizem formando novas ligações. Pode-se afirmar que ocorreu esta mudança de fase pela observação do deslocamento do pico principal para valores menores do ângulo de difração  $2\theta$ . Abraham et al. (2011) reportou que essa mudança aconteceu ao tratar a fibra com apenas 2% de concentração de NaOH. Abraham et al. (2011) também relata que na literatura essa transformação acontece a partir de altas concentrações de NaOH usado na mercerização, 32%. Já Lengowski (2012) percebeu essa mudança apenas após o branqueamento das fibras que passaram a apresentar picos característicos da celulose II localizados a

14° e a 20°. Mandal et al. (2011) observou essa transformação apenas após a hidrólise e afirmou que o pico principal se apresentou subdividido em dois picos após a hidrólise, corroborando para a coexistência de celulose I e celulose II e com o aumento da proporção de celulose II.

No presente trabalho percebeu-se que essa transformação, celulose I para celulose II, ocorreu apenas quando as fibras foram submetidas a mercerização/deslignificação usando apenas 5% de NaOH, a partir da terceira repetição e com ou sem tratamentos mecânicos entre cada repetição, diferentemente dos artigos citados acima. Esse fato reforça a afirmação de que o relato feito nesse trabalho é válido apenas para as fibras de coco da mesma origem e idade.

Outro fato que mostra que não se pode generalizar quando se trata de fibras naturais é a afirmação de Revol et al. (1981). Eles alegaram que o processo inverso, celulose II – celulose I, não ocorre devido ao fato de que a celulose II possui maior estabilidade. Porém no presente trabalho, foi identificada essa mudança na amostra submetida a hidrólise 8 da metodologia 3 apresentada na Figura 4.31 e os ângulos descritos na tabela 4.13. Os difratogramas das etapas que antecederam o difratograma da Figura 4.31 estão expostos na Figura 4.40 e percebe-se que nos antecedentes o padrão de celulose obtido era típico da celulose II.

Assim como Wang. (2008), foi constatado que tratamentos químicos consecutivos da celulose apresentaram diferentes padrões de difração de raio-X. Isso se deve ao fato de que a celulose não é feita de apenas um único tipo de cristal, endossando o porquê das fichas CIF obtidas não puderam ser usadas. Pode-se constatar também que foi necessário expor a fibrilas para que a hidrólise pudesse fazer a clivagem seletiva dos cristais. Acredita-se que os cristais de celulose estão conectados por zonas amorfas e a hidrólise atua nesses trechos amorfos, que se intercalam com os domínios cristalinos. A teoria afirma que devido à desorganização dos domínios amorfos, eles se tornam mais acessíveis. Portanto a hidrólise se inicia nos domínios amorfos, mas caso a fibrila seja exposta ao ácido muito concentrado e/ou por muito tempo e/ou por uma temperatura muito alta, irá se iniciar a hidrólise dos cristalitos também. Fazendo com que se inicie sua desintegração e conseqüentemente sua amorfização. (Bondeson et al. 2006 e Dong et al. 1998). Na metodologia 4 a exposição das fibrilas combinada com a temperatura e concentração correta fizeram com que a

hidrolise fosse iniciada e atuasse nos domínios amorfos e “libertando” os cristais. Acredita-se que os espaços contidos nas micro fibrilas sejam compostos de moléculas amorfas de hemicelulose e lignina (Wang. 2008) e muitas dessas moléculas não foram quebradas pela hidrolise ácida. Provavelmente, a hidrólise não foi feita por tempo suficiente. Entretanto, é difícil afirmar qual era o material amorfo remanescente, pois existe uma grande dificuldade em se definir exatamente a quantidade de celulose cristalina presente na fibra, devido ao fato de que as porções cristalinas não são cristais perfeitos e a fração não cristalina é totalmente amorfa.

#### 4.9.6

#### **Avaliação dos picos dos difratogramas**

Observando a tabelas 4.16 constata-se que os pesquisadores que obtiveram a celulose I ou nativa, fazem referência, unanimemente, à 2 picos. Estes são relativos à estrutura cristalina da celulose. Sendo eles:  $2\theta = 22,7^\circ$  que corresponde ao plano cristalográfico (002) e o pico  $2\theta = 16,5^\circ$  que corresponde ao plano cristalográfico (101) (Spinacé et al. 2009 e Guimarães et al .2010).A celulose I é a mais presente em vegetais e apresenta uma célula unitária monoclínica.

Avaliando as amostras processadas pela pesquisa, constata-se que as que foram submetidas à metodologia 2, hidrolise 4, 5 e 6, que consiste em um processo de deslignificação mais brando e com hidrolise mais concentrada, apresentaram picos típicos da celulose I e II, sendo a maioria dos picos típicos da celulose I. Já as amostras submetidas a metodologia 3 que consiste em 5 ciclos de deslignificação também apresentaram picos da celulose I e II com a maioria de picos típicos da celulose II.

Com exceção da amostra submetida a hidrolise 8, as amostras da metodologia 3 apresentaram a maioria dos picos típicos da celulose II. As amostras da metodologia 4 apresentaram somente picos típicos da celulose II. A tabela 4.16 relata as atribuições dadas pelos pesquisadores dos picos de difração ao tipo de celulose e os picos obtidos na presente pesquisa e relatados acima.

Conforme já explicado anteriormente, o difratograma da celulose se caracteriza pela superposição de picos. Muitas vezes o pico exposto no difratograma é resultado da soma de dois ou mais picos que podem ser vistos

quando o difratograma é avaliado no TOPAS. A partir da tabela 4.16 percebe-se que alguns picos atribuídos à celulose pelos pesquisadores foram tidos como “picos” amorfos na presente pesquisa. Os “picos” amorfos foram assim considerados porque apresentavam largura do cristal incompatível com uma medida física possível para uma estrutura molecular monoclínica ou triclínica típica da celulose I e II. A largura do pico considerado como amorfo era relativo à “cristalitos” de até 1nm.

Tabela 4.16 – Ângulos 2 $\theta$  atribuídos à celulose I, celulose II e amorfo encontrados nessa pesquisa e por outros pesquisadores.

	Celulose 1	Celulose 1	Celulose 1	Contribuição amorfa	Celulose 2	Celulose 2	Celulose 2
Oksman et al.( 2006)	15,4	16,2	22,5				
Cao et al. (2008)	14,7	16,5	22,7				
Angles et al. ( 2000)	14,6	16,4	22,7				
Lengowski ( 2012)			22,5		14	20	
Mandal ( 2011)	12,5		22,5				
Machado( 2011)		16,1	22,5				
Rosa et al. ( 2010)		16,5	22,7				
Isogai et al. ( 1989)	14,8 (1-10)	16,3 (110)	22,6 (020)		12,1 (1-10)	19,8(110)	22(020)
Spinacé et al. (2009)		16 101	22 (002)				
Lenziger ( 2011)	15 (1-10)	16,5 (110)	22,8(200)				
Bansal et al (2010)	14,8 (1-10)	16,1(110)	22,7 (200)				
Yue et al. (2013)	14,6 (1-10)	16,3 (110)	22,5 (200)			20,1 (110)	21,5 (200)
Hidrólise 4	15,27	16,94	22,71			20,73	
Hidrólise 5	14,79	16,63	22,73			20,98	
Hidrólise 6	15,2	17,05	22,49			20,21	
Hidrólise 7				19	12	20	22
Hidrólise 8	14,75	16,45	22,6	17,88		20,3	
Hidrólise 9			22,9	15,6	12,1	20,2	22
Hidrólise 10				17,04	12,29	20,11	22,08
Hidrólise 11				16,44	12,27	20,12	22,09
Hidrólise 12				16,13	12,17	20,07	22,17



#### 4.10

#### **Análise dos difratogramas obtidos nas etapas de isolamento da nanocelulose empregadas na obtenção da amostra Hidrólise 2**

Os difratogramas mostrados na Figura 4.39 são referentes às etapas executadas para obtenção da amostra hidrólise 2 da metodologia 1. Essas etapas consistiram em 2 ciclos de deslignificação, 2 ciclos de branqueamento, hidrólise, centrifugação, diálise e ultrassom, como já descrito anteriormente no item 4.3.

Segundo Siqueira et al. (2009) conforme os materiais lignocelulosicos amorfos são removidos, as fibrilas apresentam um maior grau de empacotamento e conseqüentemente um maior índice de cristalinidade. Entretanto, ao fazer uso da equação de Segal et al. (1959) para determinar o índice de cristalinidade da fibra tratada uma vez com NaOH, percebe-se que elas apresentaram um menor índice de cristalinidade (Tabela 4.17). Abraham et al. (2011) afirma que isso é possível após tratamentos alcalinos severos devido ao dano causado à parede celular. As fibras, antes de serem tratadas, apresentavam uma celulose orientada devido à matriz que atua como cimento. Entretanto, Wang (2008) afirma que a cristalinidade não é só influenciada pela conformação das cadeias, é também pelo empacotamento das cadeias adjacentes. Portanto, apesar da parede fibrilar ter sido removida conforme os processos avançaram, a cristalinidade voltou a subir devido à orientação das cadeias contidas nas fibrilas.

Tabela 4.17 – Índice de cristalinidade obtido pela equação de Segal et al. (1959).

MATERIAL	Índice de cristalinidade ( % )
Fibra	43
Deslignificada	35
Deslignificada 2x	44
Branqueada	59
Branqueada 2x	59
Nanocelulose obtida	61

Percebe-se também que as intensidades dos difratogramas apresentaram uma queda significativa quando as fibras foram submetidas ao primeiro branqueamento e mais um pouco após sofrer o segundo branqueamento. Após a hidrólise a intensidade voltou a subir. Rosa et al. (2010) também avaliou as

diferentes etapas usadas no isolamento da nanocelulose de coco por difração de raios-x. A intensidade dos picos obtidos por ela para a fibra crua, fibra branqueada e nanocelulose aumentou conforme mais uma etapa do isolamento era feita. Machado (2011) também avaliou por difração de raios-x as etapas de isolamento da nanocelulose da fibra de coco, mas diferentemente dos resultados apresentados no presente trabalho e no trabalho de Rosa et al. (2010) a intensidade diminuiu a cada etapa. Angles et al. (2000) afirma que a magnitude do pico é relacionada à orientação do whisker. Se a afirmação for verdadeira, o whisker deveria estar mais bem orientado enquanto estivesse contido dentro da fibrila que por sua vez estaria mais bem orientada dentro da fibra. A partir dessa suposição, justifica-se a maior intensidade apresentada pelo pico  $2\theta=22,7^\circ$  no difratograma da fibra, no presente trabalho, em detrimento dos demais difratogramas das demais etapas. Vale lembrar que o pico  $2\theta=22,7^\circ$  é típico da Celulose I.

Outro fato que podemos constatar é que ocorreu o estreitamento do pico, conforme os processos de isolamento avançaram. Segundo Siqueira et al. (2009), isso se deve ao maior fator de empacotamento.

Considerando-se a metodologia proposta por Segal et al. (1959) que atribui o vão em  $2\theta=18^\circ$  como a contribuição amorfa do material. Pode-se perceber que conforme os tratamentos químicos foram aplicados, a suposta base amorfa diminuiu e os picos ficaram mais bem delineados. Constatou-se também a presença do halo amorfo em todos os difratogramas, denotando assim a presença remanescente de lignina.

Percebe-se também que os índices de cristalinidade obtidos a partir da metodologia de Segal et al. (1959), vastamente usada pelos pesquisadores, concordam com os obtidos por outros pesquisadores para a fibra de coco (tabela 4.5), diferindo apenas na cristalinidade obtida pela nanocelulose no processo da hidrólise. Benini (2011) obteve 43% para fibra e 60 para a fibra branqueada, Rosa et al. (2009) obteve 39, 52 e 66%, já Machado (2011) obteve 40,60 e 70 para a fibra, fibra branqueada e nanocelulose respectivamente. O aumento da cristalinidade se dá devido à remoção dos componentes não celulósicos.

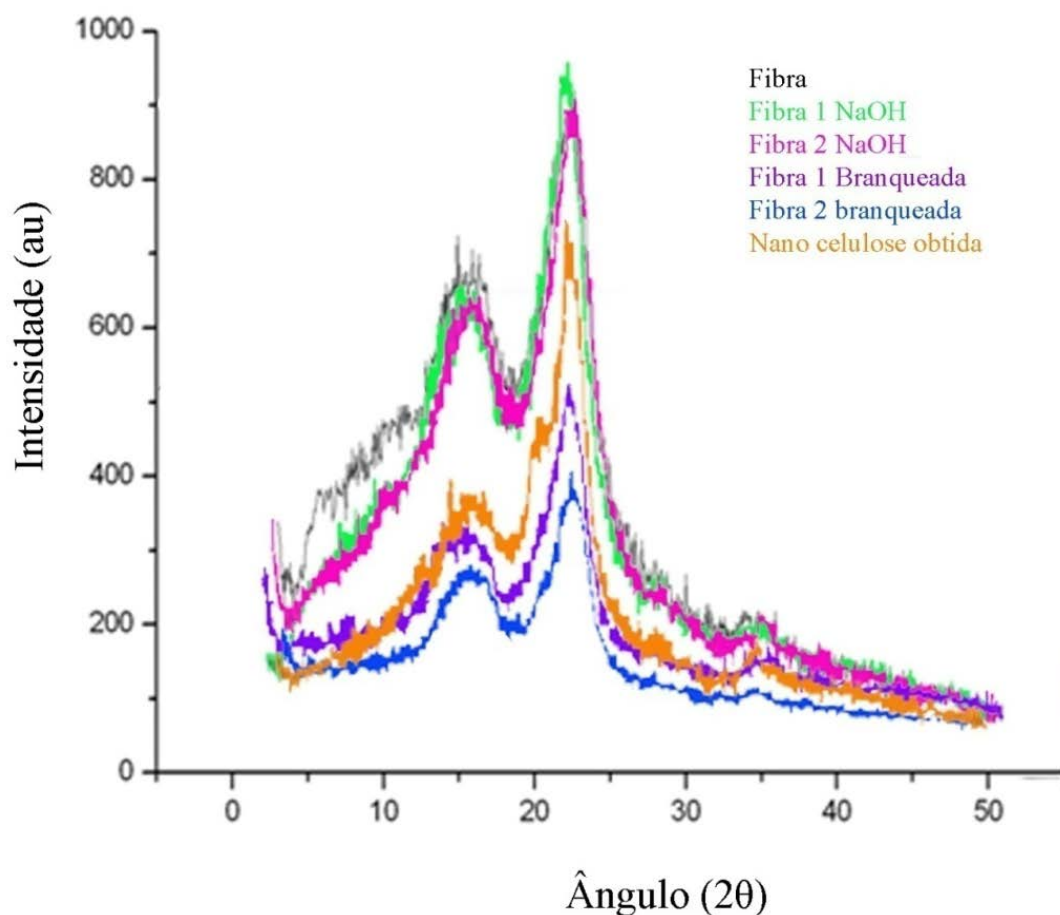


Figura 4.39 – Difratoograma das etapas executadas para obtenção da nanocelulose.

#### 4.11

##### Microscópio eletrônico de varredura e difração de raios-X das etapas de deslignificação e do branqueamento da metodologia 3 e 4

As imagens a seguir se referem aos difratogramas e às etapas de deslignificação e branqueamento utilizadas no isolamento da nanocelulose na metodologia 3 e 4. Na imagem 4.40 são apresentados os difratogramas da metodologia 3 e na imagem 4.41 as micrografias respectivas. Em ambos os casos as letras se referem às mesmas etapas, sendo elas: A) fibra; B) fibra tratada 1 x NaOH; C) fibra tratada 2 x NaOH; D) fibra tratada 3 x NaOH; E) fibra tratada 4 x NaOH; F) fibra tratada 5 x NaOH ; G) fibra tratada 5 x NaOH e 1 x NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; e H) fibra tratada 5 x NaOH e 2 x NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O mesmo se aplica para a Figura 4.42 e 4.43, as letras representam a etapa descrita acima, porém na metodologia 4.

Observa-se na Figura (a) de ambas as metodologias, 3 e 4, que as fibras apresentam grande número de cavidades que são usadas para o acúmulo de sílica. O pré-tratamento inicial não foi suficiente para remover toda a sílica presente. Percebe-se também que nem mesmo após a primeira etapa de deslignificação, sem tratamento mecânico do mixer, metodologia 4, não foi suficiente para removê-la.

Constata-se também que a partir do momento em que as fibrilas são expostas os difratogramas passam a apresentar picos da celulose I e II. Abraham et al. (2011) afirma que a transformação da celulose I em celulose II só é possibilitada após a remoção dos componentes não celulósicos, pois estes são depositados entre as micro fibrilas dando uma estrutura lamelar ininterrupta.

Conforme o licor resultante da deslignificação foi clareando, observa-se proporcionalmente o desaparecimento da parede celular da fibra e dos elementos ligantes das fibrilas. Diferentemente de Teodoro et al. (2011) e Rosa et al. (2010) que só obtiveram a desfibrilação parcial e remoção da matriz que unia os feixes após o branqueamento.

Comparando os difratogramas de ambas as metodologias, vê-se que o pico típico da celulose I a  $2\theta=16^\circ$  desaparece a partir da Figura 4.40 D e reaparece na Figura 4.40 H, porém na forma de um pico típico da celulose II. Já na metodologia 4 este mesmo pico é movido para  $2\theta=12^\circ$  a partir da Figura 4.42 C e permanecendo lá até a última etapa de branqueamento na Figura 4.42 H.

Pode-se afirmar também que a deslignificação com NaOH atuou “quebrando” a parede externa da fibra e distanciando as fibrilas. Já o branqueamento, com sua efervescência, atuou removendo a lignina e a hemicelulose incrustados nas fibrilas.

Pode-se constatar que as fibras que sofreram tratamento mecânico tiveram sua parede celular destruída mais rapidamente e que ao final da quinta etapa da metodologia 3 as fibrilas foram desintegradas. Em ambos os casos os difratogramas apresentaram picos típicos da celulose II e celulose I

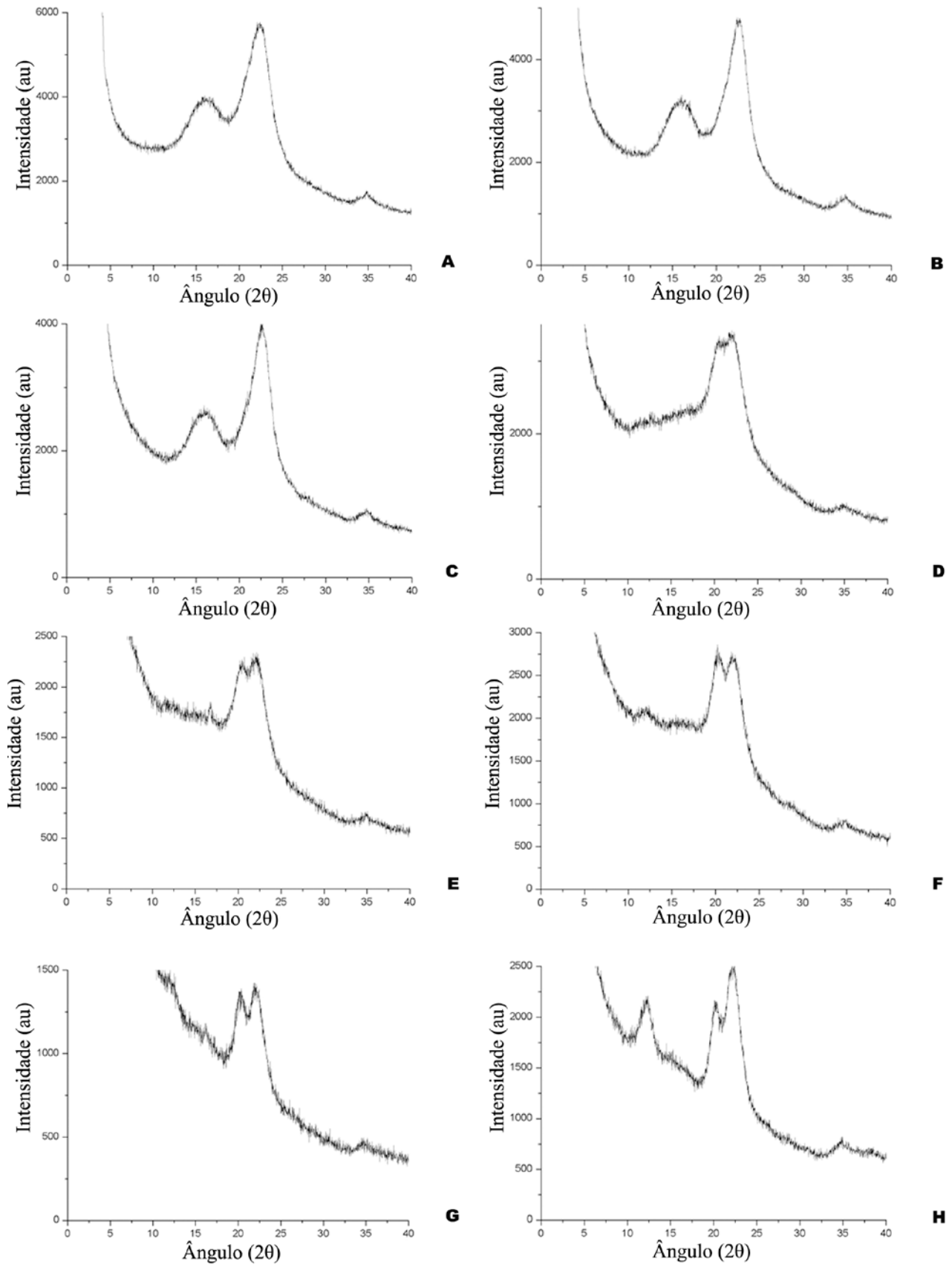


Figura 4.40 – Difratoigramas obtidos pela amostras submetidas à metodologia 3.

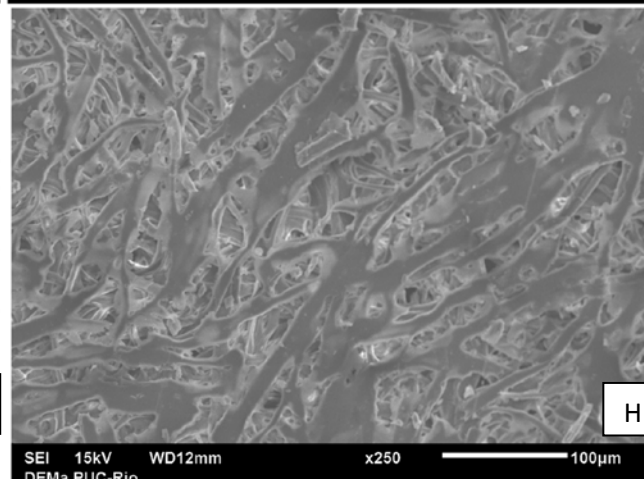
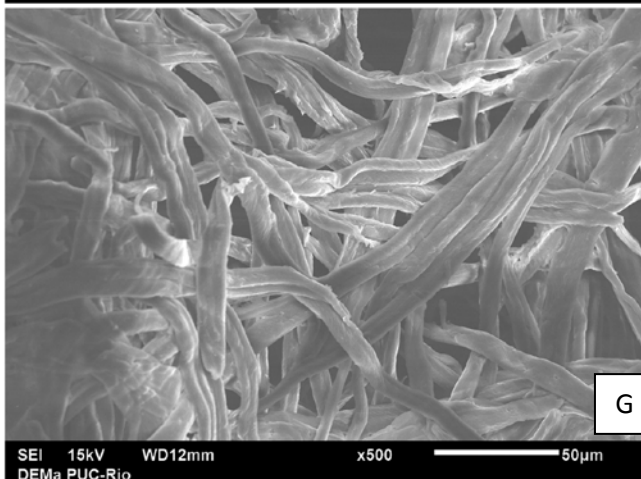
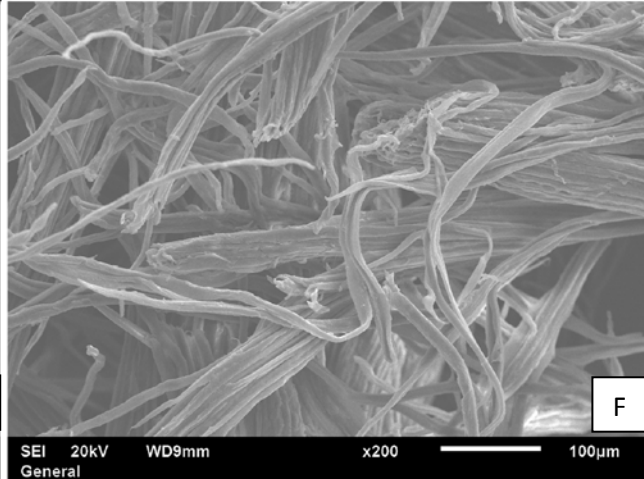
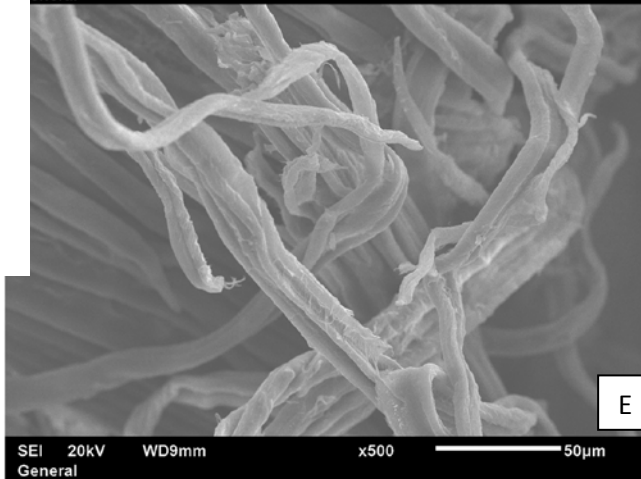
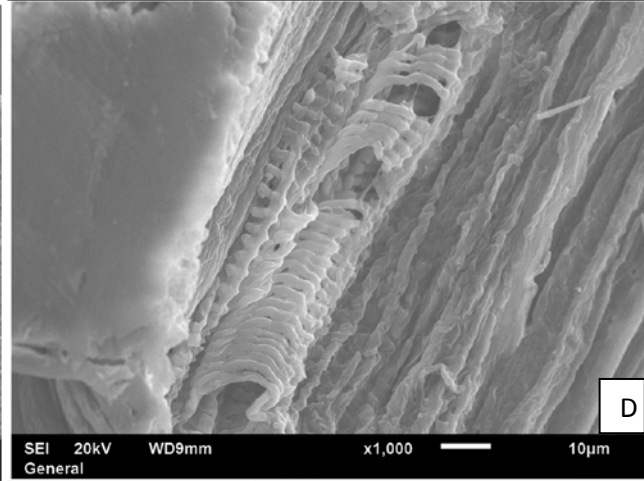
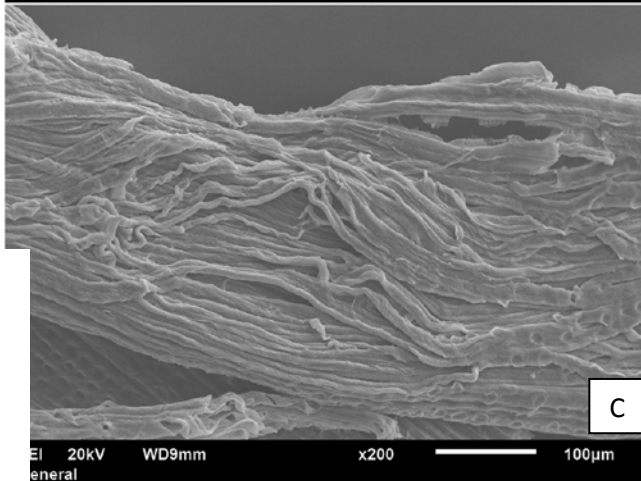
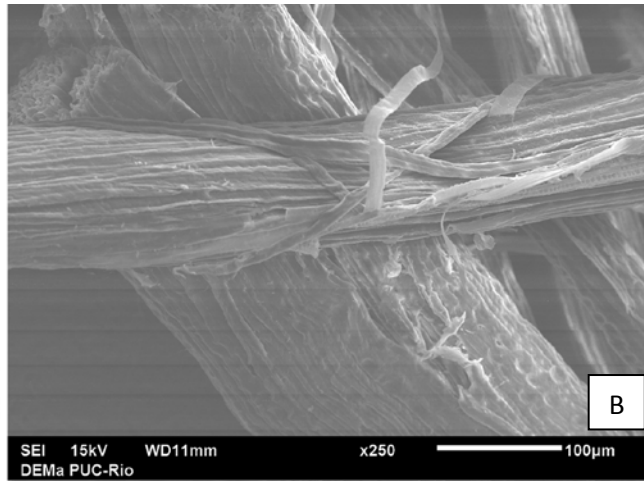
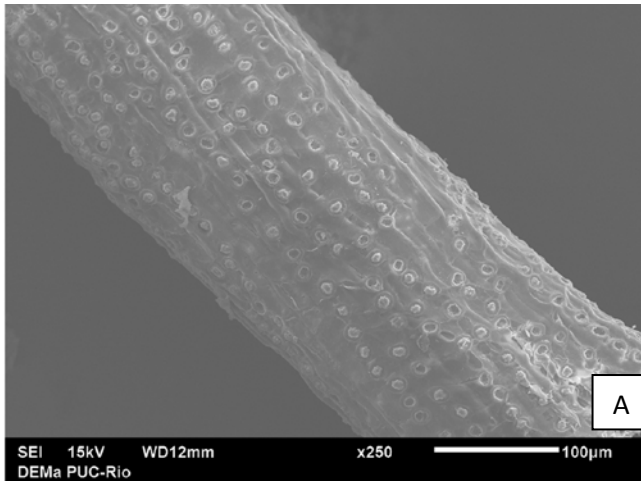


Figura x –

Figura 4.41 – Micrografias obtidas pelo MEV para as amostras submetidas à metodologia 3.

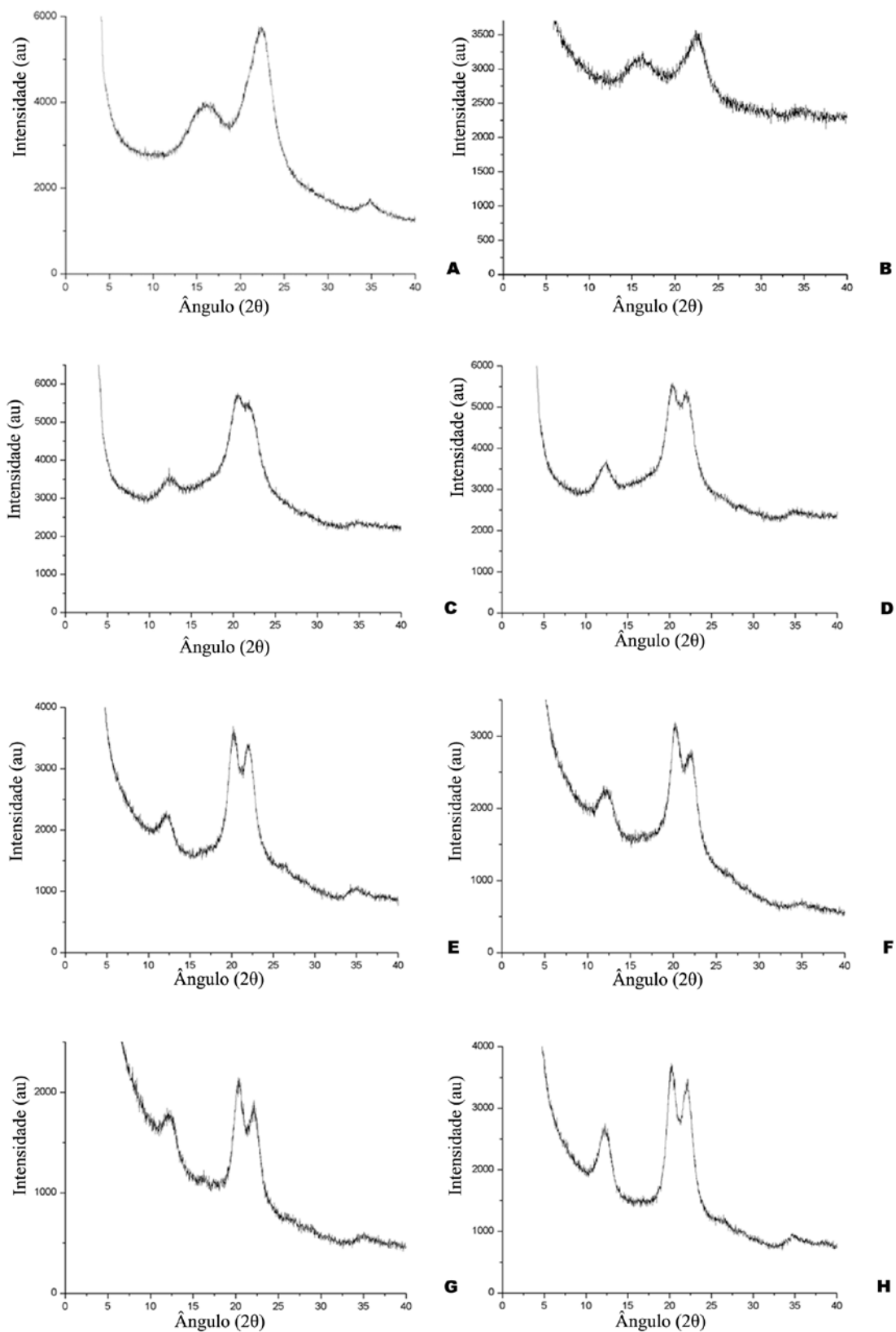


Figura 4.42 – Difractogramas obtidos pela amostras submetidas à metodologia 4.



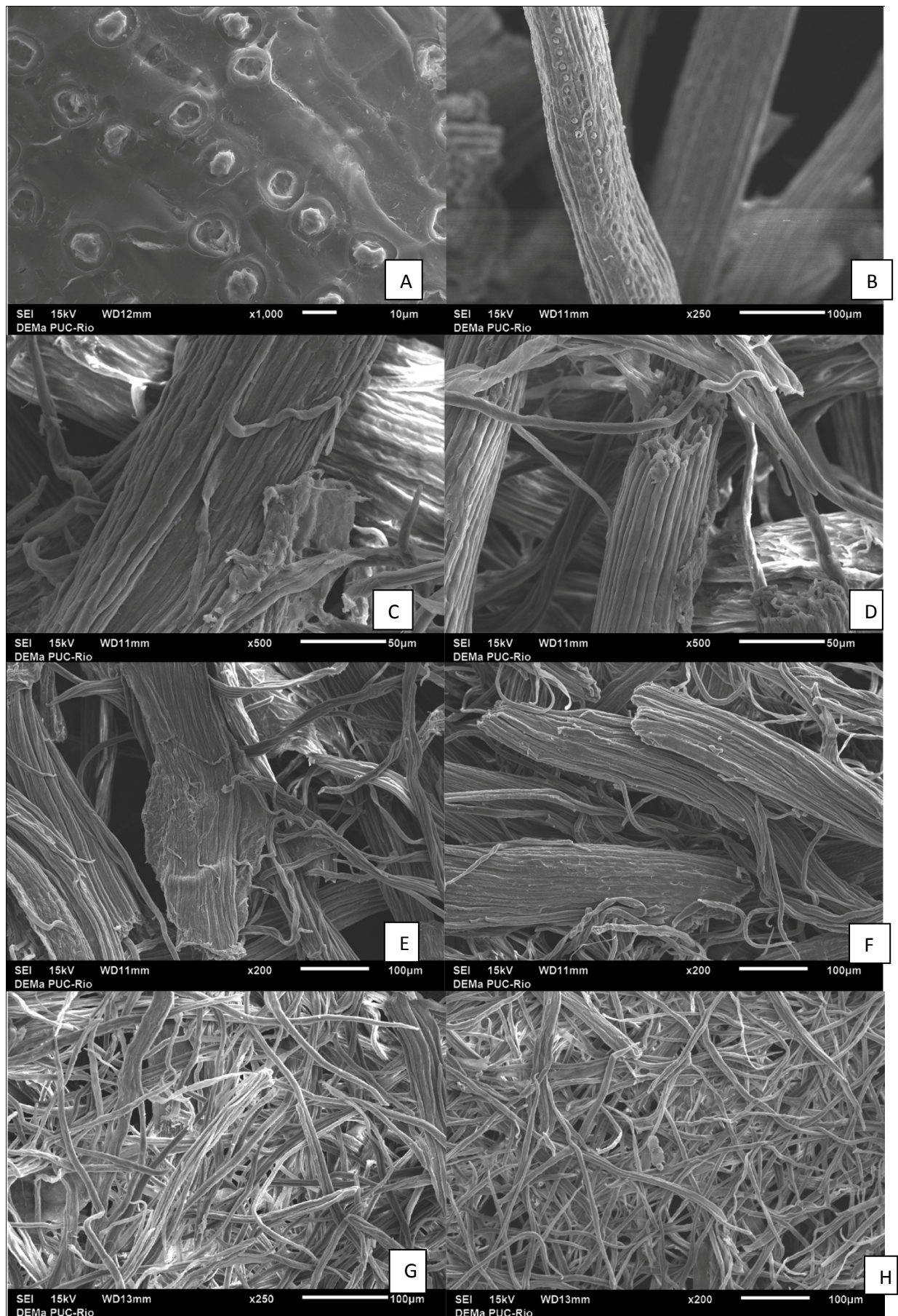


Figura 4.43 – Micrografias obtidas pelo MEV para as amostras submetidas à metodologia 4.



#### 4.12

#### **Avaliação termogravimétrica da fibra pré-tratada, das etapas até a obtenção da nanocelulose, hidrólise 2 e das amostras finais da metodologia 2, 3 e 4**

O termograma da fibra, excluindo-se o pico de degradação inicial, apresentou dois picos em contraste com a maioria dos demais termogramas que apresentaram apenas um pico de degradação. Essa é uma indicação de que foi obtida uma maior homogeneidade. A perda de massa inicial se deve à água contida nos materiais lignocelulosicos. Durante o processo de isolamento da nanocelulose, conforme descrito no item 4.3, não houve uma diferença significativa entre a porcentagem de massa perdida. Porém ao compararmos, essa perda de massa inicial, com as amostras finais das metodologias 2, 3 e 4 (tabela 4.18), percebe-se que esta foi reduzida de 6,3% da fibra para até 1,9% da amostra hidrólise 8. Pode-se fazer uma relação entre a massa perdida inicialmente com a cristalinidade do material (Abraham et al. 2013), pois segundo Ciolacu et al. (2011) a capacidade de absorção de água da celulose é dependente da quantidade de grupos hidroxilas disponíveis, ou seja, ela ocorre na parte amorfa da celulose. Esta questão será discutida mais a frente no item 4.13. Após essa perda inicial, todas as amostras apresentaram estabilidade térmica até 200°C. Segundo d’Almeida et al. (2008) a 200°C ocorre o rompimento das ligações glicosídicas da celulose, estas ligações se estabelecem entre os monômeros de glicose. Pode-se notar também, a partir dos dados da tabela 4.18, que a extensão da degradação térmica, valor medido entre a temperatura on set e o pico de degradação da dTG, diminuiu após as fibras sofrerem tratamento químico, assim como Karnani (2004) e Mohanty (2000) descreveram. A partir da avaliação da tabela 4.18 pode-se perceber também que as amostras hidrólise 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11 e 12 apresentaram temperatura de degradação menor do que da fibra. Abraham et al. (2013) atribui esse comportamento ao fato de que a fibra de coco apresenta grande quantidade de lignina e esta transmite maior estabilidade térmica à fibra. Já Fahma et al. (2010), Wang et al. (2007) e Araki et al. (1998) atribuíram a menor estabilidade térmica dos whiskers à presença dos grupos sulfato na superfície dos mesmos. Entretanto, as amostras hidrólise 2 e 8 começaram a degradar em temperaturas superiores à da fibra. Pode-se atribuir isso ao fato de que a hemicelulose e a lignina foram

removidas, mas a celulose não se tornou nano. Consequentemente o material resultante se tornou mais cristalino, devido ao aumento percentual de celulose. Se apoiando na teoria que rege os polímeros, Callister (2008) afirma de maneira genérica que polímeros cristalinos são mais resistentes ao calor do que seus análogos amorfos. Outra maneira de se justificar essa maior resistência ao calor é por meio das faixas de degradação térmica atribuídas aos componentes da fibra. A temperatura de degradação da celulose, mesmo havendo diversas faixas a ela atribuídas, como pode se observar na tabela 4.20, normalmente se inicia depois da hemicelulose e da lignina.

Apesar disso, Mitra et al. 1998 e Abraham et al. (2013) afirmam que ao se remover a lignina, a degradação térmica é iniciada em temperaturas mais baixas. Segundo Abraham et al. (2013) isso se deve ao empacotamento, nas fibras naturais, do complexo lignina-celulose e à estrutura aromática da lignina que se traduzem em maior estabilidade térmica. Observa-se também que as amostras Hidrólise 5 e 8 apresentaram uma quantidade de resíduo sólido percentual significativamente menor. Abraham et al. (2013) explica que as ligações da lignina são de natureza aromática e estas dão origem ao carvão residual, ou seja, quanto mais lignina presente na amostra, maior será a quantidade de material remanescente. Diante dessa afirmação, encontramos algumas contradições nas amostras finais hidrólise 8 e 10. A amostra hidrólise 8 foi a que apresentou menor quantidade de material remanescente, entretanto, foi a que obteve uma das maiores estabilidades térmica. A amostra hidrólise 10 foi a que obteve menor estabilidade térmica e maior massa residual. Maior estabilidade térmica se deve a presença de lignina, segundo Abraham et al. (2013), e menor massa residual se deve a pouca ou nenhuma presença de lignina, também segundo Abraham et al. (2013).

Já a amostra hidrólise 2 obteve a maior estabilidade, iniciando a degradação térmica em temperatura acima das temperaturas das etapas que a antecederam no processo de isolamento da nanocelulose. Se a deslignificação e o branqueamento estiverem realmente removendo a lignina e a hemicelulose, como foi suposto devido à aparência do licor negro resultante e dos difratogramas das mesmas, a amostra resultante, dessas etapas, deveria apresentar menor estabilidade térmica. Pois segundo Abraham et al. (2013) essa estabilidade é atribuída à presença da lignina, portanto, por meio da análise das amostras

supracitadas identificam-se algumas lacunas na teoria que dita o comportamento térmico nas fibras naturais.

As amostras Hidrólise 7, 10 e 11 apresentaram uma estabilidade térmica muito abaixo da demais, abaixo até da temperatura atribuída a celulose pura por Mano et al. (1999) de 270°C, podendo ser um indício de que o material resultante era nano, porém, além desse pico dTG inicial, se apresentaram mais 2 picos. Esse fato pode ser resultado das diferentes ordens de grandeza do material resultante, variando de dezenas de nanômetros a centenas de microns. Ioelovich (2008) fez um postulado com fundamentação empírica que afirma que quanto menor o cristal, menor será sua temperatura de fusão. Pressupondo, devido à rigorosa deslignificação conduzida, que havia apenas celulose nas amostras avaliadas, deduz-se que o tamanho das estruturas resultantes estão relacionados com os 3 picos dos termogramas. Além de Ioelovich (2008) outros pesquisadores endossaram essa constatação, como, Teodoro et al. (2011) e Mandal et al. (2011).

Tabela 4.18 – Dados obtidos no termograma e índice de cristalinidade.

Metodologia	Material	On set	Pico dTg	% remanescente	Perda de massa inicial %
	Fibra	289	364/383	14	6,32
	Deslignificada	300	341	25	7,17
	Deslignificada 2x	297	342	26	6,21
	Branqueada	295	341	22	5,86
	Branqueada 2x	292	352	20	7,34
Metodologia 1	Hidrólise 2	327	376	12	6,85
Metodologia 2	Hidrólise 4	267	292	15	3,35
Metodologia 2	Hidrólise 5	270	333	3	2,27
Metodologia 2	Hidrólise 6	277	315	25	5,7
Metodologia 3	Hidrólise 7	241 / 330 / 412	259 / 352 / 420	13	2,29
Metodologia 3	Hidrólise 8	311	361	9	1,91
Metodologia 3	Hidrólise 9	248	315	25	4,5
Metodologia 4	Hidrólise 10	161 / 318	207 / 370	29	2,8
Metodologia 5	Hidrólise 11	200 / 329	228/360	27	5,1
Metodologia 6	Hidrólise 12	284	315	21	5,69

A partir dos dados obtidos pelo termograma da fibra tentou-se determinar a faixa de temperatura de degradação dos principais componentes da fibra de coco. Para isso buscou-se na literatura dados sobre análise termogravimétrica da fibra de coco (tabela 4.19). Percebeu-se novamente uma grande faixa de variação.

Vale ressaltar que as referências mencionadas na tabela 4.19 são de análises termogravimétricas da mesma matéria-prima, coco. Dentre todas as variações apresentadas, a lignina foi a que apresentou a maior faixa. Klemm et al. (2004) atribui isso às diferentes atividade nas ligações químicas presentes em sua estrutura. Já Vázquez et al. (1992) extraiu a lignina do coco e verificou sua temperatura de degradação. Afirmou que ela começava a se degradar em 380°C, porém foi desconsiderado a força das ligações entre a lignina e a celulose que segundo Abraham et al. (2013) são determinantes na temperatura de degradação. Por isso esse dado deve ser desconsiderado se o objeto de estudo for um “compósito” natural como a fibra de coco ou as etapas resultantes dos processos químicos do isolamento da nanocelulose, onde ambas (lignina e celulose) estarão presentes. Corradini et al. (2009) afirma que é impossível separar os processos de degradação destes componentes, devido à complexidade das reações e da superposição dos picos de degradação. Já Mano et al. (1999) afirma que a celulose pura funde a 270°C. Como o objetivo era isolar a celulose dos demais componentes da fibra, há de considerar esse dado e compará-lo com os resultados obtidos pelas amostras hidrólise 2 a hidrólise 12. Observa-se que as amostras hidrólise 4, 5 e 6 apresentaram valores bem próximos do relatado. Podendo isso ser um indício de que as amostras continham apenas celulose.

Ainda assim, foi usada a metodologia descrita por Tomczac et al. (2007) para se determinar o índice de cristalinidade das amostras finais das metodologias 2, 3 e 4 e confrontar com os outros índices de cristalinidade obtidos para as mesmas amostras. Tomczac et al. (2007) propôs determinar o índice de cristalinidade a partir da determinação do teor de celulose. Para isso, foi determinada a faixa de temperatura onde ocorre a degradação da celulose e mede-se a quantidade de material perdido nessa faixa. A faixa proposta por Tomczac et al. (2007) foi de 240 a 350°C e os resultados obtidos estão expostos na tabela 4.20 juntamente com os outros índices de cristalinidade obtidos anteriormente por meio do DR-X. O índice de cristalinidade 4 exposto na mesma tabela foi obtido pelo DSC e será discutido mais a frente no item 4.13.

Tabela 4.19 – faixa de temperatura de decomposição obtida para a celulose, lignina e hemicelulose contida na fibra de coco por diversos pesquisadores.

Referência	Faixa de Temperatura	Componentes da fibra de coco
Corradini et al. (2009)	240° - 360°C	Celulose
Tomczak et al. (2007)	240° - 350°C	Celulose
Yang et al. (2007)	315°–400 °C.	Celulose
Cagnon et al. (2004)	300°–400 °C.	Celulose
Ganeswaran et al (2012)	290° -360°C	Celulose
Rout (2013)	315°–400 °C.	Celulose
Abraham et al.(2013)	335°C -	Celulose
Chun et al. (2012)	350° - 400°C	lignina e celulose
khan et al. (2012)	344°C -	lignina e celulose
Njeugna et al. (2013)	250°–420 °C.	lignina, hemicelulose e celulose
Alvarez et al. (2004)	280° - 360°C	Lignina
Tomczak et al. (2007)	280° - 500°C	Lignina
Rosa et al. (2010)	350° - 500°C	Lignina
Vázquez et al. (1992)	380°C -	Lignina
Yang et al. (2007)	200° - 700°C	Lignina
Cagnon et al. (2004)	200°–800 °C.	Lignina
Ganeswaran et al (2012)	280° -500°C	Lignina
Rout (2013)	160° - 900 °C	Lignina
Abraham et al.(2013)	270° - 500 °C	Lignina
Chun et al. (2013)	350° -400°C	lignina e hemicelulose
Corradini et al. (2009)	200° - 260°C	Hemicelulose
Tomczak et al. (2007)	200° - 260°C	Hemicelulose
Chun et al. (2012)	200° - 350°C	Hemicelulose
Rosa et al. (2010)	275°C -	Hemicelulose
Yang et al. (2007)	220°–315 °C	Hemicelulose
Cagnon et al. (2004)	250°–325 °C	Hemicelulose
khan et al. (2012)	298°C -	Hemicelulose
Chun et al. (2013)	200° - 350°C	Hemicelulose
Ganeswaran et al (2012)	190°C -	Hemicelulose
Rout (2013)	220°–315 °C	Hemicelulose

Tabela 4.20 – Relata os índices de cristalinidade obtidos pela metodologia de Segal et al. (1959)- cristalinidade % 1; pelo TOPAS – cristalinidade % 2; pela metodologia de Tomczac et al. (2007) – cristalinidade % 3 e pela metodologia de Ciolacu et al. (2010) - cristalinidade % 4.

Amostra	Cristalinidade % 1	Cristalinidade % 2	Cristalinidade % 3	Cristalinidade % 4
Hidrólise 4	47	100	55	77
Hidrólise 5	47	100	61	84
Hidrólise 6	75	100	41	91
Hidrólise 7	43	50	39	88
Hidrólise 8	47	84	36	88
Hidrólise 9	40	71	45	95
Hidrólise 10	55	84	13	71
Hidrólise 11	43	92	23	91
Hidrólise 12	51	64	46	69

#### 4.13

##### DSC

O DSC foi usado somente para se determinar mais um índice de cristalinidade para as mesmas amostras e possibilitar a comparação entre os índices de cristalinidade obtidos anteriormente. Os índices de cristalinidade obtidos com o pico endotérmico localizado entre 50° e 150°C estão relatados na tabela 4.20. Os índices obtidos por essa metodologia se mostraram os mais próximos dos índices obtidos pelo TOPAS.

#### 4.14

##### Microscopia óptica

A Figura 4.44 foi feita com a solução da suposta nanocelulose isolada a partir da metodologia 1. Pode-se perceber que por meio da metodologia 1 não foi possível conseguir uniformidade nos tamanhos e a hidrólise ácida não conseguiu penetrar em grande parte da fibrilas. Esperava-se obter por meio da microscopia óptica em luz polarizada cruzada um arranjo cristalino quiral nemático gerando uma imagem birrefringente na forma de uma cruz de malta. Como essa imagem, descrita na literatura, não foi obtida, a microscopia óptica foi descartada.

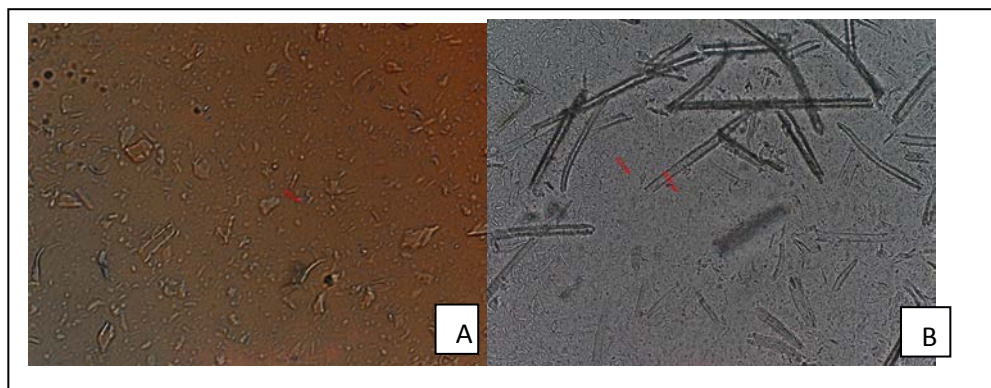


Figura 4.44 – A) Imagem feita com a amostra submetida à hidrólise 1; B) imagem feita com a amostra submetida à hidrólise 2.

## 4.15

### Isolamento da lignina

O isolamento da lignina foi conduzido na primeira etapa do licor resultante da deslignificação da metodologia 4, conforme descrito no capítulo de materiais e métodos no item 3.4 O espectro do FTIR do material obtido está mostrado na Figura.

#### 4.15.1

#### Caracterização da Lignina – FTIR

Os espectros de lignina mostram padrões típicos, apresentando bandas largas entre  $3500$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às ligações de hidrogênio dos grupos hidrofílicos. (Nikitin 1961) e (Sarkanen 1987). Outro pico de absorção característico que está bem presente no espectro é o de  $1085\text{ cm}^{-1}$  que representa as ligações de carbono com oxigênio de alcoóis secundários. Já Ibrahim et al (2006) e Ghatak (2008) atribuíram uma faixa de valores mais específicos para caracterizar a lignina do pinheiro (tabela 4.21). Socrates (2004) atribuiu a faixa de  $3200\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  à vibração do estiramento do O-H e a faixa de  $1310$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento da ligação C-O-C. Diante dos picos de absorção principais apresentados no espectro pode-se afirmar que o espectro apresenta padrão similar aos relatados na literatura.

Apesar da lignina não ser o foco desse trabalho, ela pode ser usada para diversas aplicações, como listado na revisão bibliográfica. Isso demonstra grande

potencial da fibra de coco, tanto para extração da nanocelulose como da lignina. Foi obtido em torno de 10% de rendimento sobre a massa de fibra.

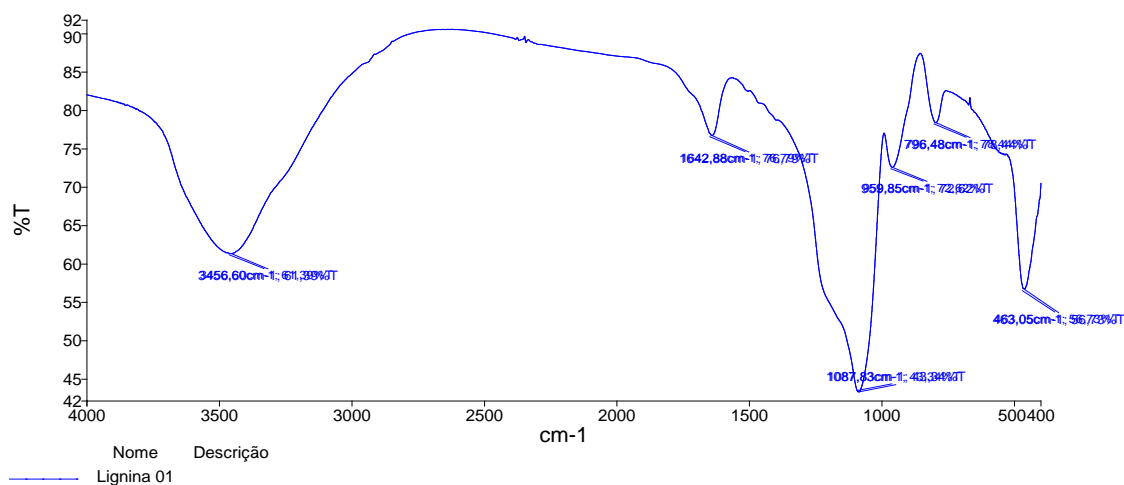


Figura 4.45 – espectro obtido com a lignina extraída na primeira etapa da deslignificação.

Tabela 4.21 – Distribuição dos grupos funcionais da lignina contida no pinheiro. Ibrahim et al (2006) e Ghatak (2008).

BANDA DO FTIR	ESTRUTURA MOLECULAR	TIPO DE LIGNINA
3365-3350 cm-1	alongamento da vibração do OH	kraft - klason
1116 cm-1	alongamento do éter	kraft
1030 cm-1	deformação do C-O	kraft - klason
840-830 cm-1	deformação do C-H e vibração dos anel	kraft - klason

#### 4.16

#### Considerações finais

Foram obtidos diferentes índices de cristalinidade para as mesmas amostras a partir de diferentes técnicas de obtenção que consequentemente usam diferentes fundamentações teóricas. O primeiro índice de cristalinidade obtido foi por meio da equação proposta por Segal et al. (1959). Dentre todas as metodologias usadas na literatura para obtenção do índice de cristalinidade para materiais lignocelulosicos, esta é a mais usada. O dito halo amorfo localizado a  $2\theta = 18^\circ$  se deve à superposição dos picos cristalinos em  $2\theta = 16^\circ$  e  $2\theta = 22^\circ$ . Quanto mais largos e próximos eles forem, mais elevado será o halo amorfo e,



consequentemente, pela equação proposta, menos cristalina a amostra será. Segundo a teoria de análise de difratogramas, os picos mais largos são relativos a cristalitos menores. Com relação à aproximação dos picos, quando o pico se move para  $2\theta = 20^\circ$  se aproximando do outro pico em  $2\theta = 16^\circ$  ele passa a ser atribuído à celulose II que também é cristalina, também tem estrutura monoclinica e é considerada mais termodinamicamente estável (Moon et al. 2011). Portanto picos mais largos e mais próximos não podem ser atribuídos à contribuição amorfa da amostra. A outra maneira para se determinar o índice de cristalinidade foi por meio da avaliação dos termogramas, conforme descrito por Tomczac et al. (2007). Delimitou-se uma faixa de degradação térmica à celulose e mediu-se quanta massa foi perdida. Percebeu-se que na literatura existem diferentes faixas de degradação térmica para o mesmo componente. Além disso, muitas vezes ocorre a interseção de temperaturas entre o mesmo componente, portanto, por mais que a faixa de degradação da celulose esteja certa, não se pode afirmar que somente ela está degradando naquela faixa. A outra metodologia proposta se respalda no fato de que a água só estabelece ligações com a parte amorfa da amostra de nanocelulose. Os índices de cristalinidade foram obtidos com a relação da área do pico endotérmico localizado entre  $50^\circ$  e  $150^\circ\text{C}$  sobre a área total. A metodologia proposta por Ciolacu et al. (2010) desconsidera que os grupos hidroxilas presentes na superfície do cristal podem ser retentores de água, dependendo da ionização pelo grupo sulfato obtida. Caso a superfície do cristal não tenha sido ionizada com os íons de sulfato, os cristais tendem a se agregar. A agregação entre os cristais de celulose diminuiria consideravelmente a área exposta e tenderia a gerar resultados maiores. A metodologia desconsidera também que nem toda parte amorfa estará exposta na amostra devido ao fato de que é necessário secar a amostra para se fazer uma análise térmica. O processo de secagem deve ter colaborado para a agregação dos cristalitos, segundo Bondeson et al. (2006) o calor pode causar a desulfatação da superfície do cristal. Os anions de sulfato são os responsáveis pela estabilização aniônica da solução, pois eles fazem com que os cristalitos se repilam eletrostaticamente. Conforme citado anteriormente, os cristalitos devem ser mantidos em água para se manter a dispersão atingida (Wang et al. 2006). Por mais que a amostra tenha sido ionizada, a secagem irá promover a agregação, diminuindo a absorção de água e gerando índices de cristalinidade maiores. Além disso, a área total da curva de DSC é composta de picos endotérmicos e

exotérmicos. Em alguns casos a área total pode ser negativa, portanto foi considerada apenas a área dos picos endotérmicos. Outra consideração que deve ser ressaltada é que a obtenção uma linha base perfeita é praticamente impossível de se conseguir, podendo gerar confusões entre o que é pico endo e exotérmico. Além disso, não há significado físico para a área total do termograma. A outra maneira em que foi obtido o índice de cristalinidade foi por meio do software TOPAS. Por meio dessa técnica foi impossível lidar com o background de maneira satisfatória. Existia muito espalhamento dos raios  $x$  pelo ar e estes interferiram na definição dos picos e da contribuição amorfa. Apesar de a contribuição amorfa ter sido atribuída a picos que representassem cristais com dimensões fisicamente impossíveis, as amostras submetidas a metodologia 2 não apresentaram nenhum pico com essa característica. Essas mesmas amostras foram observadas no MEV e demonstraram a aparência de fibrilas, portanto existe uma lacuna nessa avaliação da cristalinidade que não foi possível resolver.

Com relação à análise dos termogramas, percebeu-se que as faixas de degradação dos componentes dos materiais lignocelulosicos são atribuições baseadas nos picos da dTG e no termograma dos componentes do material lignocelulósico puro. Se considerarmos que a lignina é um material orgânico amorfo, de larga faixa de peso molecular e onde os próprios monômeros não se repetem de forma regular (Freudenberg et al. 1968), torna-se difícil atribuir a ela uma faixa estreita de temperatura de degradação, além disso, a faixa de degradação térmica do material puro não representa a faixa de degradação do material misturado, já que as ligações entre a lignina e a celulose interferem na estabilidade térmica (Abraham et al. 2011). No caso da celulose, existem diferentes concentrações de tipos de celulose no mesmo material lignocelulósico, variando a quantidade de celulose  $I\alpha$ , celulose  $I\beta$  e quando submetida à mercerização, celulose II. Esses tipos de celulose apresentam diferentes células unitárias e consequentemente se organizam no material macro de forma diferente. A celulose  $I\alpha$  é triclinica e a  $I\beta$  e celulose II são monoclinicas. A partir dos ângulos  $2\theta$  obtidos nos difratogramas para as amostras finais e com o cruzamento de informações com os dados obtidos no termogramas para as mesmas amostras. Percebe-se que a maioria das amostras apresentou picos da celulose I e da celulose II e consequentemente também apresentaram diferentes estabilidades térmicas. Além disso, há de se considerar diferentes níveis de cristalinidade e diferentes

dimensões do material resultante. Portanto, torna-se difícil também atribuir faixas de degradação térmica à celulose.

As amostras hidrólise 4, 5, 6 e 8 apresentaram picos 2 $\theta$  muito semelhantes, conforme tabela 4.16. Porém, ao compararmos as temperaturas de degradação térmica, vê-se que elas podem ser separadas em dois grupos. As amostras hidrólise 4, 5 e 6 concordam com os valores relatados por Mano et al. (1999) para celulose pura. Já a amostra hidrólise 8 apresentou maior estabilidade térmica. Tende-se a explicar esse fato pela possível maior cristalinidade da mesma, entretanto as amostras hidrólise 4, 5 e 6 não apresentaram “pico” amorfo, diferentemente da amostra hidrólise 8. Supõe-se então que poderia haver maior quantidade de celulose II na amostra hidrólise 8 e este fato contribuiria para esta maior estabilidade térmica, já que esta amostra é oriunda da metodologia 3 que submeteu as fibras à um processo de deslignificação mais rigoroso. Outra possibilidade para maior estabilidade térmica que deve ser ressaltada é que a celulose I presente na amostra hidrólise 8, ter sido transformada em celulose II durante o processo de deslignificação (figura 4.40H) e retornado a sua forma original na hidrólise, celulose I. Essa transformação é descrita na literatura como menos provável, mas o somatório de condições empregadas nessa amostra pode ter contribuído para o fato e aumentado sua estabilidade térmica.

## Conclusão

- Conclui-se que os índices de cristalinidade obtidos pelo método de Segal não pode ser usado em difratogramas que apresentem alto teor de celulose II.
- O índice de cristalinidade obtido pelo topas funcionou bem para amostras com alto teor de celulose II.
- Metodologia 4 foi a que apresentou estruturas nano cristalinas.
- Constatou-se que a estabilidade térmica da celulose diminui quando ela se apresenta como estruturas com dimensões nanométricas.
- Pelo tamanho do cristalito obtido no TOPAS de 2 a 3 nm, deduz-se a partir das análise do MEV que havia entre 30 e 100 cristalitos unidos lateralmente.
- A variação de estrutura impacta sua faixa de degradação térmica. Apesar de celulose II teoricamente apresentar maior estabilidade térmica, ela se apresentou na escala nano que contribuiu de forma inversa.
- A partir da observação feita no MEV constatou-se que a celulose tende ao fenômeno da agregação quando está em escala nano.
- **A fibra de coco se mostrou um material possível de se extrair a nano celulose e a lignina.**

## 5.1

### Sugestões para próximos trabalhos

- Recomenda-se que se estabeleça o tempo recomendável de ultrassom por meio da Sugere-se que sejam feitas análises da solução obtida de nano celulose por AFM, ao invés das amostras secas por MEV devido à tendência a aglomeração.
- Propõe-se variar o tempo de hidrólise e de ultrassom para observar respectivamente o efeito no tamanho e na dispersão do cristalito.
- Quantificar a lignina extraída e a eficiência do processo de isolamento da nano celulose.
- Otimizar a análise de DR-X.

## Referências bibliográficas

Abraham et al. Extraction of Nanocellulose Fibrils From Lignocellulosic Fibres: A Novel Approach. **Carbohydrate Polymers**, 86, 1468-1475, 2011.

Abraham, Eldho et al. Environmental Friendly Method for The Extraction of Coir Fibre and Isolation of Nanofibre. **Carbohydrate Polymers**, vol. 92, n. 2, p. 1477-1483, 2013.

Associação Brasileira da Indústria do Plástico - Abiplast. Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Acesso Em 09/01/2012.

Anglès, M.N.; Dufresne, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites: Structural Analysis. **Macromolecules**. 33(22) 8344-8353, 2000.

Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly (Ethylene Glycol) Grafting. **Langmuir**, 17(1)21-27. 2001

Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Flow Properties of Microcrystalline Cellulose Suspension Prepared by Acid Treatment of Native Cellulose. **Colloids and Surfaces A**, 142(1) 75-82, 1998.

Arruda, P.V.; Rodrigues, R.C.L.B.; Felipe, M.G.A. Glicerol: Um Subproduto Com Grande Capacidade Industrial e Metabólica. **Revista Analítica**, n. 26, p. 56-62, 2006.

Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, [S. L.], V. C24, P. 231-274, 2004.

Ashby, M.F. Materials Selection in Mechanical Design. (3rd Ed.). Burlington, Ma: Elsevier, 2005.

Ashby, M.; Johnson, K. Materiais e Design – Arte e Ciência da Seleção de Materiais no Design de Produto. Rio de Janeiro. **Elsevier**, 2011.

Ashby, M.F. **Acta Metall**, 37: 1273-1293. 1989.

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

Battista, O.A.; Smith, P.A. Microcrystalline Cellulose. The Oldest Polymer Finds New Industrial Uses. **Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 54, n. 9, 1962.

Battista, O.A.; Coppick, S.; Howsmon, J.A.; Morehead, F.F.; Sisson, W.A. Level-Off Degree Of Polymerization: Relation to Polyphase Structure of Cellulose Fibers. **Ind. Eng. Chem.**, 48, 333-335, 1956.

Benini, K.C.C.C. Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos Reforçados Com Fibras Lignocelulósicas: Hips/Fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011, 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia De Guaratinguetá, Universidade Estadual De Guaratinguetá, Guaratinguetá, Sp.

Bilba, K.; Arsena, M.-A.; Ouensanga, A. Study of Banana and Coconut Fibers: Botanical Composition, Thermal Degradation and Textural Observations. **Bioresource Technology**, vol. 98, p. 58-68, 2007.

Blanshard, J.M.V. Starch Granule Structure and Function: A Physicochemical Approach. In: Galliard, T. Starch: Properties and Potentials. Chichester: John Wiley, p. 16-54, 1987.

Bondeson, et al. Strategies for Preparation of Cellulose Whiskers From Microcrystalline Cellulose As Reinforcement in Nanocomposites, Acs Symposium Series 938 - Cellulose Nanocomposites - Processing, Characterization and Properties. P. 10-25, 2006.

Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman. K. Optimization of The Isolation of Nanocrystals From Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis. **Cellulose**, 13: 171-180, 2006.

Bonini, C. Mise En Évidence Du Rôle Des Interactions Fibre/Fibre et Fibre/Matrice Dans Des Nanocomposites à Renfort Cellulosique et Matrice Apolaire (Atactique et Isotactique). Tese De Doutorado, Joseph Fourier University, Grenoble, France, 2000.

Bonini, C.; Heux, L. **French Patent Fr 99.07493**. 2000

Borysiak, S.; Doczekalska, B. Research Into The Mercerization Process of Beechwood Using The Waxes Method. **Fibres Text East Eur**, 16: 101-103, 2008.

Cagnon, B.; Py, X. & Guillot, A. (2004). Carbonization Kinetics of Coconut Shell and Plum Stone.

Cao, X.; Chen, Y.; Chang, P.R.; Stumborg, M.; Huneault, M. A Green Composites Reinforced With Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, 109: 3804-3810, 2008.

Callister, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: Ltc, 2008.

Carvalho, Kelly C.C.; Mulinari, Daniella R.; Voorwald, Herman J.C.; Cioffi, Maria O.H. **Bioresources**, May 2010, Vol. 5, Issue 2, p. 1143. 2010.

Cavaillé, J.Y.; Dufresne, A. ; Paillet, M.; Azizi Samir, M.A.S.; Alloin, F. ; Sanchez, J.Y. **French Patent Fr2841255**.

Ciacco, Gt; Morgado, Dl.; Frollini, E.; Possidonio, S.; El Seoud, Oa. Some Aspects of Acetylation of Untreated and Mercerized Sisal Cellulose. **J Brazil Chem Soc.**, 21: 71-77, 2010.

Chazeau, L.; Cavaillé, J.Y.; Canova, G.; Dendievel, R.; Boutherein, B. Viscoelastic Properties Of Plasticized Pvc Reinforced With Cellulose Whiskers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 71(11) 1797-1808, 1999.

Cheary, R.W. Coelho, A., fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **J. Appl. Cryst.**, 25, 109-121, 1992.

Chun, K.S.; Husseinsyah, S. & Osman, H. Properties of Coconut Shell Powder-Filled Polylactic Acid Ecocomposites: Effect of Maleic Acid. **Polymer Engineering & Science**, 53(5), 1109-1116, 2013.

Corradini, E.; Rosa, M.D.F., Macedo, B.P.D.; Paladin, P.D. & Mattoso, L.H.C. Composição Química, Propriedades Mecânicas e Térmicas da Fibra de Frutos de Cultivares de Coco Verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, 31(3), 837-846, 2009.

Corradini, E.; Lotti, C.; De Medeiros, E.S.; Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S. e Mattoso, L.H.C. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

Coultate, T.P. Food: The Chemistry of its Components. London: Royal Society of Chemistry, p. 43-45, 2002.

De Oliveira Mori; Cláudia Lopes Selvati et al. Influência das Características Tecnológicas na Cor da Madeira de Eucaliptos. **Ciência Florestal**, vol. 14, n. 2, p. 123-132, 2004.

Da Roz, A.L.; Carvalho, A.J.F.; Gandini, A.; Curvelo, A.A.S. The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Compositions Obtained by Melt Processing. **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], vol. 63, p. 417-424, 2006.

Denardin, C.C.; Silva, L.P. Estrutura dos Grânulos de Amido e sua Relação com Propriedades Físico-Químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, 2008

Dinand E.; Vignon, M.; Chanzy, H.; Heux, L. Mercerization of Primary Wall Cellulose and its Implication for the Conversion of Cellulose I -> Cellulose II. **Cellulose**, 9: 7-18, 2002.

Dong, X.M.; Revol, J.F.; Gray, D.G. Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose. **Cellulose**, 5(1) 19-32, 1998.

Dong, X.M. et al. Effects of Ionic Strength on The Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. **Langmuir**, 12(8): P. 2076-2082, 1996.

Doolittle, A.K. The Technology of Solvents and Plasticizers, John Wiley, New York, 1954.



Dubief, D.; Samain, E.; Dufresne, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly(l-hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials. **Macromolecules**, 32(18): 5765-5771, 1999.

Dufresne, A. Interfacial Phenomena in Nanocomposites Based on Polysaccharide Nanocrystals. **Compos. Interfaces**, 10(4-5): 369-388, 2003.

Dufresne, A.; Kellerhals, M.B.; Witholt, B. Transcrystallization in Mcl-Phas/Cellulose Whiskers Composites. **Macromolecules**, 32(22) 7396-7401, 1999.

Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, 9: 57-65, 2008.

Ebeling, T.; Paillet, M.; Borsali, R.; Diat, O.; Dufresne, A.; Cavaille, J.Y.; Chanzy, H. Shear-Induced Orientation Phenomena in Suspensions of Cellulose Microcrystals, Revealed by Small Angle X-Ray Scattering. **Langmuir**, 15: 6123-6126, 1999.

Eliasson, A.C. Starch in Food – Structure, Function And Applications. New York: Boca Raton, Crc. 605p, 2004. faostat3.fao.org acessado em 2013.

Favier, F.; Chanzy, H.; Cavaillé, J.Y. Polymer Nanocomposites Reinforced By Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, 28(18): 6365-6367, 1995.

Filho, A.J.F.S.; Menezes, A.; Magalhaes, D.P.; Silva, M.A.P.; Carvalho, A.J.F. Preparação e Caracterização de Nanocristais de Celulose a Partir de Polpa de Eucalipto e Sisal. Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, 2009.

Forte, M.; Miranda, M. & Dupont, J. **Polim. Ciência e Tecnol.**, 6, p. 49, 1996.

Ganeswaran, U.; Jeyaruban, V. & Yogarajah, K. (2012). Improvement of Durability of Coir for its Application as Geo-Reinforcement-Iii. Department of Civil Engineering Faculty of Engineering University of Peradeniya Sri Lanka, 13.

Gardner, D.J.; Oporto, G.S.; Mills, R.; Samir, M.J. **Adhesion Sci Technol.**, 22. p. 545-567, 2008.

Gañán, P.; Cruz, J.; Garbizu, S.; Arbelaiz, A.; Mondragon, A. Stem and Bunch Banana Fibers From Cultivation Wastes: Effect of Treatments on Physico-Chemical Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 94, p. 1489-1495, 2004a.

Ghatak, Himadri Roy. Electrolysis of Black Liquor for Hydrogen Production: Some Initial Findings, **Int. J. Hydrogen Energy**, 2008.

Gomes, M.A. Propriedades Ópticas e Estruturais dos Nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puros e Dopados Com Eu<sup>3+</sup> E Nd<sup>3+</sup>. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. 2010.

Goussé, C.; Chanzy, H.; Exoffier, G.; Soubeyand, L.; Fleury, E. Stable Suspensions of Partially Silylated Cellulose Whiskers Dispersed in Organic Solvents. **Polymer.**, 43(9) 2645-2651, 2002.

Gouveia et al. Validação de Metodologia para a Caracterização Química Quim. **Nova**, vol. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

Grunert, M.; Winter, W.T. Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced With Cellulose Nanocrystals. **J. Polym. Environ.**, 10(1-2): 27-30, 2002.

Guerrini, L.; Paulin, F.; Bretas, R. & Bernardi, A. **Polim. Ciência e Tecnol.**, 14, p. 38, 2004.

Guimarães, J.L.; Wypych, F.; Saul, C.K.; Ramos, L.P.; Satyanarayana, K.G. Studies of The Processing and Characterization of Corn Starch and Its Composites With Banana and Sugarcane Fibers From Brazil. **Carbohydrate Polymers.**, vol. 80, p. 130-138, 2010.

Gwon Jg.; Lee Sy.; Doh Gh; Kim Jh. Characterization of Chemically Modified Wood Fibers Using Ftir Spectroscopy for Biocomposites. **J Appl Polym Sci.**, 116: 3212-3219, 2010.

Helbert, W.; Cavaillé, J-Y.; Dufresne, A.; Thermoplastic Nanocomposites Filled With Wheat Straw Cellulose Whiskers. Part 1: Processing and Mechanical Behavior. **Polym. Compos.**, 17(4): 604-611, 1996.

Hernandez, R.; Selke, S.; & Culter, J. Plastic Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations, Hanser Gardner, Munich, 2004. <http://Www.Doitpoms.Ac.Uk/Tlplib/Liquid Crystals/Order Disorder Position.Php> Acesso em 08/09/2011

Huang, H.; Zhang, L.; Liu, Z.; Sutherland, J.W. Multi-Criteria Decision Making and Uncertainty Analysis for Materials Selection in Environmentally Conscious Design. **Int J Adv Manuf Tech.**, 52: 421-432, 2011.

Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E. **Journal of Composite Materials**, 40, p. 1511-1575, 2006.

Ibrahim, M.N.; Mohamad, Azian, H. & Yusop, M.R. Mohd, 2006. <http://Www.Penerbit.Utm.My/Onlinejournal/44/F/Jtjun44f7.Pdf> (Accessed On 28 May 2011).

Ioelovich, M. Cellulose as a Nanostructured Polymer: A Short Review. **Biores.** 3(4): 1403-1418, 2008.

Ioelovich, M.; Gordeev, M. Crystallinity of Cellulose and its Accessibility During Deuteration. **Acta Polymer**, 45, p. 121-123, 1994.

Ioelovich, M.; Leykin, A.; Figovsky, O. Study Of Cellulose Paracrystallinity. **Bioresources**, 5(3): 1393-1407, 2010.

Ioelovich, M.; Larina, E. Parameters of Crystalline Structure and Their Influence on The Reactivity of Cellulose I. **Cellulose Chem. Technol.**, 33, 3-12, 1999.

Ioelovich, M.; Ivulonok, Z. Study of Structure-Strength Relationship for Cellulose Fibers and Films. **Wood Chemistry**, 4, p. 3-8, 1987.

Ioelovich, M.; Treimanis, A.; Klevinska, V.; Veveris, G. Changes of Cellulose Crystalline Structure During Its Isolation From Wood. **Wood Chemistry**, 5, 10-13, 1989.

Ioelovich, M.; Leykin, A. Structural Investigations of Various Cotton Fibers and Cotton Celluloses. **Bioresources**, 3(1): 170-178, 2008.

Karnani, R.; Krishnan, M. and Narayan, R. Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites. **Polym Eng Sci.**, 37: 476-483. Doi: 10.1002/Pen.11691, 1997.

Khan, G.A.; Alam, M.S. & Terano, M. Thermal Characterization Of Chemically Treated Coconut Husk Fibre. **Ijfr**, 37: 20-26, 2012.

Khondkar, D.; Tester, R.F.; Hudson, N.; Karkalas, J.; Morrow, J. Rheological Behavior of Uncross-Linked and Cross-Linked Gelatinized Waxy Maize Starch With Pectin Gels. **Food Hydrocolloids**, 21, p. 1296-1301, 2007.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U. & Wagenknecht, W. General Considerations On Structure And Reactivity Of Cellulose: Section 2.4–2.4.3. In: Comprehensive Cellulose Chemistry. **Wiley-Vch Verlag Gmbh.**, p. 130-165, 2004.

Kim. N.H et al. **Biomacromolecules**, 7: 274-280, 2006.

Kim, D.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S. High-Yield Carbonization of Cellulose by Sulfuric Acid Impregnation. **Cellulose**, vol. 8, n. 1, p. 29-33, 2001.

Langan, P.; Nishiyama, Y.; Chanzy, H. A Revised Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose II from a Neutron Fiber Diffraction Analysis. **J Am Chem Soc.**, 121: 9940-9946, 1999.

Leal, C.; Da Rocha, O.R.S.; Duarte, M.; Dantas, R. & Da Motta, M. Evaluation of The Adsorption Process of Remazol Black B Dye in Liquid Effluents by Green Coconut Mesocarp. **Afinidad**, 67(546), 2014.

Lesko, J. Design Industrial Materiais e Processos de Fabricação. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

Li, X.; Tabil, L.G.; Panigrahi, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymers and Environment**, vol. 15, p. 25-33, 2007.

Liu, L.; Liu, C.K.; Fishman, M.L.; Hicks, K.B. Composites Films From Pectin and Fish Skin or Soybean Flour Protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, 2349-2355, 2007.

Ljungberg, L.Y. Materials Selection and Design for Development of Sustainable Products. **Mater Des**, 28, p. 466-479, 2007.

Machado, B.A.S. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Flexíveis de Amido de Mandioca com Nanocelulose de Coco, 161p. Universidade Federal da Bahia Faculdade de Farmácia, 2011.

Malainine, et al. Structure and Morphology of Cladodes and Spines of *Opuntia Ficus-Indica*. **Cellulose Extraction and Characterization Carbohydrate Polymers**, 51, 77-83, 2003.

Mali, S.; Sakanaka, L.S.; Yamashita, F.; Grossmann, M.V.E. Water Sorption and Mechanical Properties of Cassava Starch Films and Their Relation to Plasticizing Effect. **Carbohydrate Polymers**, vol. 60, Issue 3, 25 May 2005, pages 283-289.

Mandal, A.; Chakrabarty, D. Isolation of Nanocellulose from Waste Sugarcane Bagasse (Scb) and its Characterization. **Carbohydrate Polymers**, 86, 1291-1299, 2011.

Mano, E.B.; Mendes, L.C. Introdução a Polímeros. 2a Ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

Marchessault, R.H.; Morehead, F.F.; Joan Koch, M. Hydrodynamics Properties of Neutral Suspensions of Cellulose Crystallites as Related to Size and Shape. **J Colloid Sci.**, 16, 327-344, 1961.

Mathew, A.P.; Dufresne, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Washington, vol. 3, p. 1101-1108, 2002.

Matos Ruiz, M.; Cavaillé, J-Y.; Dufresne, A.; Graillat, C. ; Gérard J-F. New Waterborne Epoxy Coatings Based On Cellulose Nanofillers. **Macromol. Symp.**, 169, 211-222, 2001.

Miles, D.C.; Briston, J.H.; Tecnologia de Polímeros, 1. Ed, Editora Polígono S.A.: São Paulo, 1975.

Mohanty, A.K.; Misra, M. and Hinrichen, G. (2000), Biofibres, Biodegradable Polymers And Biocomposites: an Overview. **Macromol. Mater. Eng.**, 276-277: 1–24. Doi: 10.1002/(Sici)1439-2054(20000301)276:1<1::Aid-Mame1>3.0.Co;2-W.

MOON, R.J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, 40, 3941-3994, 2001.

Moreira, F.K.V. Desenvolvimento de Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis a Partir de Pectina, Amido e Nanofibras de Celulose. Tese de Doutorado, UFSX, 2010.

Nascimento, D.M. Do; Norões, A.K.M.; Souza, N.F.; Alexandre, L.C.; Morais, J. P.S.; Mazzetto, S.E.; Rosa, M. De F Thermal and Structural Characteristics of

Waste Derived Biomass for Potential Application in Nanomaterials. In: International Symposium on Natural Polymers and Composites, 7, 2010, Gramado; Proceedings; São Carlos: Associação Brasileira De Polímeros, 2010;

Nikitin, V.M., Lignins. 1961, Leningrad: Goslesbumizdat.

Njeugna, E.; Ndapeu, D.; Bistac, S.; Drean, J.Y.; Foba, J.N. & Fogue, M. Contribution to The Characterization of The Coconut Shells (Coco Nucifera) of Cameroon. **International Journal of Mechanics Structural**, 4(1), 1-23, 2013.

Noshiki, Y.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S.; Magoshi, J. Mechanical Properties of Silk Fibroin Microcrystalline Cellulose Composite Films. **J. Appl. Polym. Sci.**, 86(13) 3425-3429, 2002.

Nunes, M.U.C. Produção de Mudanças de Hortaliças com o Uso da Plasticultura e Do Pó da Casca de Coco. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2000, 29p. (Comunicado Técnico, 13)

Okita, Y.; Saito T.; Isogai; A. Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by Tempo-Mediated Oxidation. **Biomacromolecules**, 11: 1696-1700, 2010.

Oliveira. P.F.; Marques, M.F.V. Comparison Between Coconut and Curaua Fibers Chemically Treated For Compatibility With Pp Matrixes Journal of Reinforced Plastics and Composites 0731684413516392, First Published on December 18, 2013.

Orts, W.J.; Shey, J.; Imam, S.H.; Glenn, G.M.; Guttman, M.E.; Revol, J.F. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 13, No. 4, October 2005.

Oksman, K.; Kvien, I. Manufacturing Process Os Cellulose Whiskers. **Polylactic Acid Nanocompósitos**. mn. 66: 2776-2784, 2006.

Peng, L.; Zhongdong, L.; Kennedy, J.F. The Study Of Starch Nano-Unit Chains In The Gelatinization Process. **Carbohydrate Polymers**, [Birmingham], vol. 68, p. 360-366, 2007.

Perez et al. Production of Cellulose Micro- and Nano-Fibres: State of The art., Institut Technologique Fcba, Grenoble, France, 2005

Revol, J.F.; Godbout, L.; Gray, D. Solid Films of Cellulose With Chiral Nematic Order and Optically Variable Properties. Ppr 1331 Report, 1998.

Rocha, O.R.S.D.; Nascimento, G.E.D.; Campos, N.F.; Silva, V.L.D. & Duarte, M.M.M.B. Evaluation of Adsorption Process Using Green Coconut Mesocarp for Removal of Reactive Gray Bf-2r Dye. **Química Nova**, 35(7), 1369-1374, 2012.

Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Imam, S.H.; Mattoso, L.H.C. Compósitos Biodegradáveis Reforçados com Fibras de Coco Imaturo. V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2009.

Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Imam, S.H.; Mattoso, L.H.C.; Nascimento D.M. Nanocelulose de Fibras de Coco Imaturo para Aplicação em Nanocompósitos, V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2009.

Rosa et al. Cellulose Nano Whiskers From Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. **Carbohydrate Polymers**, 8, 83-92, 2010.

Rout, Tanmaya Kumar. Pyrolysis of Coconut Shell. 2013. Tese de Doutorado.

Rösch, J. & Wünsch, J. **Plástico Ind.**, 25, p. 70, 2000.

Sarkanen, K.V. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. University of Washington: Seattle, Washington, 1987.

Satyanarayana, K.G.; Arizaga, G.G.C; Wypych, F. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers - an Overview. **Progress in Polymer Science**, vol. 34, p. 982-1021, 2009.

Segal, L.; Creely, J.; Martin Jr., A.E.; Conrad, C.M. An Empirical Method for Estimating The Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using The X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, vol. 29, p. 786-794, 1959.

Shimazu, A.A.; Mali, S.; Grossmann, M.V.E. Efeitos Plastificante e Antiplastificante do Glicerol e do Sorbitol em Filmes Biodegradáveis de Amido de Mandioca. Semina, Londrina, vol. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

Siqueira, G.; Bras, J. & 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. **Biomacromol.**, 10, p. 425 (2009). [Http://Dx.Doi.Org/10.1021/Bm801193d](http://Dx.Doi.Org/10.1021/Bm801193d).

Siqueira, G.; Abdillahi, H.; Bras, J.; Dufresne, A. High Reinforcing Capability Cellulose Nanocrystals Extracted From Syngonanthus Nitens (Capim Dourado). **Cellulose**, vol. 17, number 2, p. 289-298, 2010.

Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Luffa Cylindrica as a Lignocellulosic Source of Fiber, Microfibrillated Cellulose, and Cellulose Nanocrystals. **Bioresources**, vol. 5; Issue: 2: 727-740, 2010.

Siqueira, G.; Abdillahi, H.; Bras, J.; Dufresne, A. High Reinforcing Capability Cellulose Nanocrystals Extracted From Syngonanthus Nitens. **Cellulose**, vol. 17, p. 289-298, 2009.

Silva, D.J. et al. Isolamento de Nanocristais a partir de Pasta Celulósica Kraft Branqueada de Eucalipto, 2011.

Singh, N. et al. Morphological, Thermal And Rheological Properties of Starches From Different Botanical Sources. **Food Chemistry**, vol. 81, n. 219-231, 2003.

Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. New York. John Willey & Sons. 3rd Ed. 366, 2004.

Sorrentino, A.; Gorrasi, G.; Vittoria, V. Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications. **Trends Food. Sci Technol.**, 18: 84-95, 2007.

Soykeabkaew, N. et al. Reinforcing Potential Of Micro- and Nano-Sized Fibers in The Starch-Based Biocomposites. **Compos Sci Technol.**, 2012.

Souza Lima, M.M.; Borsali, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Commun.**, 25: 771-787, 2004.

Spinacé, M.A.S.; Lambert, C.S.; Fermoselli, K.K.G.; De Paoli, M.A. Characterization of Lignocellulosic Curaua Fibres. **Carbohydrate Polymers**, vol. 77, p. 47-53, 2009.

Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Maret, G. Orientation of Cellulose Microcrystals by Strong Magnetic Fields. **Macromolecules**, 25(16) 4232-4234, 1992.

Suassuna, A. Iniciação À Estética. 6. Ed. Recife: Universitária -Ufpe, 2004. 396p.

Sturcová, G.R.; Davies, S.J. Eichhorn. **Biomacromolecules**, 6, 1055, 2005.

Takagi, H.; Asano, A. Fabrication and Characterization of Cellulosic Nanofiber Reinforced Composites. **16th International Conference on Composite Materials**, 2007.

Takagi, H.; Asano, A. Effects of Processing Conditions on Flexural Properties of Cellulose Nanofiber Reinforced Green Composites. **Composites A**, 39, p. 685-689, 2008.

Teixeira, E.M.; Pasquini, D.; Curvelo, A.A.S.; Corradini, E.; Belgacem, Mohamed, N.; Dufresne, A. Cassava Bagasse Cellulose Nanofibrils Reinforced Thermoplastic Cassava Starch. **Carbohydrate Polymers**, vol. 78, n. 3, p. 422-431, 2009.

Teodoro, K.B.R.; Teixeira, E.M.; Corrêa, A.C.; Campos, A.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C., Whiskers de Fibras de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, vol. 21, n 4, p. 280-285, 2011.

Tharanathan, R.N. Food-Derived Carbohydrates – Structural Complexity and Functional Diversity. **Critical Reviews in Biotechnology**, vol. 22, p. 65-84, 2002.

Tharanathan, R.N. Biodegradable Films and Composite Coating: Past, Present and Future. **Trend in Food Science and Technology**, 14, 71-78, 2003.

Tomczak, F.; Sydenstricker, T.H.D.; Satyanarayana, K.G. Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part Ii: Morphology and Properties of Brazilian Coconut Fibers. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, vol. 38, n. 7, p. 1710-1721, 2007.

Troedec, M.L.; Sedan, D.; Peyratout, C.; Bonnet, J. P.; Simith, A.; Guinebretirre, R.; Gloaguen, V.; Krausz, P. Influence of Various Chemical Treatments on The Composition and Structure of Hemp Fibres. **Composites**, vol. 39, p. 514-522, 2008.

Valdes, S.; Villarreal, F.; Quintanilla, M.; Flores, I. & Valle, L. Polym. **Eng. Sci.**, 38, p. 40, 1998.

Vázquez-Torres, H.; Canché-Escamilla, G.; Cruz-Ramos, C.A. 1992a. Coconut Husk Lignin I. Extraction And Characterization. **J. Appl. Polym. Sci.**, 45, 633-644.

Vázquez, A. Thermal Degradation of Cellulose Derivatives/Starch Blends And Sisal Fibre Biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 84, n. 1, p. 13-21, 2004.

Wang, B.; Sain, M. Isolation of Nanofibers From Soybean Source and Their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers. **Composites Science and Technology**, vol. 67, Issues 11-12, September 2007, Pages 2521-2527.

Wan, E.; Galembeck, E.; Galembeck, F. Polímeros Sintéticos, 2001. <<http://Www.Ceset.Unicamp.Br/~Mariaacm/St114/Polimeros.Pdf>> Acesso Em 14/1/2012.

Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Dong, H.L. & Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose And Lignin Pyrolysis. **Fuel**, 86, 1781-1788, 2007.

Yang, J.; Yu, J.; Ma, X. Study on The Properties of Ethylenebisformamide and Sorbitol Plasticized Corn Starch (Esptps). **Carbohydrate Polymers**, vol. 66, n. 1, 110-116, 2006.

Y. Yue, et al. Comparative Properties Of Cellulose Nano-Crystals From Native And Mercerized Cotton Fibers. **Cellulose**, vol. 19, 2012, Pp. 1173-1187. <Http://Dx.Doi.Org/10.1021/Ma0505676>.

Zhen, W. Study on Nanocellulose / Starch Composites. **Advanced Materials Research**, vol. 187, p. 544-547. 2011.



Apêndice A

Neste apêndice estão apresentados os termogramas usados para obtenção dos dados das tabelas 4.18 e 4.20.

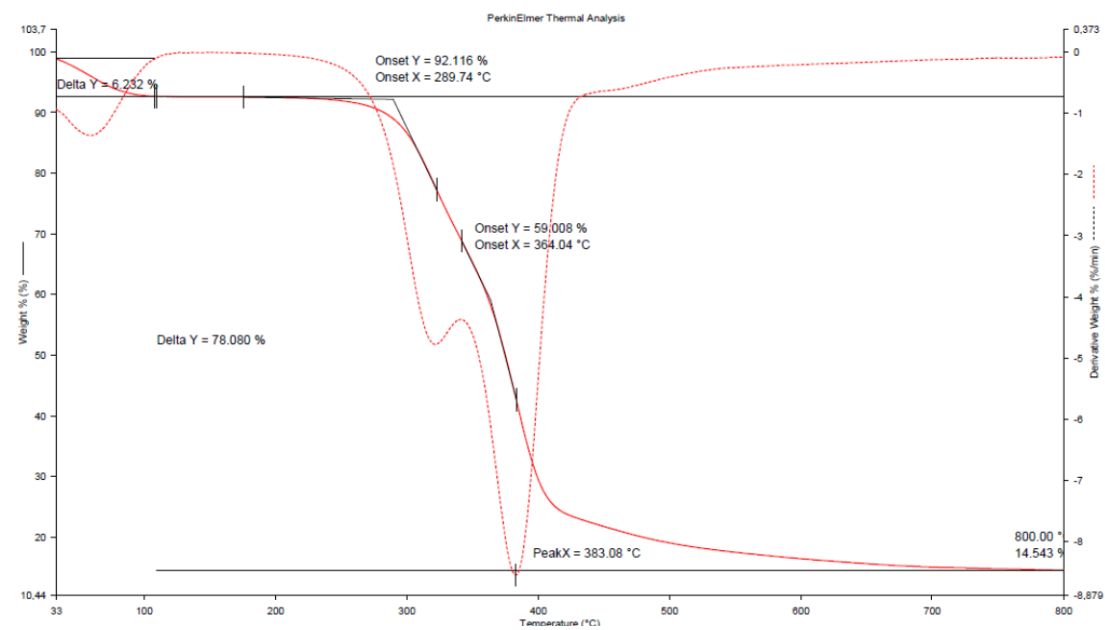


Figura A.1 – Termograma da fibra.

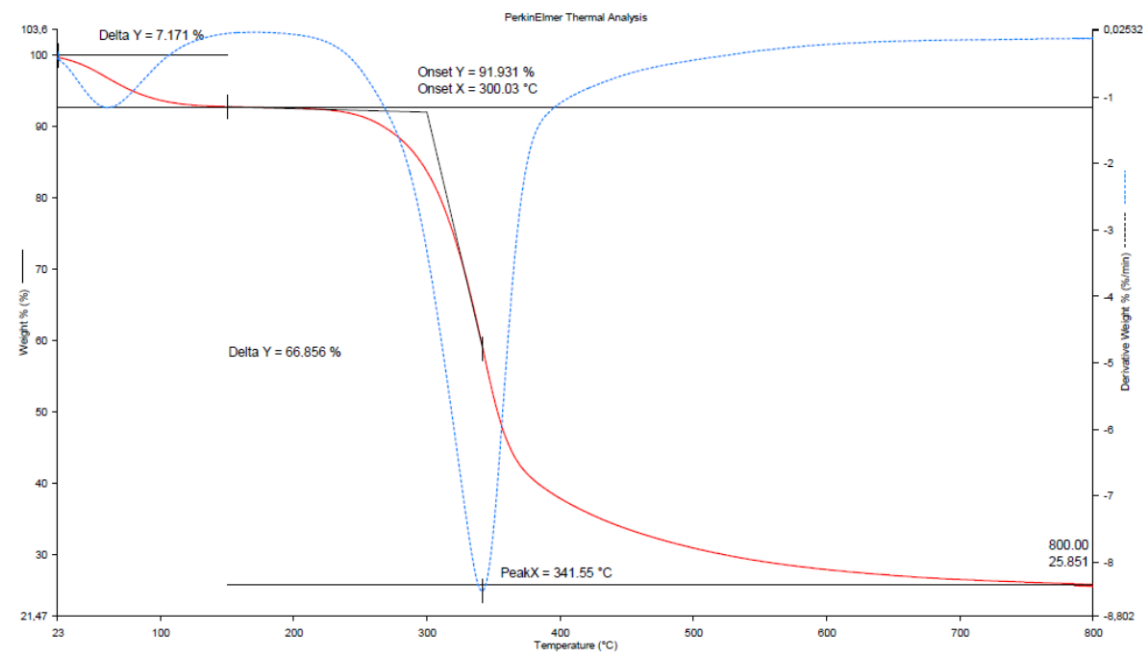


Figura A.2 – Termograma da fibra tratada com NaOH 5%.

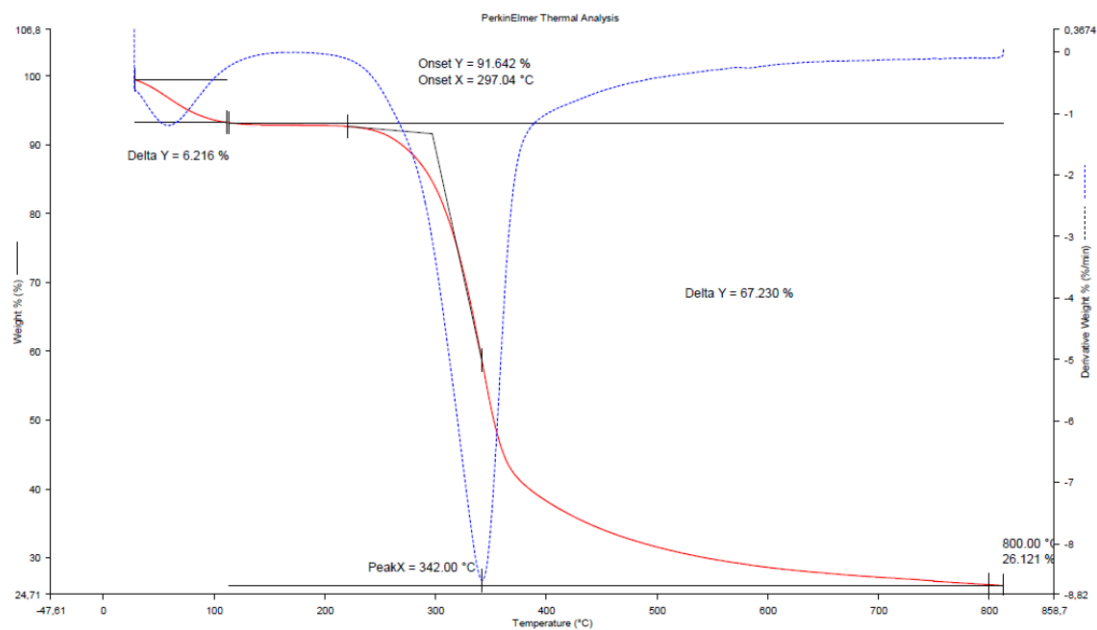


Figura A.3 – Termograma da fibra tratada duas vezes com NaOH.

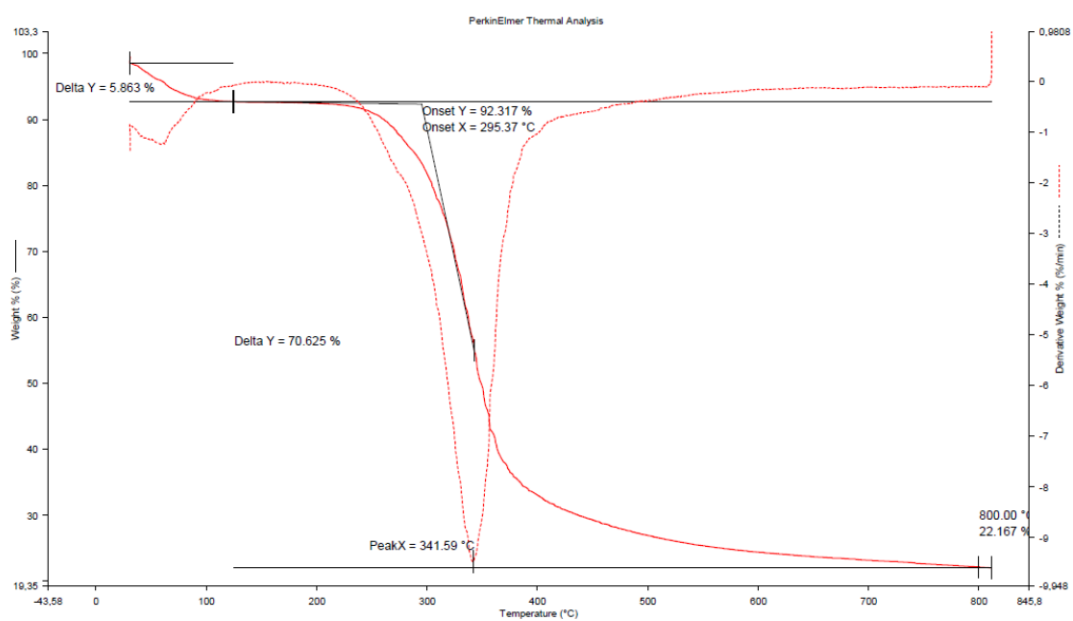


Figura A.4 – Termograma da fibra tratada duas vezes com NaOH e branqueada.

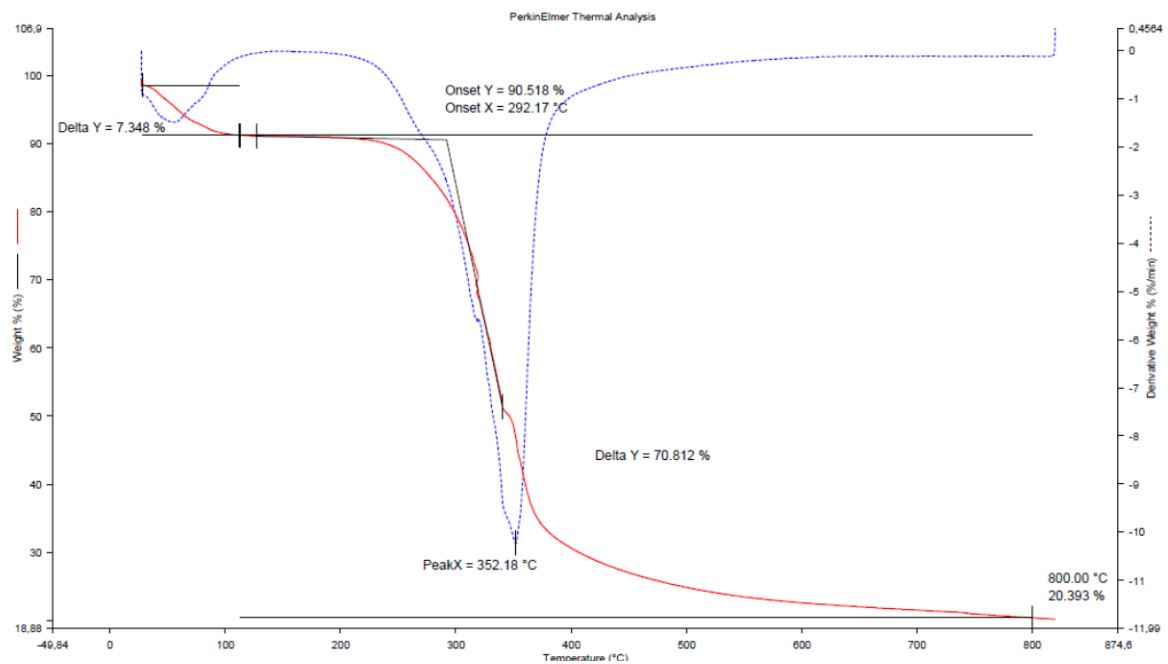


Figura A.5 – Termograma da fibra tratada duas vezes com NaOH e branqueada duas vezes.

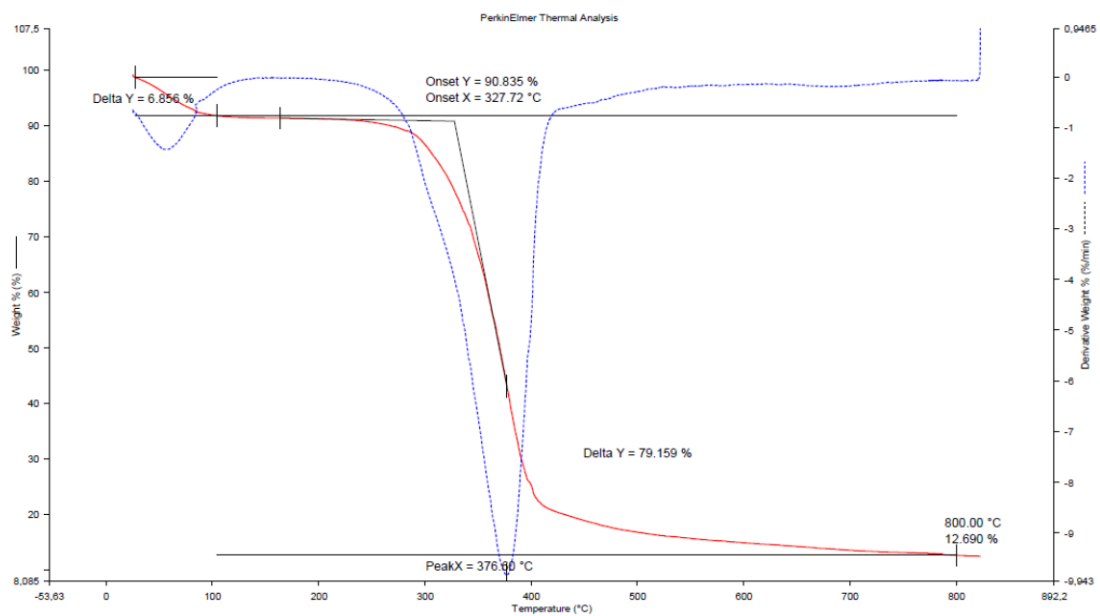


Figura A.6 – Termograma da fibra tratada duas vezes com NaOH e branqueada duas vezes e hidrolisada – amostra hidrólise 2.

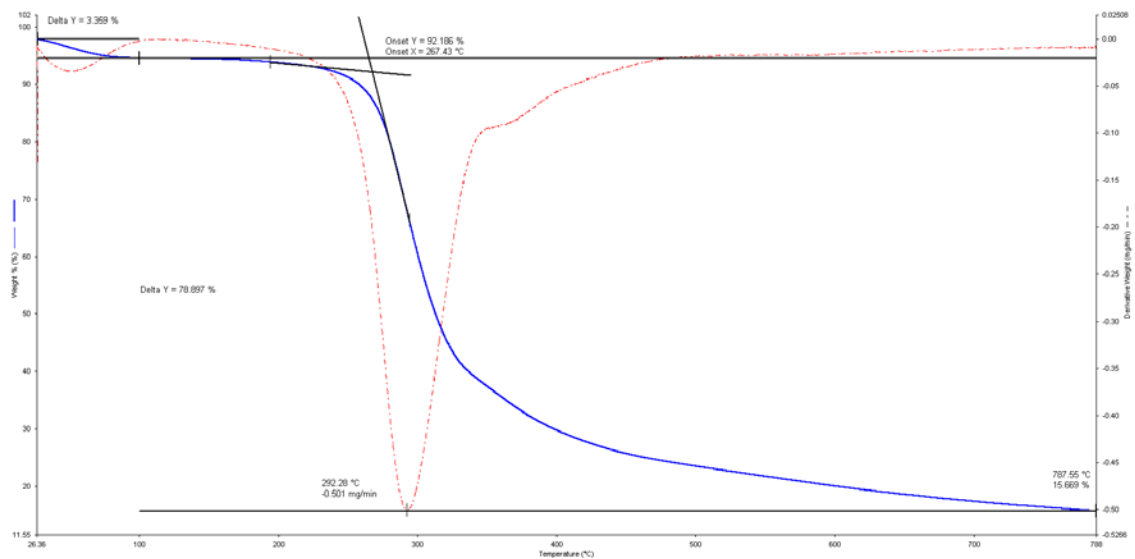


Figura A.7 – Amostra final da metodologia 2 - Hidrólise 4.

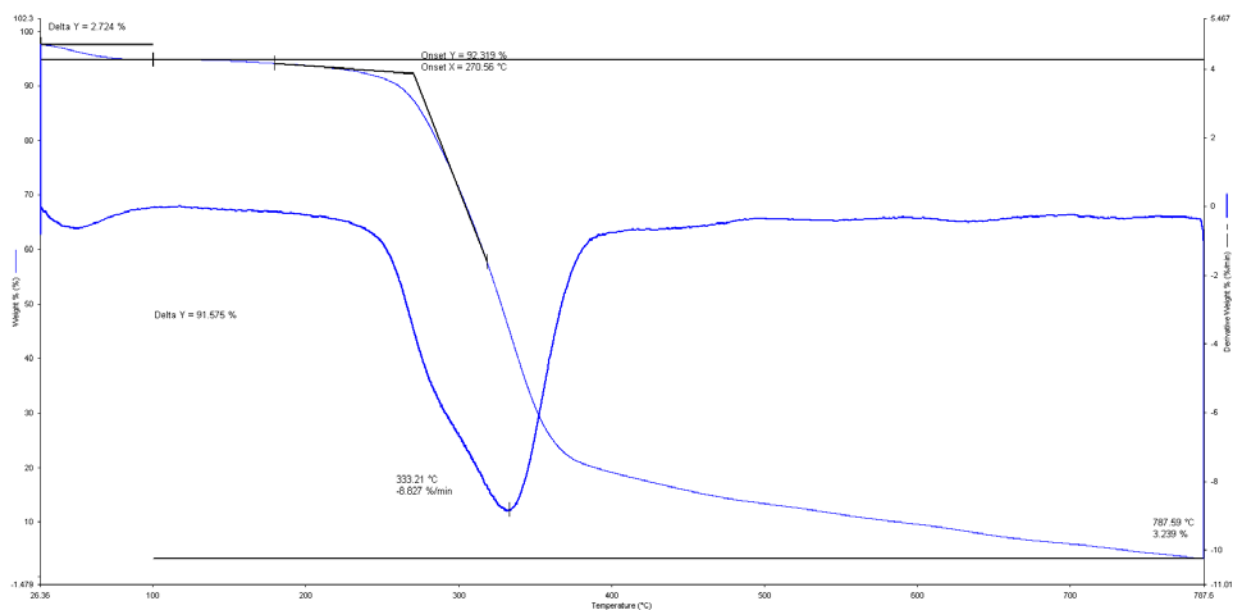


Figura A.8 – Amostra final da metodologia 2 - hidrólise 5.

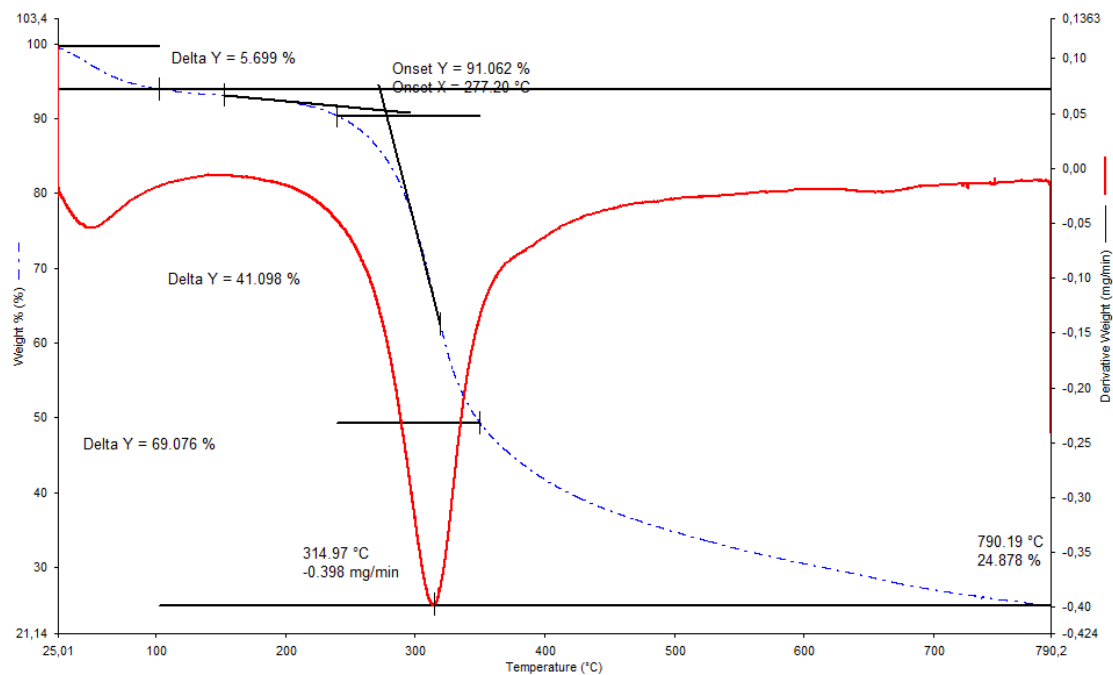


Figura A.8 – Amostra final da metodologia 2 - Hidrólise 6.

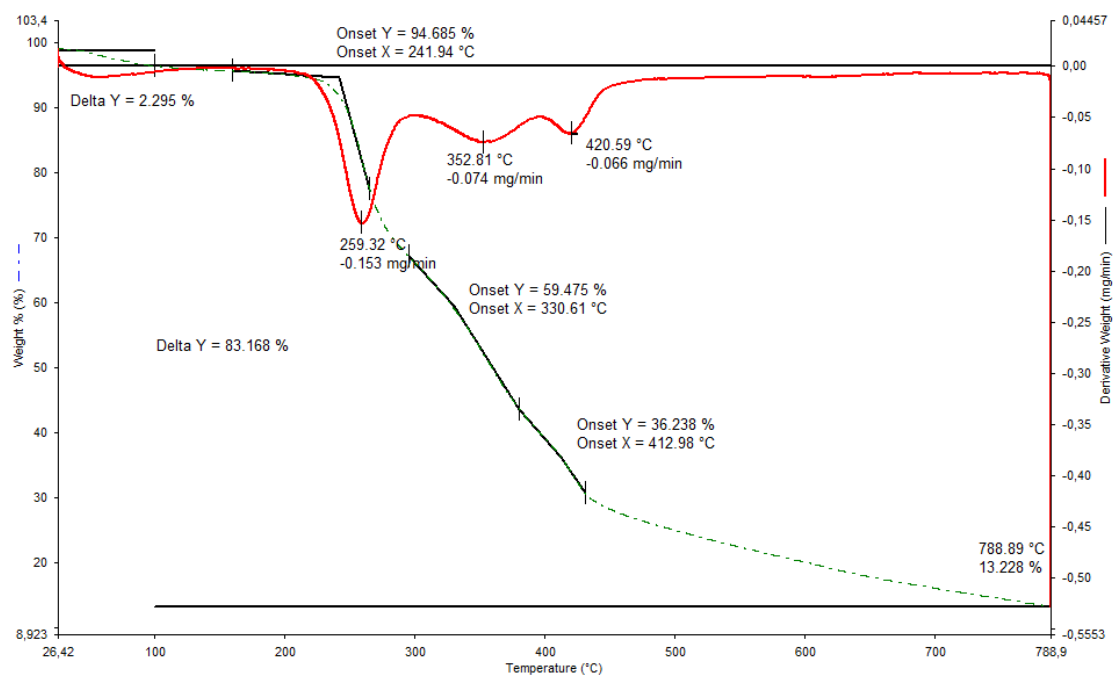


Figura A.9 – Amostra final da metodologia 3 - Hidrólise 7.

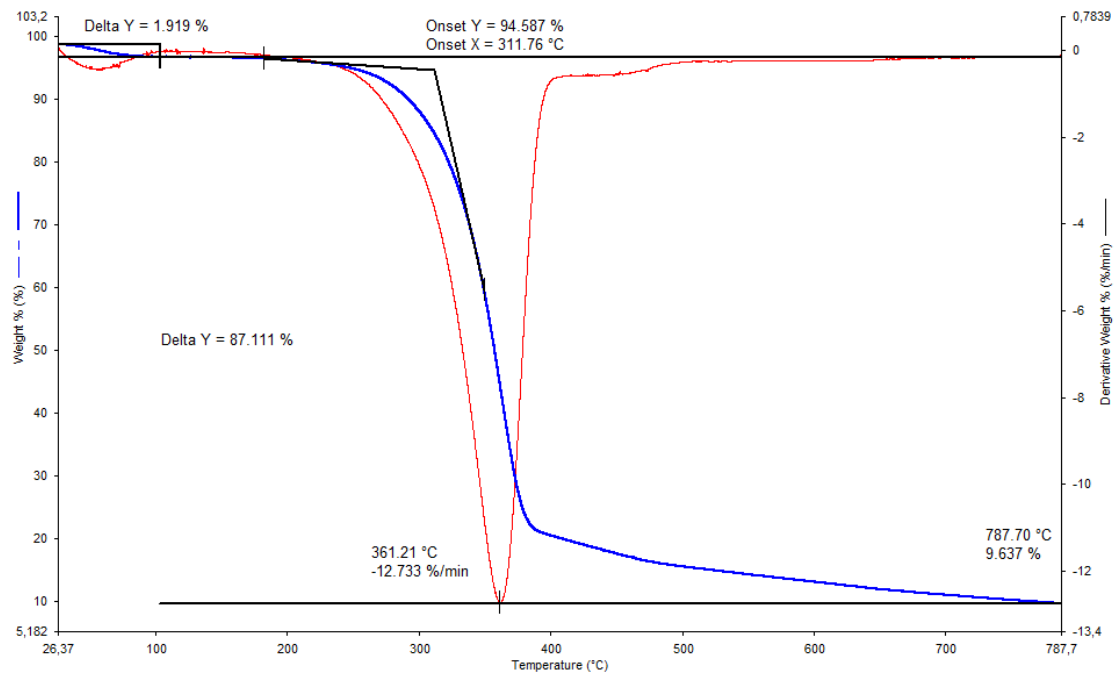


Figura A.10 – Amostra final da metodologia 3 - Hidrólise 8.

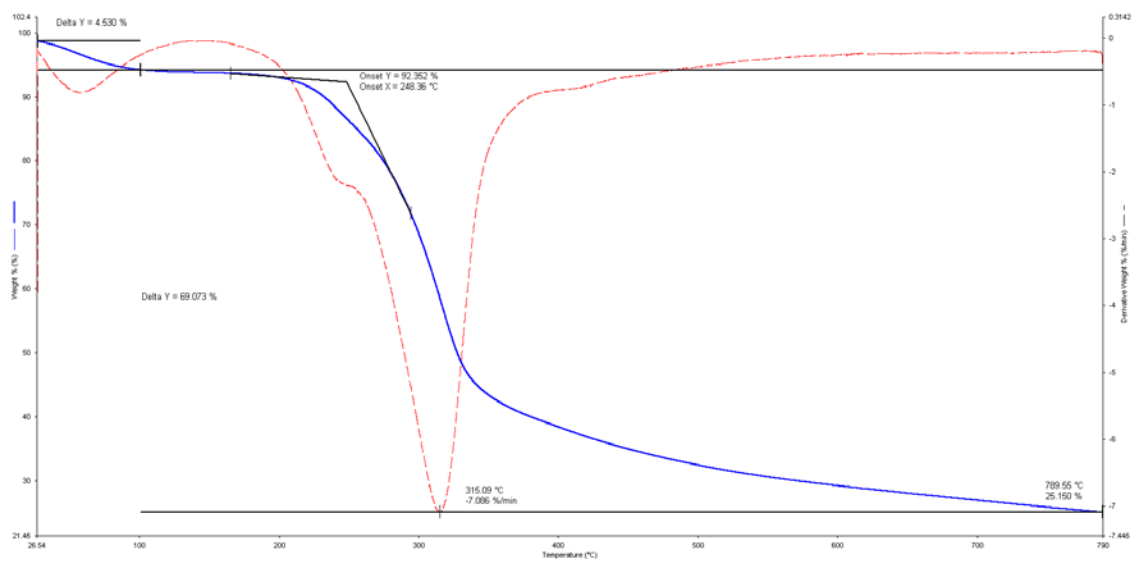


Figura A.11 – Amostra final da metodologia 3 - Hidrólise 9.

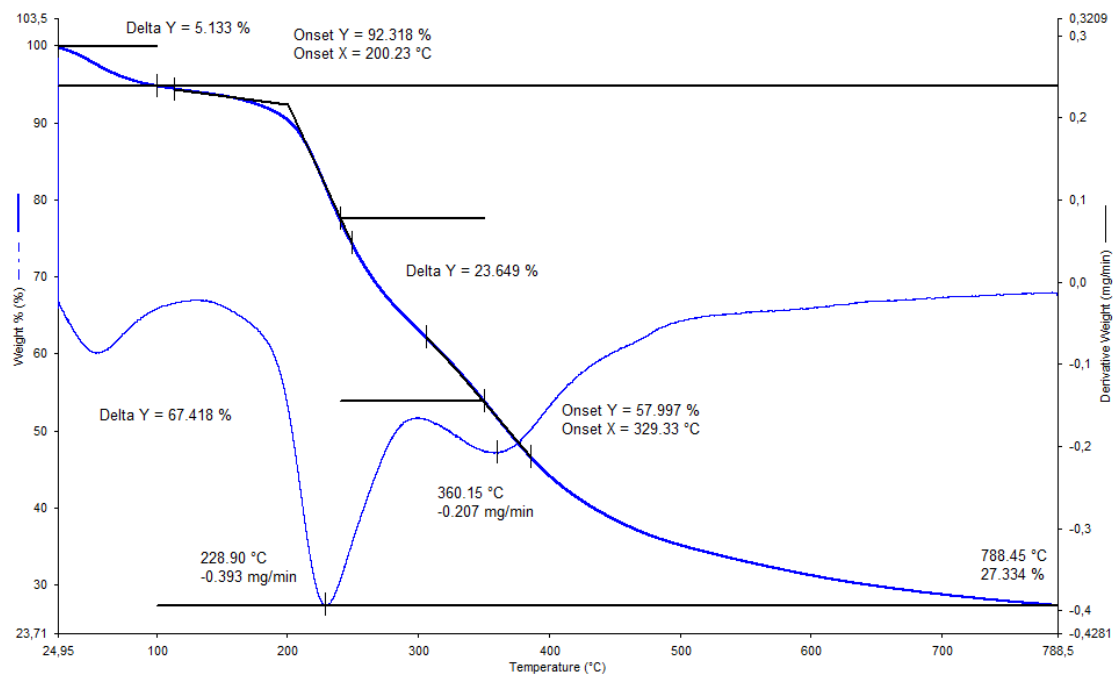


Figura A.11 – Amostra final da metodologia 4 - Hidrólise10.

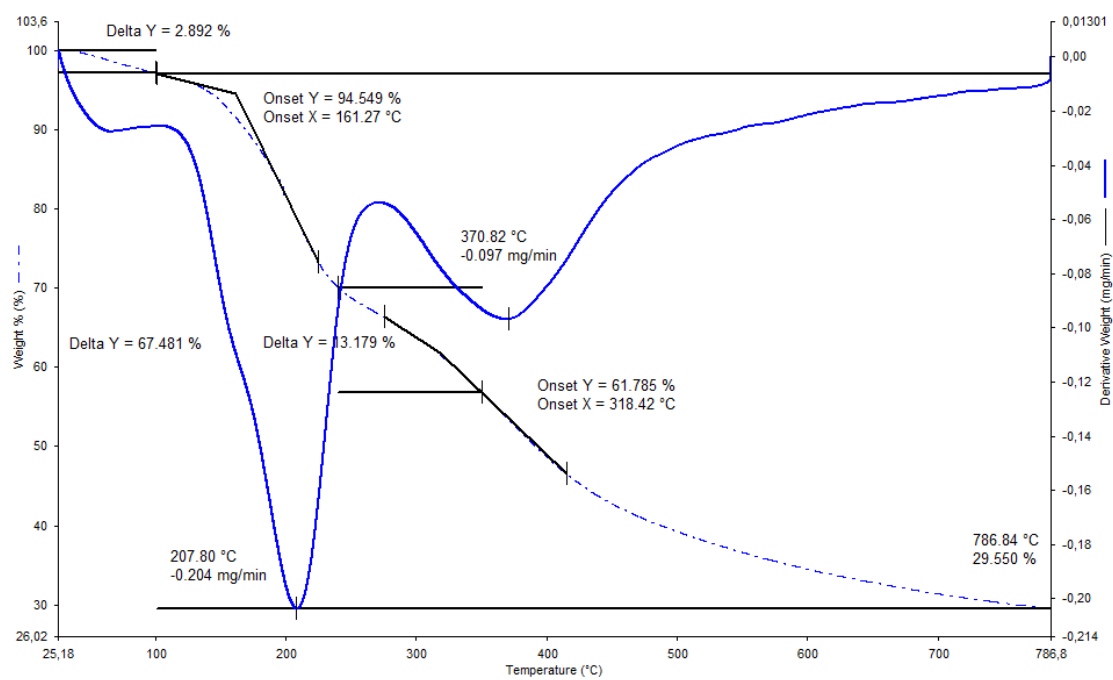


Figura A.12 – Amostra final da metodologia 4 - Hidrólise11.

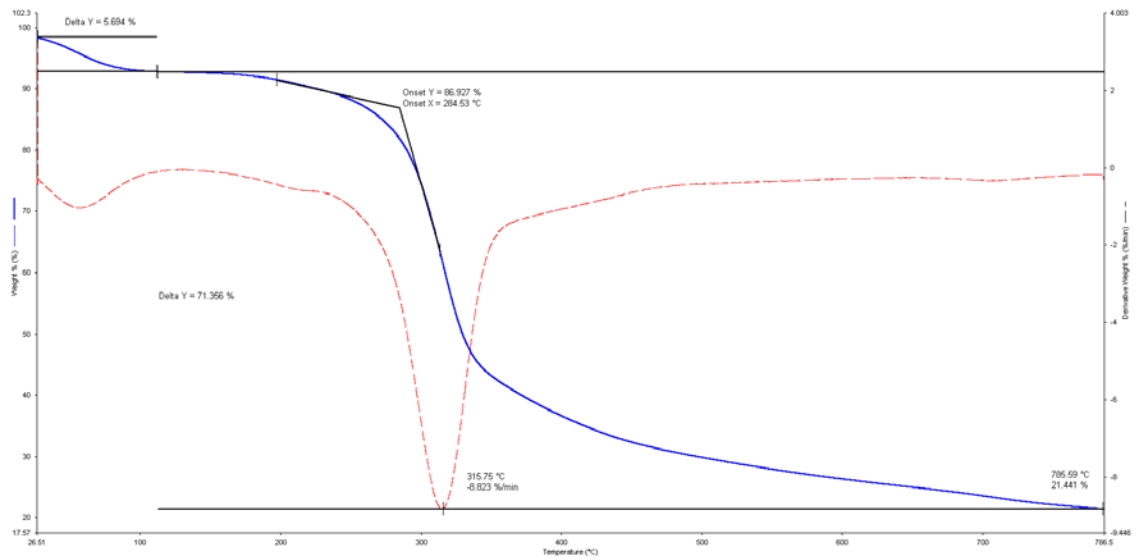


Figura A.13 – Amostra final da metodologia 4 - Hidrólise 12.



Apêndice B

Neste apêndice estão apresentados os resultados obtidos pelo DSC. Os dados obtidos estão descritos na tabela 4.20.

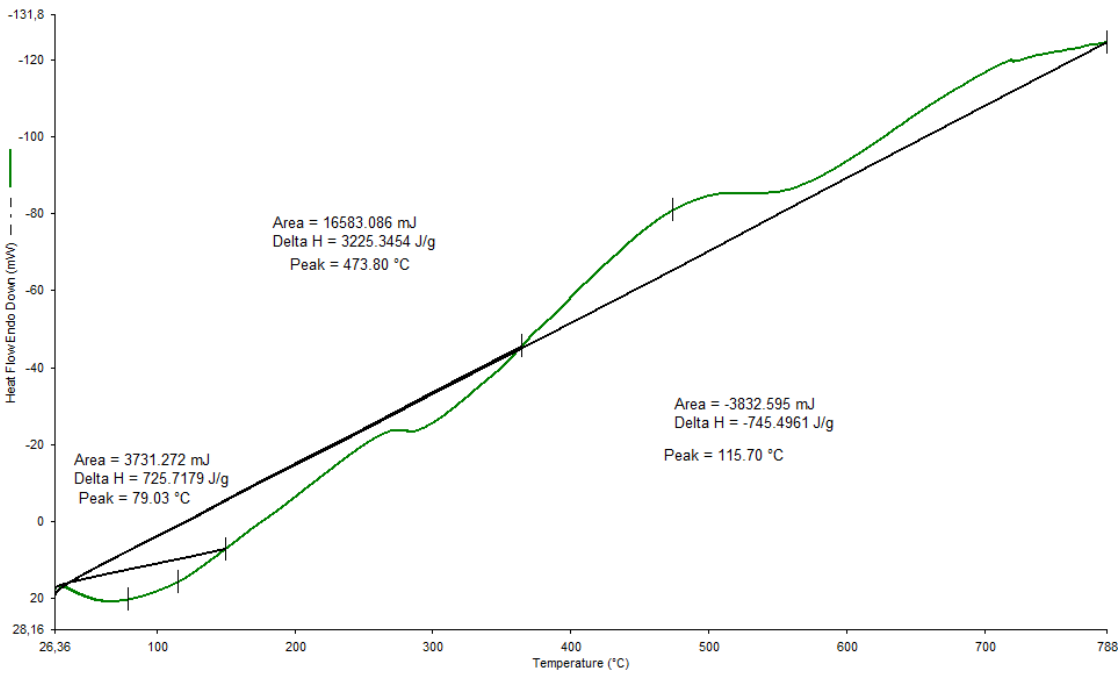


Figura B.1 – Amostra final da metodologia 2 - Hidrólise 4.

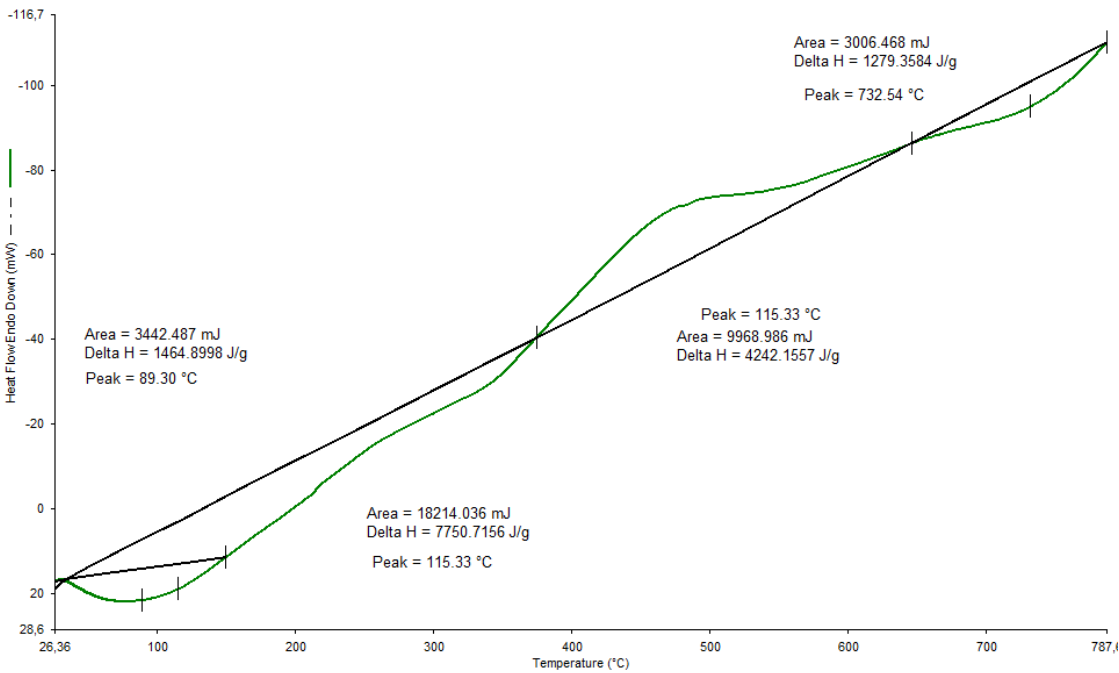


Figura B.2 – Amostra final da metodologia 2 - Hidrólise 5.

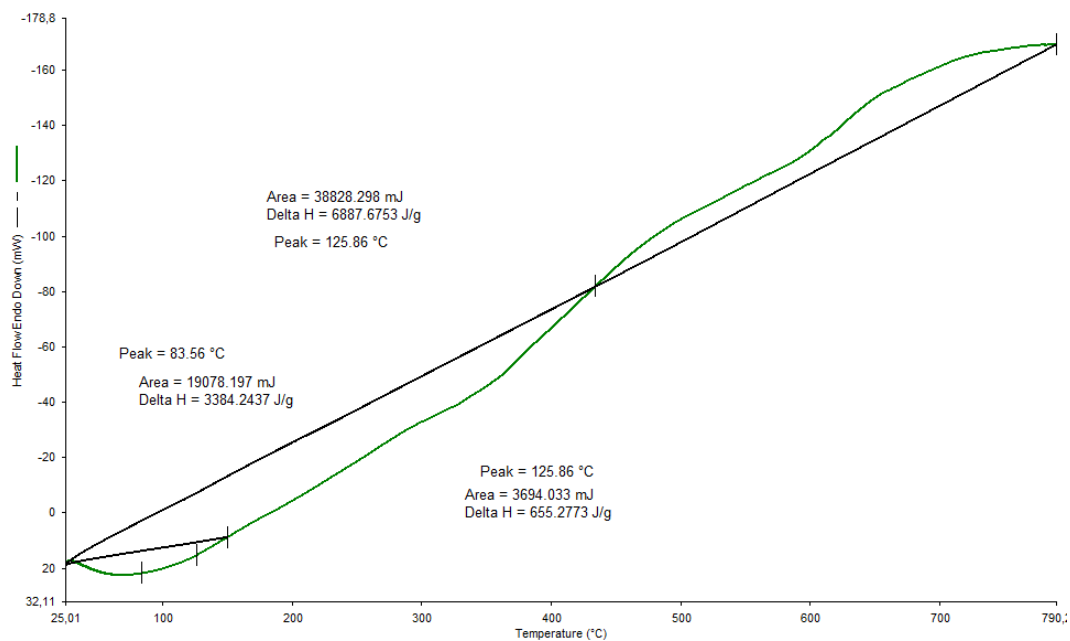


Figura B.3 – Amostra final da metodologia 2 - Hidrólise 6.

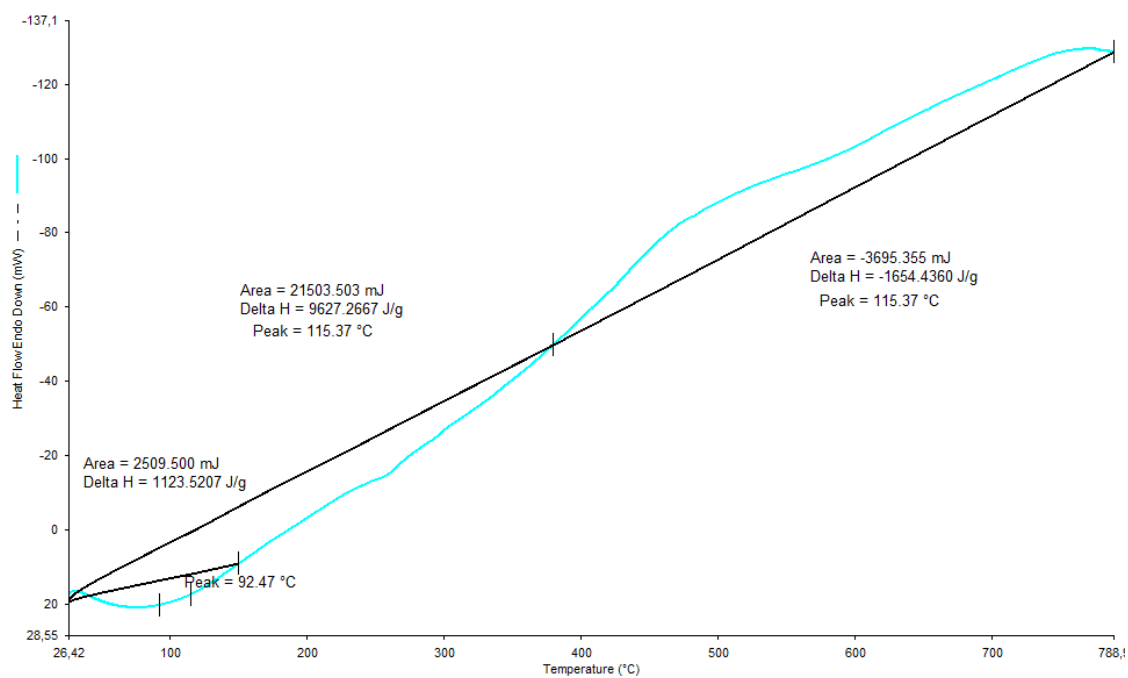


Figura B.4 – Amostra final da metodologia 3 - Hidrólise 7.

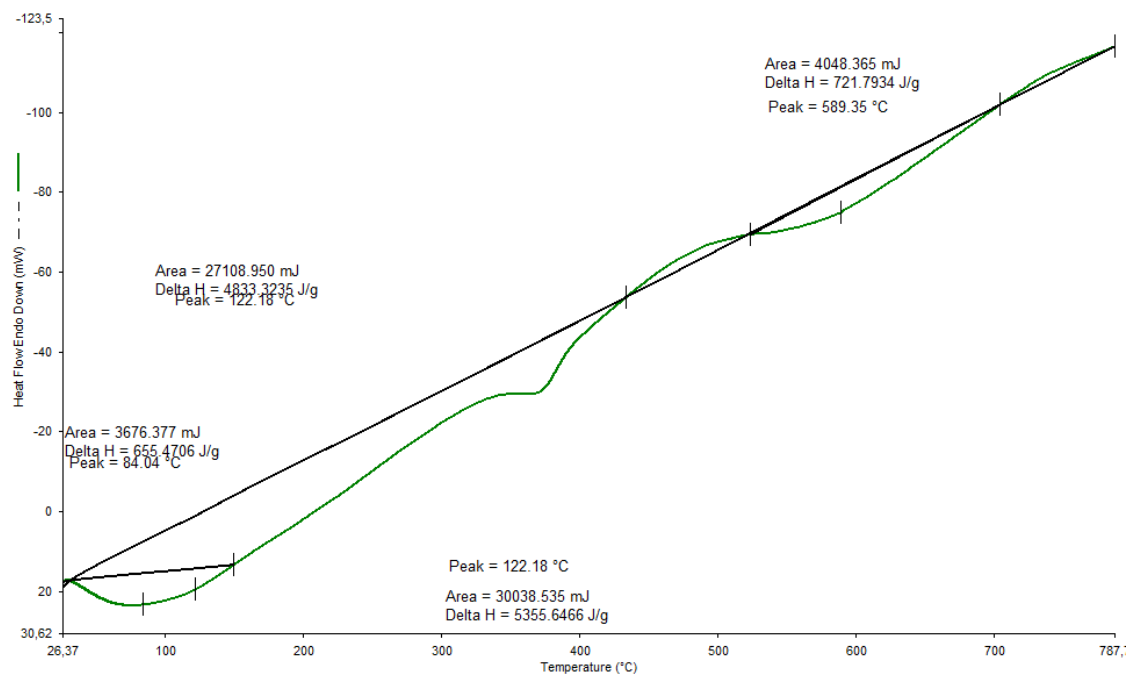


Figura B.5 – Amostra final da metodologia 3 - Hidrólise 8.

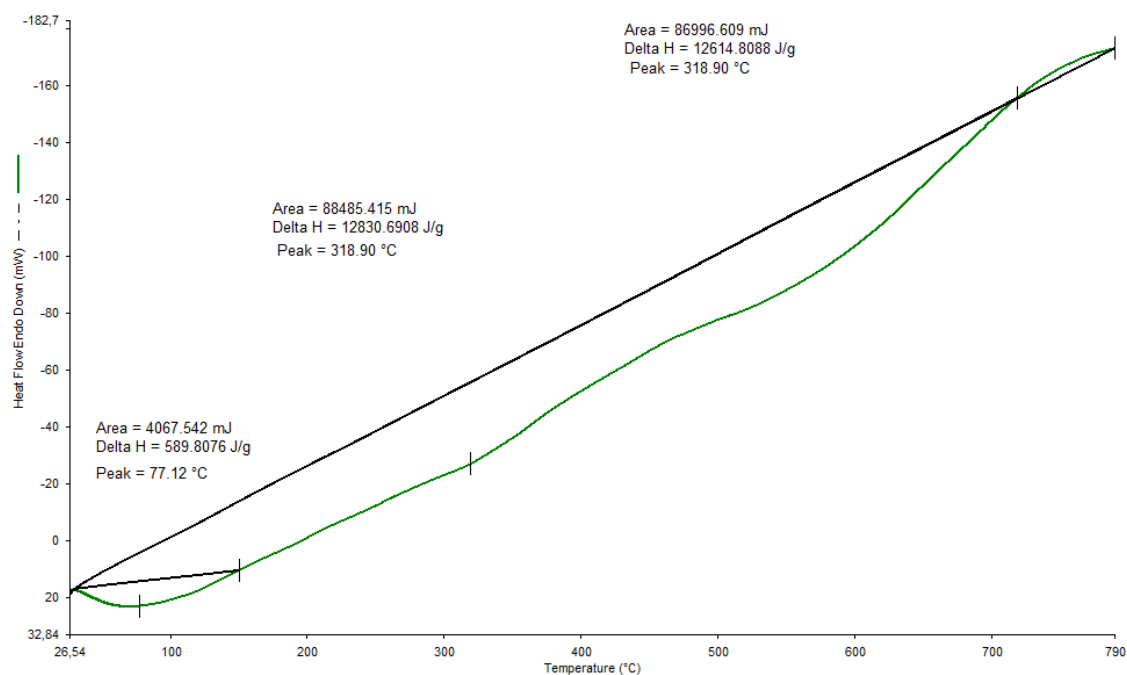


Figura B.6 – Amostra final da metodologia 3 - Hidrólise 9.

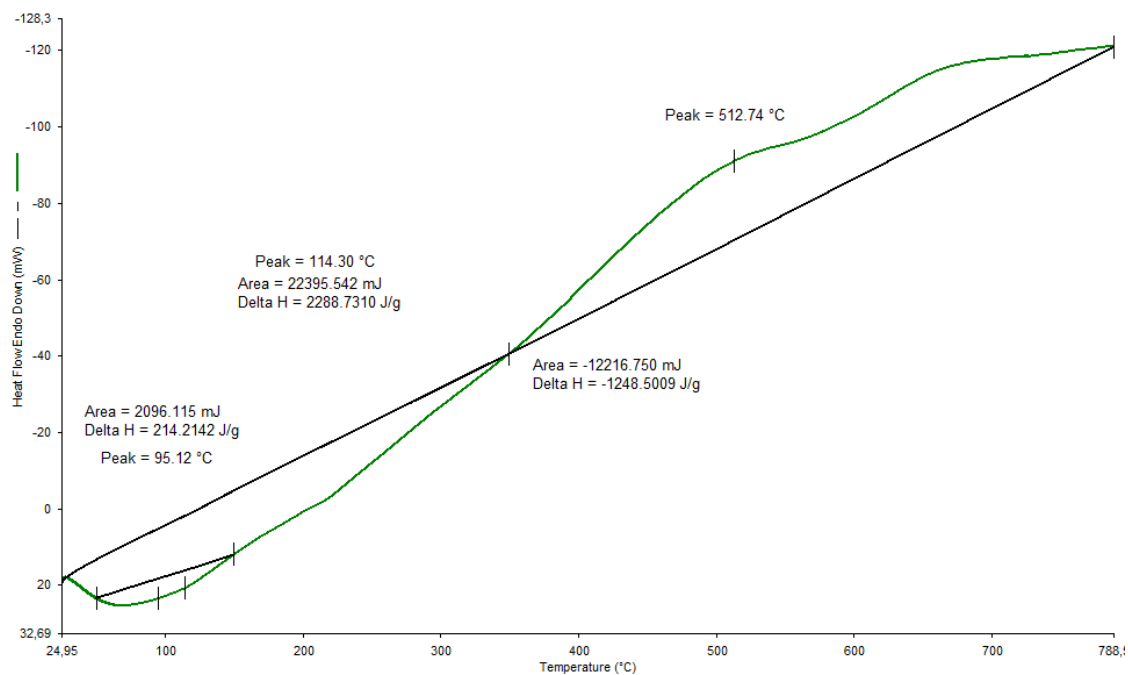


Figura B.7 – Amostra final da metodologia 4 - Hidrólise 10.

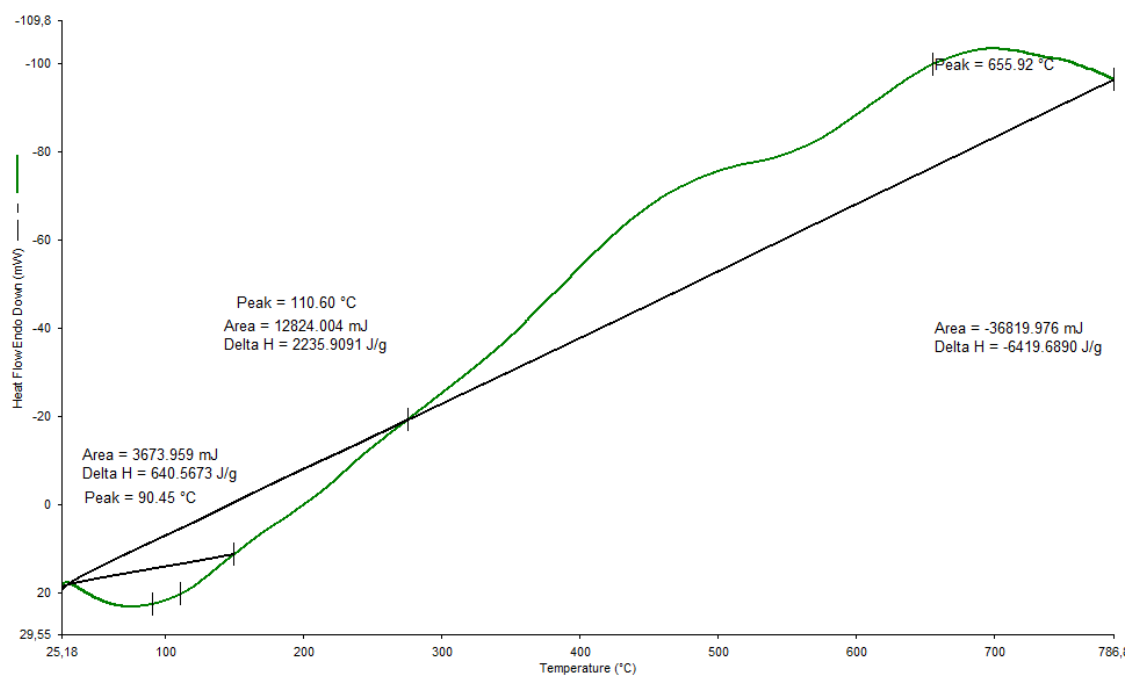


Figura B.8 – Amostra final da metodologia 4 - Hidrólise 11.

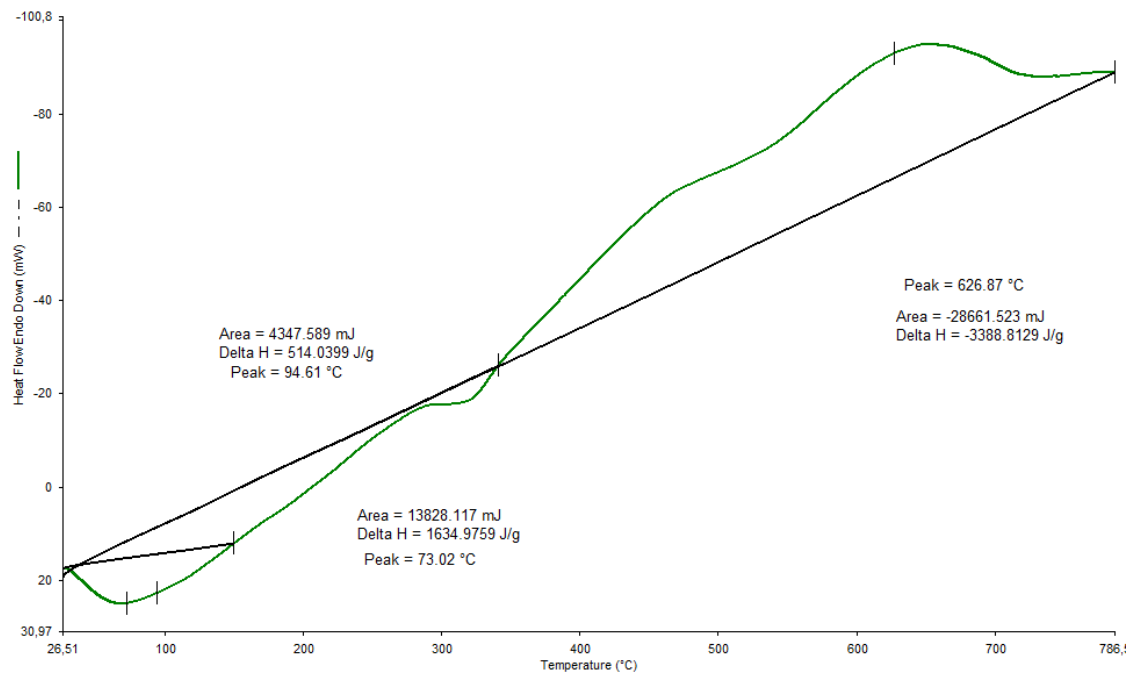


Figura B.9 – Amostra final da metodologia 4 - Hidrólise 12.