

Samir Leite Mathias

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE PROVENIENTES DE FIBRAS
AMAZÔNICAS COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS.**

Sorocaba

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Samir Leite Mathias

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE PROVENIENTES DE FIBRAS
AMAZÔNICAS COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS.**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Júnior de Menezes.

Coorientação: Prof.^a Dr.^a Alessandra de Almeida Lucas.

Sorocaba

2021

Mathias, Samir Leite

Nanocristais de celulose provenientes de fibras amazônicas com potencial aplicação na produção de nanocompósitos / Samir Leite Mathias -- 2021.
60f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Aparecido Júnior de Menezes

Banca Examinadora: Kelly Cristina Tonello, Robson Valentim Pereira, Aparecido Junior de Menezes

Bibliografia

1. Celulose. 2. Fibras amazônicas. 3. Nanocristais. I. Mathias, Samir Leite. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Samir Leite Mathias, realizada em 19/11/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

Profa. Dra. Kelly Cristina Tonello (UFSCar)

Prof. Dr. Robson Valentim Pereira (UFRJ)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

RESUMO

Entre os polímeros naturais, podemos evidenciar o abrangente uso da celulose, um biopolímero mutável e profuso na natureza, que apresenta uma enorme variabilidade química devido à funcionalização de seus vários grupos hidroxilas. Podendo apresentar-se sob a forma de fibras, microfibrilas e nanocristais. Os nanocristais de celulose tornaram-se objetos de estudos em nanocompósitos em virtude da sua biodegradabilidade, baixo coeficiente de expansão térmica, anisotropia ótica, elevado módulo elástico (similares ao Kevlar), elevada razão de aspecto e elevada área superficial. Este projeto visa à determinação da composição química de fibras provenientes da Amazônia, nominalmente Juta (*Corchorus capsularis* L.), Malva (*Urena lobata* L.) e Surucucumirá (*Spathelia excelsa* (Krause) Cowan & Brizicky [sin. *Sohnroyia excelsa* K.]), obtenção de nanocristais de celulose a partir da hidrólise ácida da α -celulose das fibras e análise de uma potencial aplicação na produção de nanocompósitos. As caracterizações de todos os compostos obtidos foram feitas através de termogravimetria (mostrando o aumento da estabilidade térmica das fibras), Difração de Raios-X (mostrando o aumento da cristalinidade) e FTIR (mostrando a redução dos grupos indesejáveis para o presente estudo). A morfologia das fibras e dos nanocristais foram avaliados através das técnicas de MEV (mostrando a modificação das fibras) e de AFM (mostrando os nanocristais), respectivamente. Os nanocristais obtidos tiveram um comprimento médio de 80,5nm (Juta), 80,9nm (Malva) e 61,5nm (Surucucumirá) e um diâmetro médio de 4,9nm, 5,8nm e 4,8nm, respectivamente.

Palavras-chave: Hidrólise ácida. Celulose. Biomassa. Nanocristais. Fibras amazônicas. Malva. Juta. Surucucumirá

ABSTRACT

Among all the natural polymers, we can highlight the use of cellulose, a mutable and profuse biopolymer in nature, which has enormous chemical variability due to the functionalization of its various hydroxyl groups. It can be presented in form of fibers, microfibrils and nanocrystals. Cellulose nanocrystals have become objects of study in nanocomposites due to their biodegradability, low thermal expansion coefficient, optical anisotropy, high elastic modulus (similar to Kevlar), high aspect ratio and high surface area. This project aims to determine the chemical composition of fibers from the Amazon, namely Jute (*Corchorus capsularis* L.), Caesarweed (*Urena lobata* L.) and Surucucumira (*Spathelia excelsa* (Krause) Cowan & Brizicky [sin. *Sohnroyia excelsa* K.]), obtaining cellulose nanocrystals from the acid hydrolysis of α -cellulose fibers and analysis of a potential application in the production of nanocomposites. The characterizations of all compounds obtained were made by thermogravimetry (showing the increase in the thermal stability of the fibers), X-Ray Diffraction (showing the increase in crystallinity) and FTIR (showing the reduction of undesirable groups for the present study). The morphology of fibers and nanocrystals were evaluated using SEM (showing fiber modification) and AFM (showing nanocrystals) techniques, respectively. The obtained nanocrystals had an average length of 80.5nm (Jute), 80.9nm (Caesarweed) and 61.5nm (Surucucumira) and an average diameter of 4.9nm, 5.8nm and 4.8nm, respectively.

Keywords: Acid hydrolysis. Cellulose. Biomass. Nanocrystals. Amazonian fibers. Caesarweed. Jute. Surucucumira.

Sumário

INTRODUÇÃO	7
Antônio Donato Nobre e o Projeto Fênix Amazônico	7
Juta e malva	8
Surucucumirá.....	9
Celulose e seus Nanocristais	10
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
COMPOSIÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS	11
CELULOSE.....	12
Organização Macromolecular.....	14
Polimorfismo da Celulose	16
Nanocristais de Celulose	20
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA CELULOSE.....	23
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	23
Difração de Raios-X	24
Análise Termogravimétrica	26
METODOLOGIA.....	28
MATÉRIA PRIMA	28
DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA.....	28
Determinação do Teor de Lignina Insolúvel	29
Determinação do Teor de Lignina Solúvel.....	29
Determinação do Teor de Holocelulose	29
Determinação do Teor de Alfacelulose	30
Determinação do Teor de Cinzas.....	30
Extração Dos Nanocristais De Celulose.....	30
MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	31
Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31

Absorção UV-Vis	31
CARACTERIZAÇÕES	31
Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	31
Microscopia De Força Atômica (AFM)	32
Difração De Raios-X (DRX)	32
Termogravimetria (TGA)	32
RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
Caracterização química.....	33
Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	34
Microscopia eletrônica de Varredura	36
Microscopia de força atômica.....	38
Análise termogravimétrica	40
Difratometria de raio-x	44
possível aplicação em compósitos	46
CONCLUSÕES.....	48

INTRODUÇÃO

“Extratativismo é o processo de extração de recursos naturais a partir da Terra para se vender no mercado mundial” (ACOSTA, 2013).

Amazônia, maior floresta tropical latifoliada úmida da Terra, com aproximadamente 6,7 milhões de km², distribuídos em nove nações e com mais de 3 mil territórios indígenas conhecidos (WWF, 2016, 2020). Ela vem sofrendo com altas taxas de queimadas e desmatamento desde 1988, com seus ápices em 1995 (29 mil km²) e 2004 (28 mil km²), após um árduo trabalho do governo federal esses valores foram reduzidos até o ano de 2012 (4,5 mil km²) e a partir disto voltou a aumentar e atualmente, 2020, se encontra em 10 mil km² (INPE, 2020).

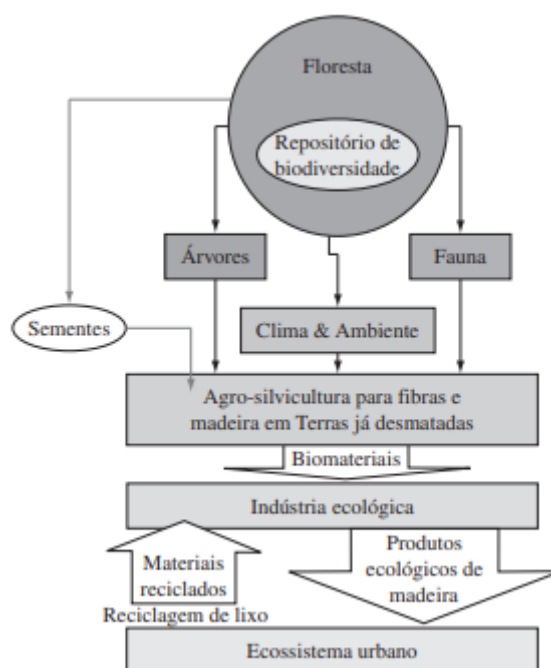
Todo este desmatamento, esta destruição sistemática da floresta, traz à tona várias alterações climáticas/aquecimento global, desequilíbrio de ecossistemas e desastres ambientais, eventos que exigem que o desenvolvimento desta região seja rigorosamente pensado, ecologicamente e economicamente, com algo que possa reconstruir este ecossistema degradado, diminuir a degradação, e ao mesmo tempo agregar valor ao que for produzido (MARINELLI *et al.*, 2008). (Destacar mais o bioma amazônico)

ANTÔNIO DONATO NOBRE E O PROJETO FÊNIX AMAZÔNICO

Pesquisador sênior do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), cientista e ativista pela causa Amazônica há 39 anos, Prof. Dr. Antônio Donato Nobre, que em suas palavras explica o seu amor pela Amazônia “Minha paixão pela floresta amazônica é bem explicada pela sabedoria indígena que diz que somos todos crianças da Mãe Terra. Qual criança não é apaixonada pela sua própria mãe?” (MIOTTO, 2018)

Dr. Donato Nobre, em seus mais de 39 anos de floresta Amazônica, observou e idealizou, colateralmente com seus diversos colegas, o *Projeto Fênix Amazônico – Renascendo das Cinzas da Destruição, uma proposta para a Construção de um Ecossistema de Empreendimentos Sustentáveis na Amazônia*, que pode ser bem representada na Figura 1.

Figura 1 - Principais componentes do sistema de produção do projeto Fênix



Fonte: (MARINELLI *et al.*, 2008)

A floresta conecta-se com as áreas desmatadas pela fauna, flora, pelo ambiente como um todo e também pelas sementes de espécies madeireiras, fibrosas, oleaginosas, frutíferas, entre muitas outras. Essa conexão permite um renascimento do meio, reconstruindo o ecossistema degradado, e recriando seus serviços ambientais. Mas tudo isso é auxiliado através da criação de novas formas de produção de madeiras, fibras, biocombustíveis, alimentos, etc. Não existe a sustentação de todos estes materiais e serviços sem a agregação de valor, com isso sugere-se a industrialização nas fronteiras rurais da Amazônia, que vão produzir riqueza através da tecnologia e do design, por exemplo com produtos ecológicos da madeira, com fios para produção de sacos ecológicos com as fibrosas, com produção de óleo com as oleaginosas, etc. Por fim, faz-se a ligação com os ecossistemas urbanos através da coleta de matérias primas plásticas e minerais, que serão empregadas na fabricação dos produtos ecológicos de madeira como móveis, casas e artefatos, formando assim um ciclo de reciclado/ecológicos (MARINELLI *et al.*, 2008).

JUTA E MALVA

Cientificamente conhecidas como *Corchorus capsularis* L. (Juta) e *Urena lobata* L. (Malva) são plantas fibrosas de produção elevada na Amazônia e no Pará onde

representam mais de 70% da matéria prima da indústria de fios e de embalagens de fibras naturais. Além de serem amplamente utilizadas para a proteção da capoeira amazônica sendo plantadas na várzea ou em terra firme, possuem capacidade de rápido crescimento até a colheita (4 meses), alta absorção de gás carbônico, alto rendimento de produção, baixa/nula utilização de agente químicos e utilização de agricultura familiar, possuindo assim todos os três pilares para a economia sustentável: baixo uso de carbono, uso racional de recursos naturais e inclusão social (ATKINSON, 1965; BARBOSA, 2012; KUNDU, 2008; RAHMAN; LUTFAR; VAN DEN OEVER, 2009).

Figura 2: (A) Juta (B) Malva



Fonte: (BENTES, 2015; TOLEDO; SOUZA, 2010)

SURUCUCUMIRÁ

Cientificamente conhecida como *Spathelia excelsa* (Krause) Cowan & Brizicky [sin. *Sohnroyia excelsa* K.], é uma árvore de casca clara que dentre 2 anos alcança entre 10-20m de altura e adquire um tronco de 20cm de diâmetro, lembrando uma palmeira, por ser uma árvore hapaxanta (monocárpica) perde as folhas ao final da floração e morre após dispersas o seu fruto (sâmara) (PIRANI, 2005). É encontrada na Amazônia Central, Manaus, Rondônia e Mato Grosso, é utilizada para ocupar porções de terreno quais as árvores de lento crescimento como mogno, cumaru e o angelim não conseguem ocupar (NOBRE, 2012). Estudos recentes demonstraram que as raízes e o caule desta árvore possuem compostos químicos que podem neutralizar tanto a larva quanto o mosquito *Aedes Aegypti*, além de protozoários como *Leishmania braziliensis* e *Trypanosoma cruzi* (FREITAS *et al.*, 2009; MOREIRA *et al.*, 2009).

Figura 3: Árvore de Surucucumirá



Fonte: (UIEDA, 2014)

CELULOSE E SEUS NANOCRISTAIS

Entre os polímeros naturais, podemos evidenciar o abrangente uso da celulose, um biopolímero mutável e profuso na natureza. Por ser o biopolímero mais abundante, a celulose é o foco de inúmeras pesquisas no desenvolvimento de novos materiais funcionais e de novas estruturas micro e nanoscópicas (DE MORAIS TEIXEIRA *et al.*, 2010; EICHHORN, 2011; KIZILTAS *et al.*, 2016; KLEMM *et al.*, 2011). Novas estruturas podem ser obtidas em escala nanométrica isolando a fibrila e os cristais de celulose e utilizando-os como reforço para aperfeiçoar as propriedades de materiais compósitos (AUAD *et al.*, 2008; BLEDZKI; GASSAN, 1999; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2016).

Os nanocristais de celulose são partículas de α -celulose de alta cristalinidade com, pelo menos, uma dimensão igual ou abaixo de 100nm. São os domínios ordenados das fibras celulósicas, isolados principalmente por meio de hidrólise ácida, e são chamados assim por causa de suas características físicas de rigidez, de espessura e comprimento (SHI *et al.*, 2011; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

COMPOSIÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS

É um dos sistemas complexos desenvolvidos pela natureza que, tanto, em suas aplicações industriais quanto nas suas funções biológicas são materiais com alta biodegradabilidade usados como agente de reforço. Seus principais componentes são celulose, hemicelulose (polioses) e a lignina, mas existem também alcaloides, carboidratos simples, gomas, gorduras, graxas, pectinas, polifenólicos, resinas, saponinas e terpenos, entre muitos outros componentes (SILVA *et al.*, 2009). Considera-se que os materiais lignocelulósicos constituem-se de basicamente celulose, polioses, lignina, extrativos e substâncias minerais, como mostrado na Figura 4. A proporção dos constituintes depende de como foi obtida a fibra, do seu tempo de crescimento e de sua origem (MOREIRA, 2010).

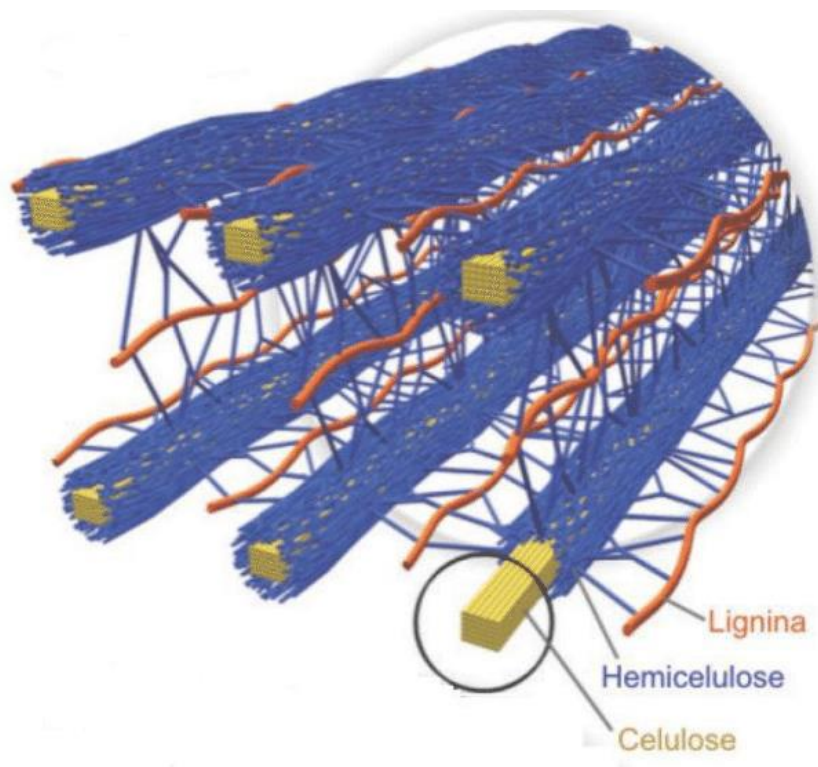
Figura 4: Constituição básica da fibra vegetal esquematizada.



Fonte: Imagem adaptada de (MARTINS, 2016)

Há a consideração de que as fibras vegetais, devido sua estrutura, são compósitos de ocorrência natural, pois as fibrilas de celulose (promovem resistência e estabilidade) são mantidas coesas por uma matriz de poliose e lignina (age como barreira natural a degradação microbiana e serve para proteção mecânica), como mostrado na Figura 5 (JOHN; THOMAS, 2008; SILVA *et al.*, 2009).

Figura 5: Representação da fibra de celulose e seus componentes, celulose, microfibrilas, hemicelulose e lignina



Fonte: Imagem adaptada de (CORDEIRO *et al.*, 2019)

CELULOSE

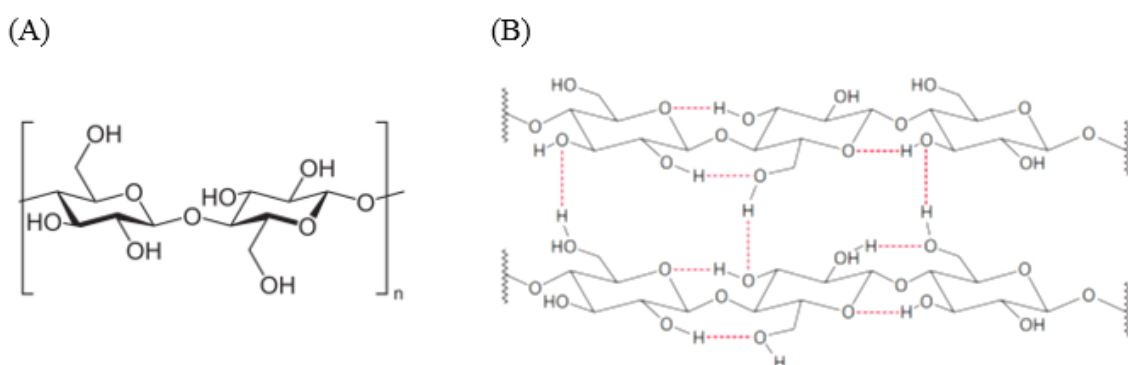
Entre os vários polímeros naturais, destaca-se o amplo uso da celulose, o biopolímero mais versátil e mais abundante da natureza. Por isso, a celulose, é o foco de inúmeras pesquisas no desenvolvimento de novos materiais funcionais e de novas estruturas micro e nanoscópicas (DE MORAIS TEIXEIRA *et al.*, 2010; EICHHORN, 2011; KIZILTAS *et al.*, 2016; KLEMM *et al.*, 2011). Novas estruturas decorrentes do isolamento das fibrilas e dos cristais de celulose aplicadas como reforço para melhorar as propriedades, mecânicas e de barreira, de materiais compósitos (AUAD *et al.*, 2008; BLEDZKI; GASSAN, 1999; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2016).

Nas células de plantas, as cadeias de celulose são polimerizadas a partir de cadeias de glicose e se ordenam em estruturas fibrilares altamente organizadas chamadas de celulose microfibriladas (MFC – Microfibrilated Cellulose). A MFC é composta de cadeias de celulose dispostas paralelamente umas às outras e juntamente com a lignina e a hemicelulose, representa o componente estrutural principal das plantas. A natureza

microfibrilar da celulose foi primeiramente confirmada em 1948 por Frey-Wyssling (FREY-WYSSLING, 1954) através de observações de microscopia eletrônica e, desde então, vários modelos para descrever o arranjo das cadeias têm sido propostos (FREY-WYSSLING, 1954; MANLEY, 1964). Em síntese, o modelo aceito e comprovado por evidências experimentais baseia-se na formação de cristalitos compostos pelas cadeias de celulose em uma forma estendida. O tamanho e forma desses cristalitos variam de acordo com a fonte da qual o material celulósico foi extraído (DUFRESNE, 2012). Dessa forma, a microfibrila de celulose é composta de uma região com cadeias altamente ordenadas (fase cristalina) cercadas por uma região com cadeias desordenadas (fase amorfa). O grau de cristalinidade da microfibrila pode variar de 65 a 95% dependendo da origem (DUFRESNE, 2012).

A Figura 6(A) representa a estrutura química básica da celulose composta pelos anéis β -1,4-glicopiranosose. Nessa estrutura, os monômeros adjacentes são dispostos tal que as ligações glicosídicas do oxigênio apontam em direções opostas e a unidade que se repete da cadeia polimérica de celulose é composta por dois anéis β -glicopiranosose rotacionados a 180° um em relação ao outro formando a unidade chamada de celobiose. As unidades de celobiose são covalentemente ligadas formando uma extensa cadeia de um homopolímero linear. O grau de polimerização da celulose depende da fonte de matéria-prima, podendo variar de 10.000 a 15.000 unidades (KLEMM *et al.*, 2005; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Figura 6 : A) Estrutura química básica da molécula de celulose e; B) representação esquemática das ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular da celulose.

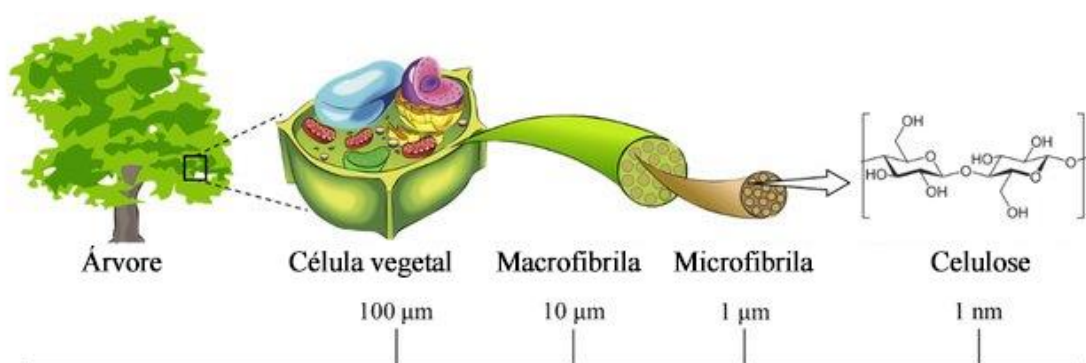


Fonte: Imagem extraída de (DUFRESNE, 2012).

Cada glicose constituinte da celobiose possui três grupos hidroxilas, esses grupos sofrem atração aos oxigênios das moléculas adjacentes (ligações de hidrogênio), sendo

diretamente responsáveis pelas ligações, intramoleculares e intermoleculares, que ocorrem na formação das estruturas lineares da celulose (Figura 6(B)). Adicionalmente, interações de Van der Waals formam um entrecruzamento entre camadas de cadeia. Como resultado, surge uma conformação molecular ordenada formada por cadeias dispostas paralelamente umas às outras, dando origem à estrutura cristalina denominada microfibrila. A hierarquia das estruturas e a organização supramolecular mencionada acima estão esquematizadas na Figura 7 (ALMEIDA, 2009; D'ALMEIDA, 1988; DE MESQUITA, 2012; FENGEL; WEGENER, 2011; KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 7 : Representação hierárquica da estrutura lignocelulósica.

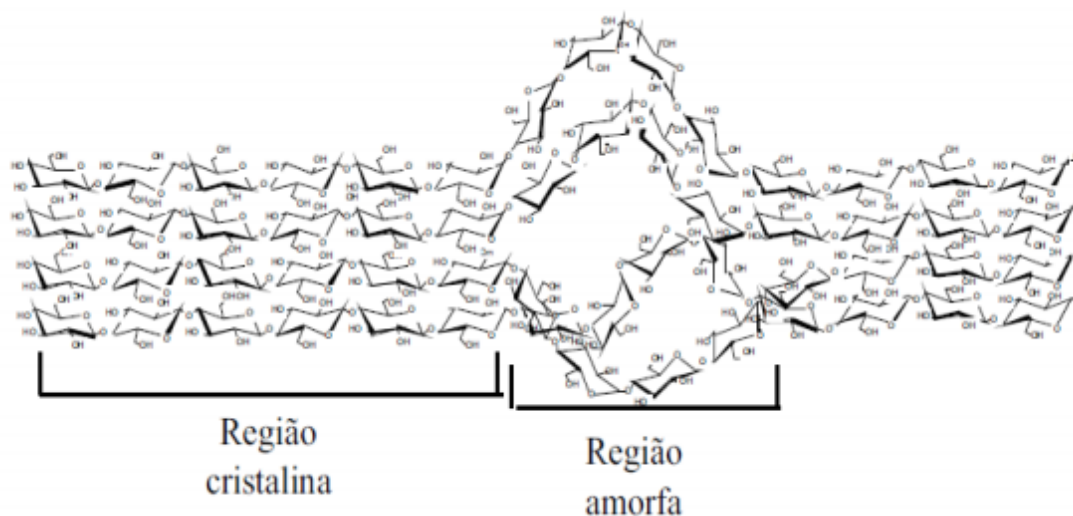


Fonte: Imagem adaptada de (MIYASHIRO; HAMANO; UMEMURA, 2020).

Organização Macromolecular

Existe uma forte tendência de agregação, das cadeias de celulose, em estruturas ordenadas (fibrilas de celulose) devido a sua constituição química e suas conformações. Essas estruturas não se organizam uniformemente e através de evidências experimentais pode-se interpretar que existem regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e também há regiões de baixíssima ordem (regiões amorfas), como mostrado na Figura 8 (HEARLE, 1958; KLEMM *et al.*, 1998).

Figura 8: Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfas



Fonte: Imagem extraída e adaptada de (SUN; CHENG, 2002)

É chamado de índice de cristalinidade a quantidade relativa da região cristalina, e é, normalmente, calculada através da difração de raios-x, variando de acordo com a origem e o pré-tratamento da amostra (DRIEMEIER; CALLIGARIS, 2011; SEGAL *et al.*, 1959).

Alguns estudos têm utilizado outros métodos para a determinação dos índices de cristalinidade, um estudo regido por Driemeier (2010) comparou cinco métodos geralmente aceitos e os valores dos índices de cristalinidade ficaram entre 57% e 92% para a mesma amostra de celulose. As razões para essa grande discrepância entre os índices são várias:

- O tamanho do cristal (<10nm de diâmetro) gera picos de Bragg amplos em difração de raios-x
- Os materiais celulósicos são raramente puros, sempre existe resquícios de hemicelulose, lignina, minerais, entre outros.
- A orientação cristalina requer um esforço na parte experimental e também no tratamento dos dados obtidos (DRIEMEIER; CALLIGARIS, 2011).

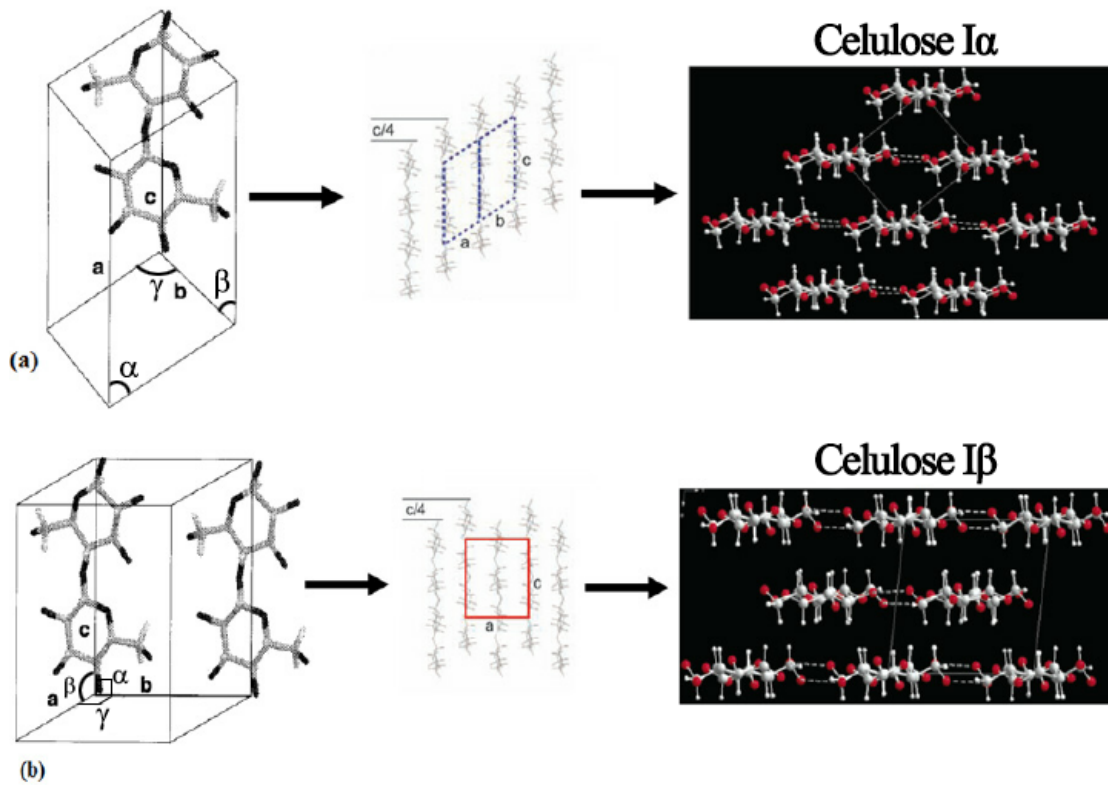
Polimorfismo da Celulose

Na cristalografia é dito que para toda e qualquer região cristalina existe um arranjo geométrico que se repete em sua estrutura (eixos) para compor o volume total de um cristal, esse arranjo, de dimensões bem definidas, tem o nome de cela unitária. Na celulose existem mais de uma forma polimórfica, ou melhor dizendo, não existe apenas uma única dimensão para sua cela unitária, ao todo existem seis polimorfos da celulose, tipo I (nativa), II (regenerada), III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}.

Acreditava-se que a celulose do tipo I, também conhecida por celulose nativa, era única, mas um estudo feito por Vanderhart (1984) concluiu que ela possuía mais duas formas cristalinas I α e I β (VANDERHART; ATALLA, 1984). A forma cristalina I α possui uma estrutura triclínica (seus três eixos cristalográficos são diferentes entre si) e contém apenas uma celobiose por cela unitária (Figura 9(a)), já a forma cristalina I β possui uma estrutura monoclínica (dois dos eixos cristalográficos possuem angulação de 90° e o terceiro possui um ângulo maior que 90°) e contém duas celobiose por cela unitária (Figura 9(b)).

Ambas formas cristalinas coexistem em proporções que variam de acordo com a fonte (DE MESQUITA, 2012; KLEMM *et al.*, 2005; MOON *et al.*, 2011; POLETTI; PISTOR; ZATTERA, 2013), a forma I α está em maior proporção nas celuloses bacterianas e de parede celular de algumas algas, enquanto a forma I β se encontra em algodão, madeira e a celulose produzida por tunicados. Termodinamicamente a celulose do tipo I α é menos estável do que a celulose do tipo I β , pois ela pode ser facilmente, e irreversivelmente, convertida para a forma I β através de um tratamento hidrotérmico ou pelo tratamento de vários solventes (NISHIYAMA *et al.*, 2003; WADA *et al.*, 2004).

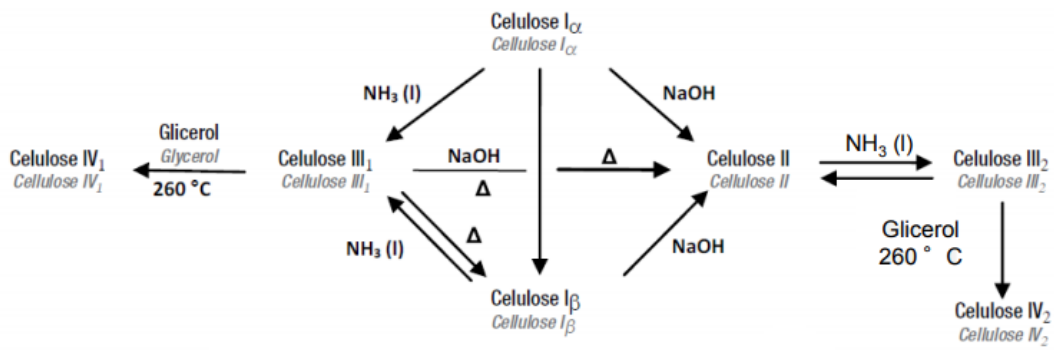
Figura 9: Estrutura cristalina das celuloses nativas com disposição dos carbonos 4.



Fonte : Imagem extraída e adaptada de (POLETTTO; PISTOR; ZATTERA, 2013)

O tratamento da celulose nativa (I) para formação de fibras bem orientadas conduz a transformação para a celulose II. Existem dois processos diferentes conhecidos para essa transformação: mercerização e regeneração. Na mercerização trata-se a celulose com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em condições previamente definidas convertendo a celulose I em várias formas álcali cristalinas, cada uma com diferente estrutura cristalina, quantidade de NaOH e água. Durante a lavagem da suspensão as formas são convertidas em “hidratos de celulose” e na secagem são convertidos em celulose II (KLEMM *et al.*, 2005). Na regeneração uma suspensão de celulose é extrudada (alongada) e logo após recristalizada (KROON-BATENBURG; KROON; NORTHOLT, 1986). Os tratamentos para a transformação nos outros polimorfos da celulose se encontram na Figura 10.

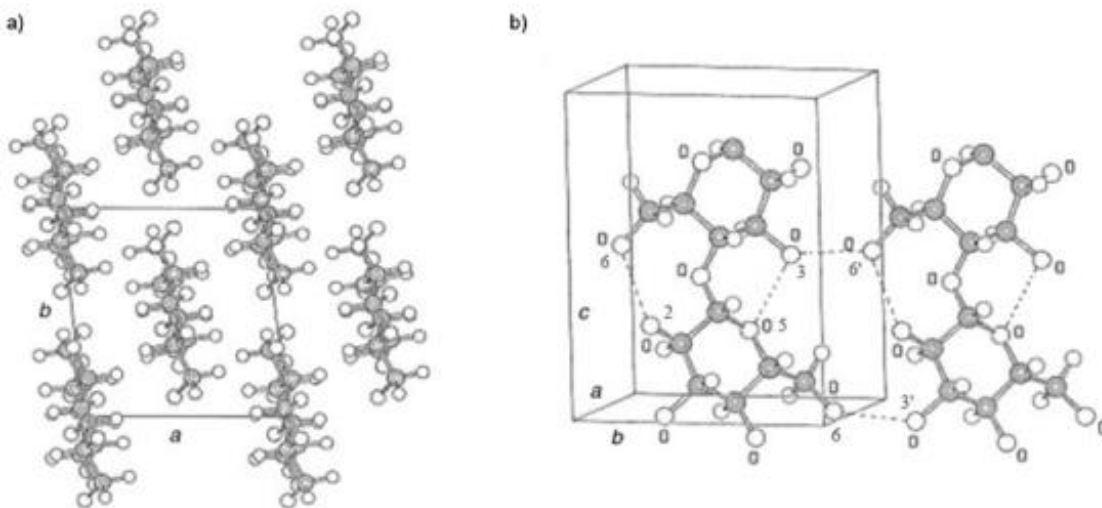
Figura 10: Esquema dos polimorfos da celulose



Fonte: Imagem extraída de (ÁVILA, 2016)

A celulose tipo I β apresenta uma cela unitária monoclnica com duas celobiose e com orientao paralela. A Figura 11(a) mostra uma das representaes da estrutura cristalina da celulose I β , a Figura 11(b) mostra as duas ligaes de hidrogênio intramoleculares e as duas intermoleculares existentes (ORTS *et al.*, 2005).

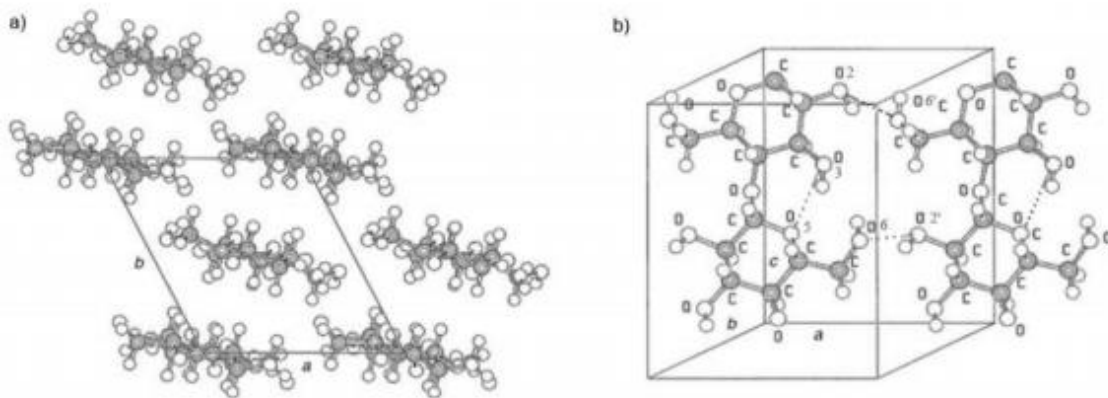
Figura 11: Estrutura cristalina da celulose I β . a) cela unitria ao longo do plano a-b; b) cela unitria no plano de difrao (a-b-c).



Fonte: Imagem extraída de (KLEMM *et al.*, 2005).

A celulose tipo II, regenerada ou mercerizada, apresenta uma cela unitria monoclnica com duas celobiose e cadeias em antiparalelo. A Figura 12(a) mostra uma das representaes da estrutura cristalina da celulose II, a Figura 12(b) mostra as duas ligaes de hidrogênio intramoleculares, sendo que a O(3)H-O(5) enrijece menos que a da celulose I β , e as duas intermoleculares existentes.

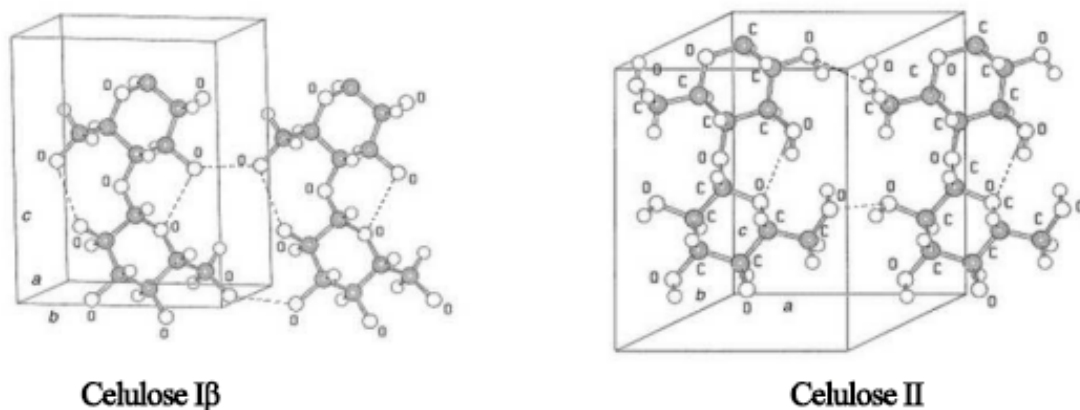
Figura 12: Estrutura cristalina da celulose II. a) cela unitária ao longo do plano a-b; b) cela unitária no plano de difração (a-b-c).



Fonte: Imagem extraída de (KLEMM *et al.*, 2005)

O aumento da estabilidade térmica da celulose II em referência à tipo I β , como já dito anteriormente, se dá por causa das ligações de hidrogênio inter-planares (intercadeias) (STIPANOVIC; SARKO, 1976). Observa-se na Figura 11 que a celulose I β apresenta as ligações de hidrogênio na posição O(6')H-O(3) e na Figura 12 que a celulose II apresenta as ligações de hidrogênio na posição O(6')H-O(2), este fato tem influência direta na estrutura do retículo como pode ser observado na Figura 13 (DE SOUZA, 2009).

Figura 13: Comparação entre as estruturas do retículo da cela unitária.



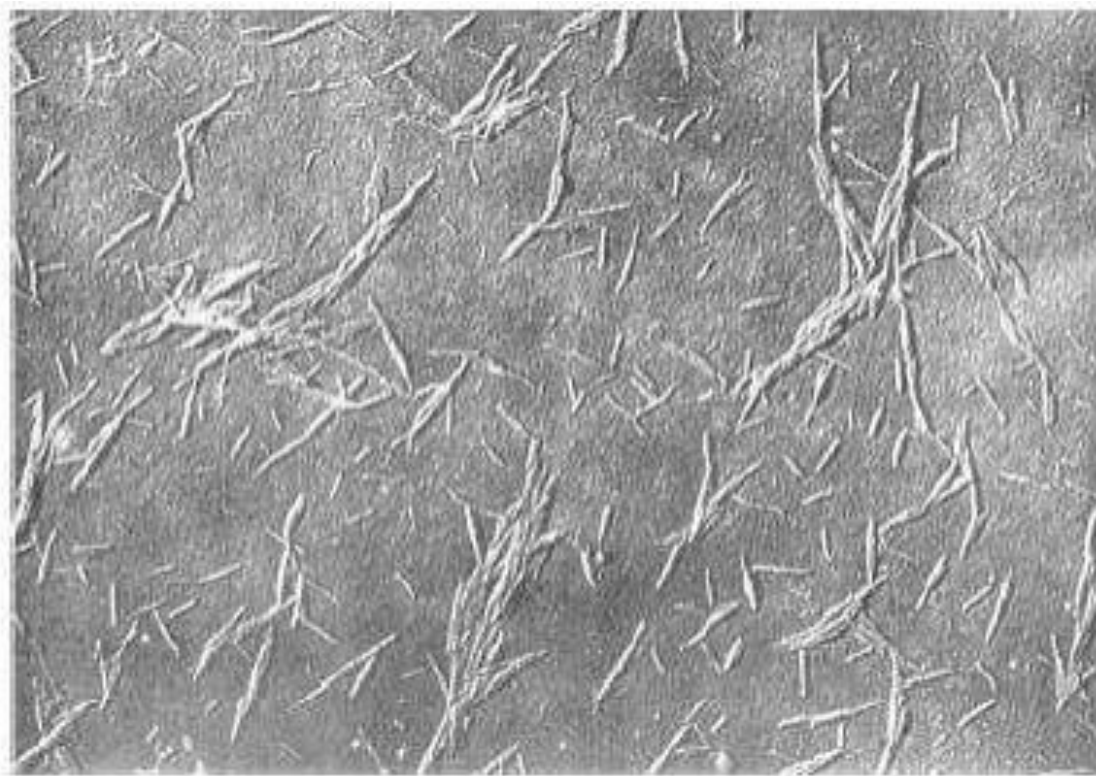
Fonte: Imagem extraída e modificada de (KLEMM *et al.*, 2005).

Nanocristais de Celulose

São partículas de celulose de altíssima cristalinidade com pelo menos 100nm, ou menos, em uma ou mais dimensões. Eles são os domínios ordenados das fibras celulósicas, isolados principalmente por meio de hidrólise ácida, e são chamados de cristais por causa de suas características físicas de rigidez, espessura, comprimento e formato (SHI *et al.*, 2011; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

O primeiro a reportar a obtenção das suspensões coloidais, que os nanocristais de celulose formam através da hidrólise ácida, foi o escandinavo Rånby (RÅNBY, 1951; RÅNBY; BANDERET; SILLÉN, 1949), antes dele os pesquisadores Nickerson e Habrle (NICKERSON; HABRLE, 1947) observaram que a hidrólise das fibras de celulose com ácido clorídrico ou sulfúrico em ebulição atacavam as cadeias inter cristalinas desordenadas após um determinado tempo de reação, mas foi Mukherjee (MUKHERJEE; SIKORSKI; WOODS, 1952; MUKHERJEE; WOODS, 1953) que, utilizando microscopia eletrônica de transmissão, observou que após a secagem da suspensão obtida na hidrólise havia a aparição de agregados com uma estruturas em forma de agulhas, como mostra a Figura 14.

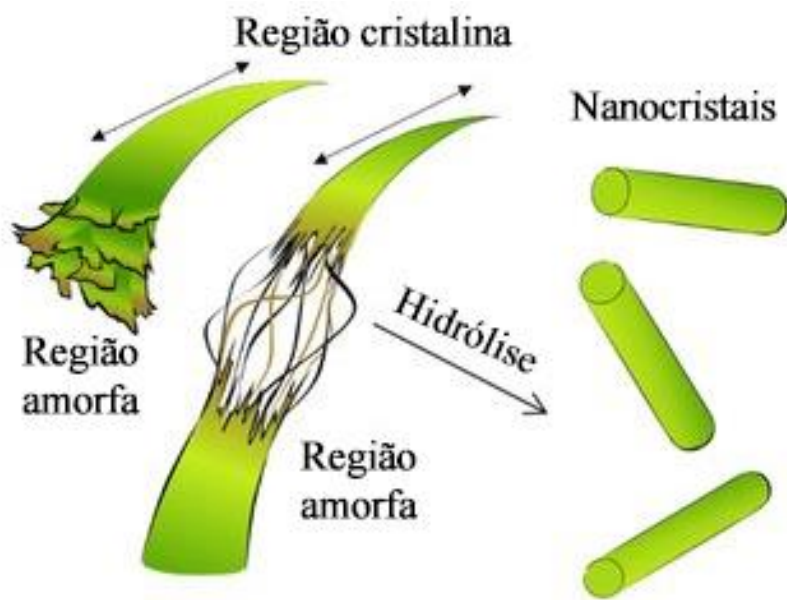
Figura 14: Imagem dos nanocristais obtida por Mukherjee em 1952.



Fonte: Imagem extraída de (MUKHERJEE; SIKORSKI; WOODS, 1952).

Atualmente os nanocristais são obtidos por diversos métodos experimentais, como, hidrólise enzimática (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009), hidrólise assistida por ultrassom (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009), dissolução em N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl (OKSMAN *et al.*, 2006) e por líquidos iônicos (MAN *et al.*, 2011), mas o mais utilizado continua sendo a hidrólise em ácidos fortes, pois se apoiam no fato de que as regiões cristalinas são pouco solúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados, por outro lado a parte amorfa tem favorecimentos da acessibilidade dos ácidos por causa da sua desorganização natural, sendo assim o isolamento dos nanocristais é favorecido pela cinética de hidrólise de maior velocidade nas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005), como demonstrado na Figura 15.

Figura 15: Nanocristais de celulose obtidos via hidrólise das regiões amorfas.



Fonte: Imagem extraída de (SIMPLICIO, 2017).

A respeito da extração dos nanocristais por hidrólise ácida os parâmetros mais importantes são aqueles que afetam a morfologia e as propriedades dos mesmos:

- Tempo de reação;
- Temperatura;
- Natureza de ácido;
- Concentração do ácido;
- Proporção ácido/celulose.

O efeito do tempo de hidrólise foi avaliado por alguns pesquisadores e concluíram que com o aumento do tempo de hidrólise há a diminuição no comprimento dos nanocristais (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; DONG; REVOL; GRAY, 1998). O estudo da alteração da temperatura por pesquisadores, assim como no tempo de hidrólise, causou a diminuição do comprimento dos nanocristais, mas nenhuma alteração foi observada no diâmetro do mesmo (ELAZZOUZI-HAFRAOUI *et al.*, 2008).

O tipo de ácido empregado na extração dos nanocristais influencia na estabilidade da suspensão coloidal formada (ANGELLIER *et al.*, 2004). Os nanocristais obtidos a partir da hidrólise com ácido sulfúrico tendem a apresentar uma maior estabilidade em sua suspensão, resultado da presença de cargas negativas que surgem devida a inserção de grupos sulfatos (SO_3^-) na superfície dos nanocristais (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005). Quando se usa ácido clorídrico ou nítrico para a hidrólise essa estabilidade não é atingida, pois há a ausência da força de repulsão eletrostática entre as partículas, tornando assim a suspensão mais instável, esta diferença tornou o ácido sulfúrico o mais empregado na hidrólise da celulose, garantindo uma maior estabilidade na suspensão e uma maior dispersão dos nanocristais em matrizes solúveis em água (ARAKI *et al.*, 1998).

Apesar do aumento da estabilidade coloidal, alguns autores (ROMAN; WINTER, 2004; SANTOS *et al.*, 2013; SILVÉRIO *et al.*, 2013) observaram que a estabilidade térmica dos nanocristais produzidos com ácido sulfúrico apresentavam uma redução perante aos produzidos com ácido clorídrico. Nas análises das curvas termogravimétricas foram observados uma baixa na temperatura atribuída à degradação das regiões amorfas sulfatadas e altamente acessíveis, logo a presença de grupos sulfatos ácidos diminuem a estabilidade térmica da celulose como resultado de uma reação de desidratação (ROMAN; WINTER, 2004).

Um outro parâmetro muito importante, além da cristalinidade, é a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) dos nanocristais, pois este tem uma notável influência na qualidade do reforço polimérico dos nanocompósitos. Uma grande razão de aspecto, assim como uma alta cristalinidade, confere uma maior capacidade de reforço mecânico as matrizes poliméricas (DUFRESNE, 2003; EICHHORN *et al.*, 2010; MARTÍNEZ-SANZ; LOPEZ-RUBIO; LAGARON, 2011; ŠTURCOVÁ; DAVIES; EICHHORN, 2005).

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA CELULOSE

Existem diversos métodos e técnicas que são utilizados na pesquisa da celulose, pois sua estrutura tem um alto grau de complexidade (FENGEL; WEGENER, 2011; KENNEDY; PHILLIPS; WILLIAMS, 1987). O avanço na compreensão da estrutura da celulose se dá ao grande desenvolvimento dos métodos de análise, tais como:

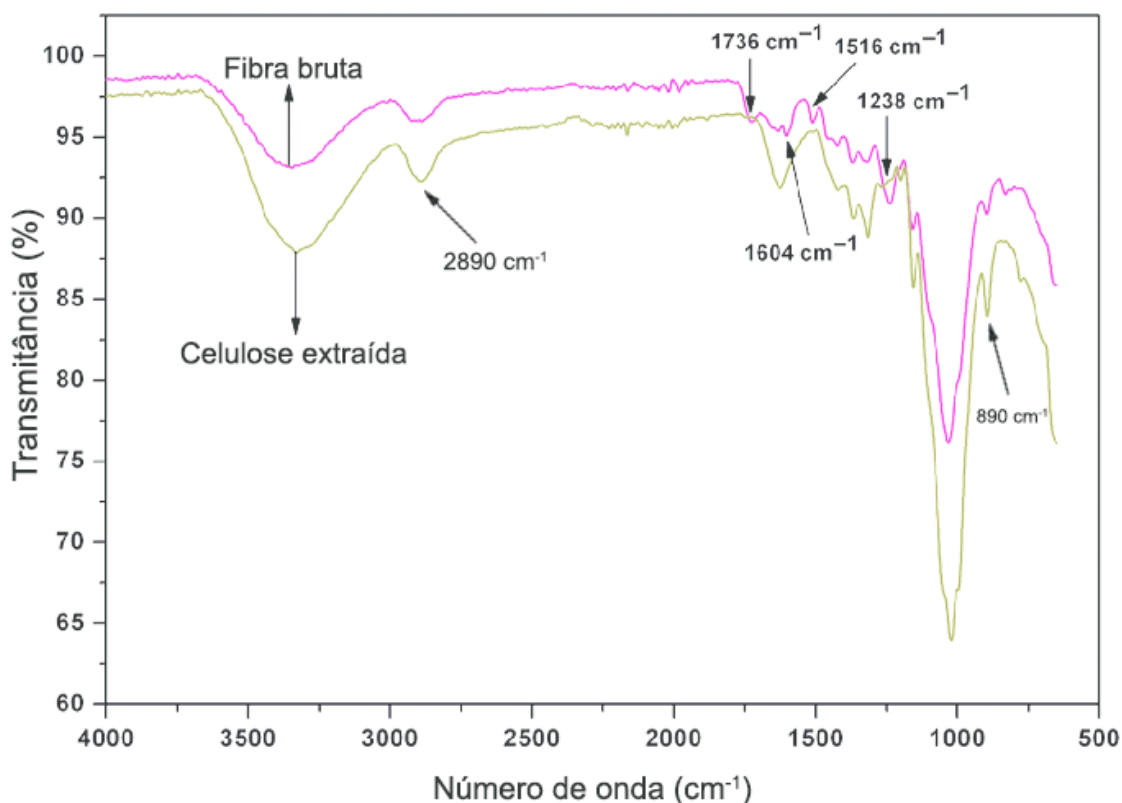
- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (PEARSON; MARCHESSAULT; LIANG, 1960);
- Difração de Raios-X (JU *et al.*, 2015);
- Espectroscopia Raman (VANDERHART; ATALLA, 1984);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (FENGEL; STOLL, 1989);
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (PURZ; GRAF; FINK, 1995);
- Microscopia de Força Atômica (HANLEY *et al.*, 1997);
- Microscopia de Tunelamento por Varredura (FROMMER, 1992);
- Termogravimetria (CALAHORRA *et al.*, 1989).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Medidas espectroscópicas são baseadas na quantidade de radiação eletromagnética produzida ou absorvida pelas(os) moléculas/átomos da amostra em questão. O FTIR é capaz de identificar diferentes ligações químicas entre os átomos através das transições rotacionais e vibracionais, as quais absorvem uma certa quantidade de energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características dos átomos/moléculas envolvidas (SKOOG *et al.*, 2013).

Como mostra na Figura 16, existem picos que desaparecem completamente após a retirada da hemicelulose e da lignina de uma amostra lignocelulósica e existem picos que se mantêm, formando assim, uma identidade aos espectrogramas da celulose. Os picos 1736 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} (Estiramento C=O da hemicelulose), 1516 cm^{-1} (Deformação C-H da lignina) e 1604 cm^{-1} (Estiramento C=C do anel aromático da lignina) desaparecem quando é extraído apenas a celulose, já os picos 2890 cm^{-1} (Estiramento CH₂ e CH) e 890 cm^{-1} (Ligação glicosídica) se mantêm constante, ou com a intensidade pouco reduzida, em todas as amostras (REDDY; MAHESWARI; SHUKLA, 2013).

Figura 16: Espectrograma FTIR da fibra bruta e da celulose da folha do figo.



Fonte: Imagem adaptada e extraída de (REDDY; MAHESWARI; SHUKLA, 2013).

Difração de Raios-X

Foi na década de 1960 que a técnica de difração de raios-x para a determinação do grau de cristalinidade de polímeros foi arduamente estudada. A responsabilidade pelo desenvolvimento da base de cálculo necessária para interpretação do fenômeno de espalhamento de raios-x por estruturas cristalinas e sua utilização quantitativa foi do pesquisador alemão Wilhelm Ruland (RULAND, 1961). Baseado no método de Ruland, Segal e Revol também desenvolveram métodos, sendo estes para calcular o percentual de celulose cristalina (%IC) do tipo I e II, respectivamente (REVOL; DIETRICH; GORING, 1987; SEGAL *et al.*, 1959).

$$CI_{Segal} = \frac{I_{(22.5^\circ)} - I_{(18.6^\circ)}}{I_{(22.5^\circ)}} \quad (1)$$

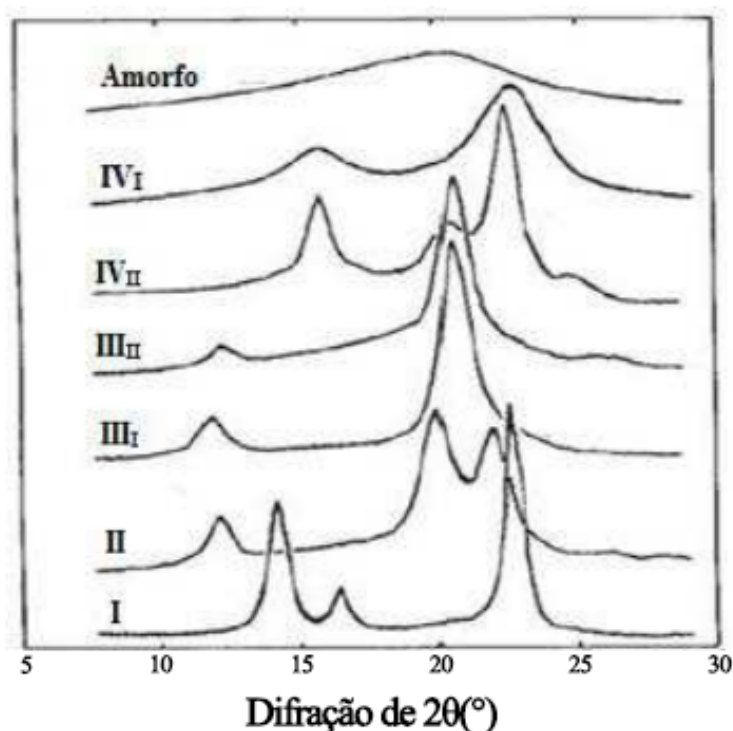
$$CI_{Revol} = \frac{I_{(20.0^\circ)} - I_{(15.0^\circ)}}{I_{(20.0^\circ)}} \quad (2)$$

Onde $I(22.5^\circ)$ e $I(20.0^\circ)$ correspondem a fração cristalina da celulose e $I(18.6^\circ)$ e $I(15.0^\circ)$ correspondem a fração amorfa da celulose, para a celulose tipo I e tipo II, respectivamente.

Na difração dos feixes de raios-x pela amostra há informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, seu arranjo atômico e sua geometria cristalina.

Os resultados de difração de raios-x da celulose tipo I e II obtidos por Herzog e Jancke, da celulose tipo III obtidos por Hess e Trogus, e da celulose tipo IV obtidos por Hess e Keissig, todos através da análise radiográfica Debye-Scherrer estão na Figura 17 (HERZOG; JANCKE, 1920; HESS; KIESSIG, 1941; HESS; TROGUS, 1935).

Figura 17: Padrões de difração de vários polimorfos de celulose.



Fonte: Imagem extraída e adaptada de (ZUGENMAIER, 2008).

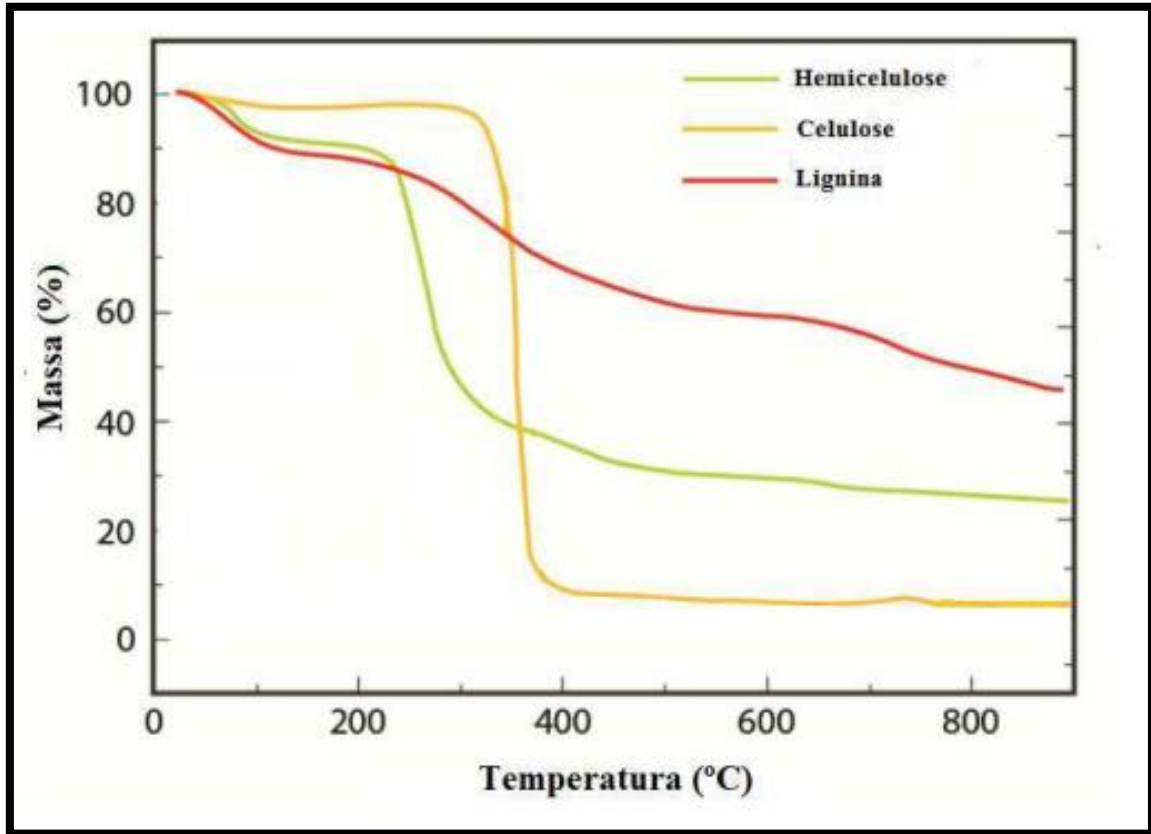
Os índices de Miller, também conhecidos como planos cristalinos, são representados por intensidades diferentes no difratograma de raios-X. A celulose I apresenta os seguintes planos nos seguintes ângulos de difração: 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano 10 $\bar{1}$) e 15° (plano 101). Para a celulose II: 23° (plano 002), 20° (plano 10 $\bar{1}$) e 13° (plano 101), mas por causa do alto nível de ruído já discutido anteriormente pode ser facilmente sobreposta.

Análise Termogravimétrica

É uma técnica na qual é medida a mudança na massa de uma substância em função do tempo e/ou temperatura. Essa técnica fornece informações sobre a composição e a estabilidade térmica da substância, sendo uma técnica de análise puramente quantitativa nos leva a resultados de uma transformação química (degradação, decomposição e pirólise) ou de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) (CANEVAROLO, 2004).

Yang e seus colaboradores (2007) analisaram termogravimetricamente os três principais componentes das fibras lignocelulósicas (lignina, hemicelulose e celulose). Observa-se na Figura 18 essa descrição, e observa-se que há uma grande diferença do início da decomposição de cada componente, a da lignina ocorre lentamente até atingir 900°C, a da hemicelulose ocorre na faixa de 220 e 315°C e a da celulose ocorre em 268°C, isso é explicado pela diferença nas estruturas dos três componentes. A lignina é cheia de anéis aromáticos e ramificações o que leva a ter uma maior estabilidade, logo uma maior temperatura de degradação, a hemicelulose é constituído de vários sacarídeos de tamanho reduzido comprovando a baixa temperatura de degradação, já a celulose é constituída de cadeias longas de glicose sem ramificações, o que gera uma estrutura mais ordenada e de maior estabilidade térmica (YANG *et al.*, 2007).

Figura 18: Curvas TG para os componentes das fibras lignocelulósicas.



Fonte: Imagem extraída e adaptada de (YANG *et al.*, 2007).

METODOLOGIA

MATÉRIA PRIMA

As amostras foram cedidas pela Prof.^a Dr.^a Alessandra de Almeida Lucas, do DeMa – UFSCar, através do Projeto Fênix Amazônico, e chegaram até nós em forma de fibras (Malva e Juta) e já em forma de pó (Surucucumirá). As amostras de Malva e Juta foram trituradas em um moinho de facas até passarem por uma peneira com granulometria de 100 Mesh (0,114 mm), como pode ser visto na Figura 4.

Figura 19: Fibras de malva e juta antes e depois de passarem pelo moinho de facas.



DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA

A biomassa da matéria-prima bruta foi determinada em termos de sua composição percentual dos componentes de lignina, hemicelulose e alfacelulose. A determinação foi feita através de procedimentos determinados pela norma TAPPI (*Technical Association of Pulp and Paper Industry*) e realizados em triplicatas.

Determinação do Teor de Lignina Insolúvel

O teor de lignina insolúvel foi determinado através da norma TAPPI T222 om-02 (BOTARO, 1996; TAPPI, 2006). Em resumo, neste processo a biomassa é submetida a uma hidrólise ácida (solução de H₂SO₄ 72%) e uma pequena fração da lignina (também denominada de Lignina Klason) permanece insolúvel no meio ácido.

No procedimento, 1g da biomassa foi macerada em um graal com 15ml da solução 72% de ácido sulfúrico e logo após isto a mistura foi mantida em repouso por 24h. Após esse intervalo, a mistura foi transferida para um balão de 1L acrescentando 560 ml de água deionizada. A mistura foi deixada sob refluxo por 4h. Esta solução foi filtrada, ainda quente, em um funil de Büchner e a massa da lignina insolúvel obtida foi colocada em estufa a 105 °C por 4h para secagem. A parte da solução filtrada foi guardada para análise da lignina solúvel.

Determinação do Teor de Lignina Solúvel

O teor de lignina solúvel foi determinado utilizando o filtrado do procedimento **Determinação do Teor de Lignina Insolúvel** e analisado a partir da espectroscopia na região ultravioleta segundo a norma TAPPI T13 m-54 (BOTARO, 1996).

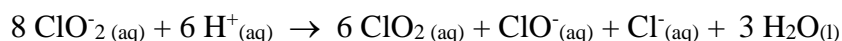
O filtrado obtido anteriormente foi diluído com água deionizada até a concentração de 0,05 mol.L⁻¹. Utilizando uma solução de referência de 0,05 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ como linha de base, a concentração de lignina solúvel foi obtida a partir da absorção do filtrado nos comprimentos de onda em 215 nm e 280 nm. A concentração (g.L⁻¹) de lignina solúvel (baseada na lei de Lambert-Beer) é dada por:

$$C(g.L^{-1}) = \frac{4,53(A_{215}) - A_{280}}{300}$$

onde A_{215} é a intensidade da absorção em 215 nm e A_{280} é a intensidade da absorção em 280 nm.

Determinação do Teor de Holocelulose

O procedimento básico, chamado de método do clorito ácido, utilizado no processo de deslignificação constitui-se na reação da lignina com ClO₂ e ClO⁻ oriundos do clorito de sódio. Os produtos são formados em reações redox de ClO⁻² em meio ácido segundo a equação:



Em suma, a biomassa (3g) é colocada em banho-maria a 75°C por 3h em uma solução aquosa de ácido acético (3ml) e clorito de sódio (7,5g). Após esse período, a mistura é filtrada em funil e lavado com água destilada até que o pH do eluído seja igual ao da água utilizada. A seguir, a massa fibrosa contida no funil é seca em estufa a 105°C por 6h e resfriada em dessecador (SCHUERCH, 1968; TAPPI, 1997).

Determinação do Teor de Alfacelulose

O processo de deslignificação através do método do clorito ácido (descrito em **Determinação do Teor de Holocelulose**) resulta na remoção parcial da lignina deixando apenas a holocelulose (alfacelulose + hemicelulose). A hemicelulose não pode ser classificada como celulose, mas é categorizada como um polissacarídeo contendo muitos grupos distintos de açúcares ligados à celulose após o processo de remoção da lignina. A remoção da hemicelulose da celulose pode ser obtida através do tratamento alcalino (solução de Hidróxido de Sódio ou Hidróxido de Potássio) da holocelulose resultando na alfacelulose.

O teor de alfacelulose é determinado de acordo com a norma TAPPI T 203 cm-99 (TAPPI T 203 CM-99, 1999). Em síntese, a amostra seca e triturada da holocelulose é misturada em solução aquosa de NaOH 17,5% por 20 min seguido da maceração lenta da mesma. Posteriormente, água deionizada é adicionada à mistura para a filtragem a vácuo. No processo de filtragem, o resíduo é lavado com água deionizada e ácido acético 20%, até que a amostra atinja uma cor esbranquiçada. A amostra contida no filtro é retirada e colocada para secagem na estufa por 24h a 105°C.

Determinação do Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas seguiu-se a norma TAPPI T211 om-93 (TAPPI, 2002), pesou-se uma quantidade de fibra em um cadinho, onde o mesmo foi aquecido em bico de Bunsen até que não houvesse chamas em seu interior, logo após isto levou-o para calcinação a 600°C por 3h e pesou-se a massa remanescente.

Extração Dos Nanocristais De Celulose

Utilizando 1g da alfacelulose produzida (descrito em **Determinação do Teor de alfacelulose**), o processo de hidrólise foi feito com 20 mL de uma solução de H₂SO₄ (64%), mantendo a solução sob agitação mecânica a 55°C (ANGELLIER *et al.*, 2004) durante 10 minutos, a utilização do ácido sulfúrico se dá pois, os nanocristais obtidos desta maneira apresentam maior estabilidade em solução devida à criação de grupos

sulfato ($-SO_3^-$) (reação do ácido com os grupos hidroxilas da alfacelulose). A presença desses grupos com cargas negativas promove uma repulsão eletrostática entre os nanocristais favorecendo sua dispersão em meio aquoso (ANGELLIER *et al.*, 2005).

A solução final foi lavada com água deionizada, centrifugada a 5000 rpm por 20 minutos com posterior descarte do sobrenadante e três repetições. A suspensão de nanocristais foi disposta em uma membrana de diálise imersa em água deionizada. Durante o processo de diálise, a água foi trocada a cada 2h até alcançar o pH próximo ao da água deionizada. A suspensão subsequente ao término da diálise foi guardada sob refrigeração, após a adição de algumas gotas de clorofórmio para evitar proliferação de fungos.

MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Medidas de FTIR foram realizadas para caracterizar as fibras e os nanocristais a partir da biomassa da matéria-prima em estudo. As fibras e os nanocristais de celulose são obtidos a partir de tratamentos químicos na matéria-prima bruta. De acordo com a literatura, após a retirada da lignina da biomassa a estrutura resultante remanescente são as fibras celulósicas com uma pequena quantidade de hemicelulose e que, após o processo de branqueamento e hidrólise ácida, resultam na obtenção dos nanocristais de celulose. Acompanhamos o processo de desconstrução da biomassa em suas unidades hierárquicas menores avaliando a presença ou não de bandas de vibrações específicas, tais como a banda em 1400 cm^{-1} correspondente a vibrações do anel aromático. As medidas foram feitas utilizando atmosfera de N_2 .

Absorção UV-Vis

Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta foi realizada para a caracterização do teor de lignina solúvel presente na biomassa da matéria-prima. As medidas foram feitas em um espectrofotômetro Thermo scientific – Genesis.

CARACTERIZAÇÕES

Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas para a caracterização das fibras obtidas antes e após o processo de branqueamento da biomassa.

Nessa etapa, as fibras foram caracterizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI modelo TM3000.

Microscopia De Força Atômica (AFM)

Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas para a caracterização estrutural e morfológica dos nanocristais de celulose. Nessa etapa, o projeto contou com a participação do Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP) e com a supervisão do Prof. Dr. Roberto M. Faria, utilizando o AFM da Bruker – *Dimenson Icon*.

Para a realização das medidas, a amostra foi preparada sob o substrato de mica, clivando-a seguida da deposição de algumas gotas de uma solução (0,05 g/L) dos nanocristais de celulose.

Difração De Raios-X (DRX)

Medidas de Difração de Raios-X foram realizadas nas amostras brutas, de alfacelulose, de holocelulose e dos nanocristais de celulose para a determinação do índice de cristalinidade. Foram utilizados para as amostras bruta, alfacelulose e holocelulose o difratômetro XRD-6100 da SHIMADZU presente na UFSCar-Sorocaba e para os nanocristais foi utilizado o difratômetro FR590 da Enraf-Nonius presente na USP - São Carlos.

Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica das fibras e nanocristais de celulose foram obtidas utilizando técnica de Termogravimetria (TGA). Nessa etapa, a análise termogravimétrica foi realizada no PUC - Sorocaba sob a supervisão do Lucas Camargo Soares Carvalho da Silva. Utilizou-se uma atmosfera de N₂ (50mL.min⁻¹) com variação de temperatura (10°C.min⁻¹) até atingir 500°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Tabela 1: Valores percentuais médios da composição química das fibras amazônicas com seus respectivos erros.

Fibra	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Cinzas (%)
Juta	21,83 ± 1,98	49,37 ± 0,66	27,64 ± 1,46	0,9 ± 0,01
Malva	9,6 ± 0,52	41,15 ± 1,84	40,68 ± 1,31	0,53 ± 0,04
Surucucumirá	38,93 ± 0,97	31,32 ± 0,82	30,18 ± 0,79	0,16 ± 0,02

Ao analisarmos a composição química das fibras em estudo, vide Tabela 1, notamos que a quantidade de lignina entre a malva e a juta se difere bastante mesmo que ambas sejam plantas fibrosas de grande alongação, isto se dá, pois, a juta possui um crescimento totalmente vertical e a malva acaba por crescer como um arbusto (vide Figura 2), a juta sofre mais com a ação de ventos fortes fazendo com que necessite de uma maior quantidade de lignina para que possa suportá-los.

Tabela 2: Composição química de Juta e Malva na literatura

Fibra	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Fonte
Juta	10-16	59-71	12-20	(ABRAHAM <i>et al.</i> , 2011; ARUN; VINCENT; KARTHIKEYAN, 2020; CHAND; FAHIM, 2021; CHOWDHURY; HAMID, 2016; RAZERA <i>et al.</i> , 2014)
Malva	9-24	56	13	(FASANYA <i>et al.</i> , 2020; NJOKU <i>et al.</i> , 2020)

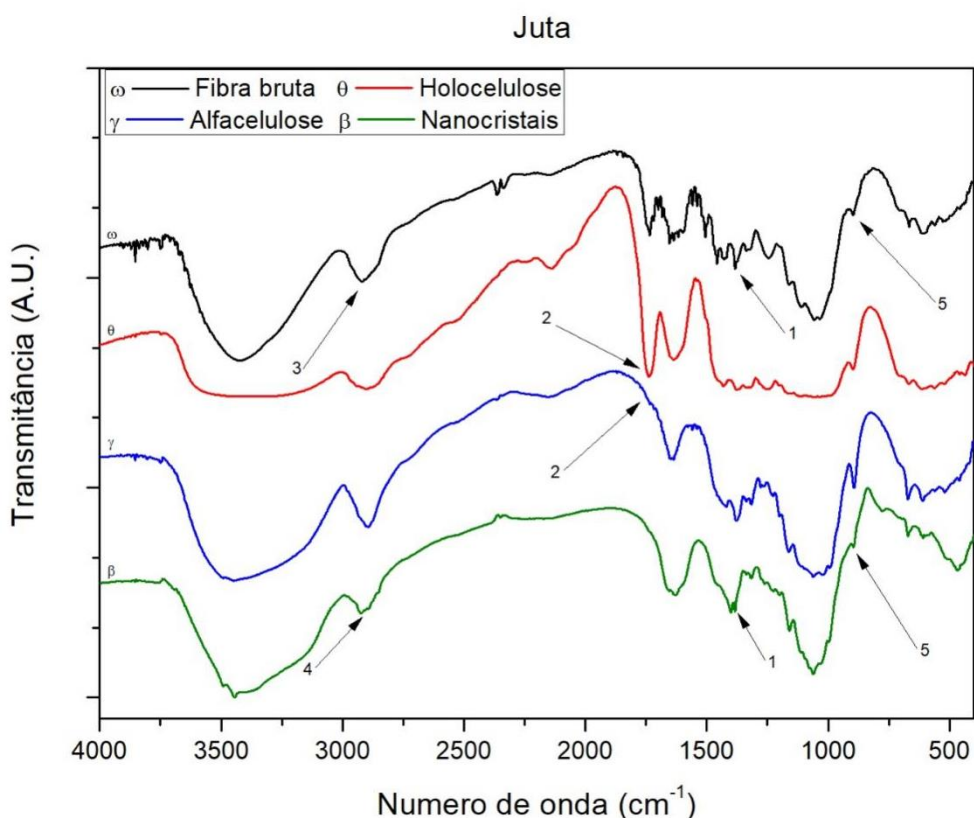
Todos os valores da Tabela 2 corroboram com os mostrados na Tabela 1, alguns resultados podem apresentar variações por causa da mudança climática, idade das fibras, metodologia e até mesmo a espécie da planta (CHAND; FAHIM, 2021). Até onde nosso conhecimento alcança não há informação sobre a composição química da surucucumirá que possa ser encontrado na literatura.

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Diminuir percentual de lignina, através do processo químico de branqueamento, dessas fibras é fundamental. A lignina age como um aglutinante natural, protegendo as fibras, fazendo com que as reações de hidrólise sejam desfavorecidas. Com essa redução da quantidade de lignina a extração dos nanocristais se torna possível e observa-se esse processo de deslignificação na Figura 20 (Juta), Figura 21 (Malva) e Figura 22 (Sururucumirá) através dos FTIRs.

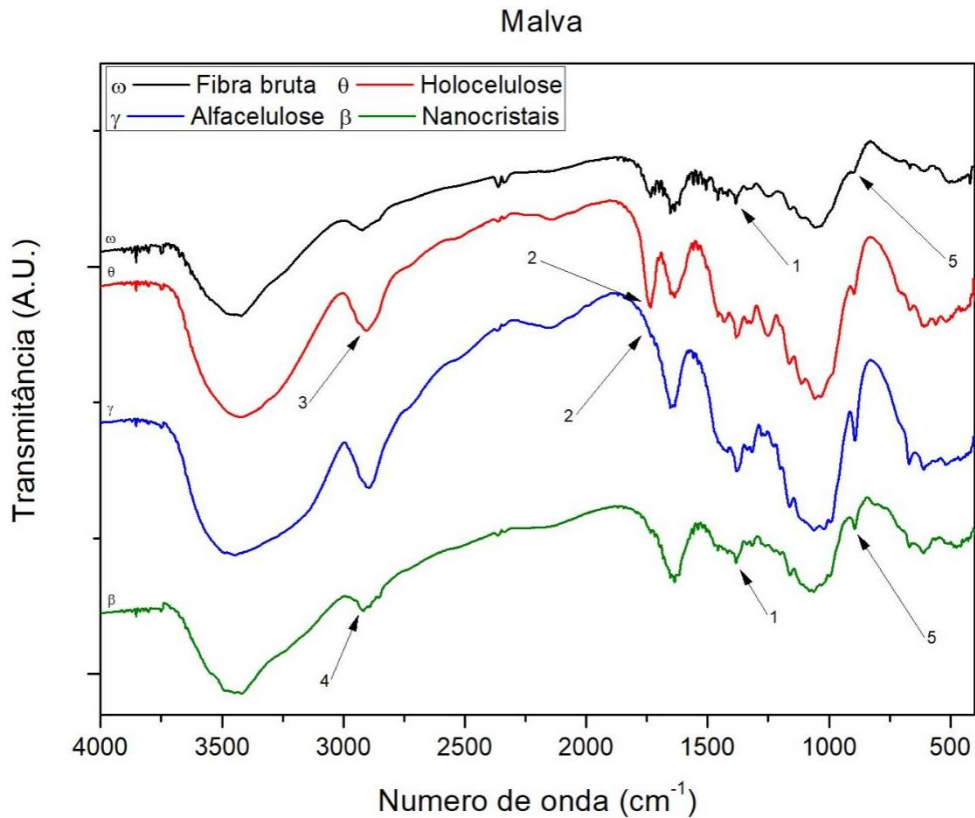
Estas figuras apresentam os espectrogramas FTIR das fibras brutas, antes de qualquer tratamento químico, após a etapa de branqueamento com clorito de sódio, do tratamento alcalino e do processo de hidrólise ácida para a obtenção dos nanocristais de celulose. As amostras brutas possuem todas as bandas do material lignocelulósicos, bandas encontradas em 1730 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} , são respectivamente, torções nos grupos de OH fenólico (Figura 5,6,7(1)) e estiramentos C=O (Figura 5,6,7(2)), ambas as bandas encontradas, tipicamente, na lignina e em polissacarídeos.

Figura 20: Espectroscopia FTIR da Juta.



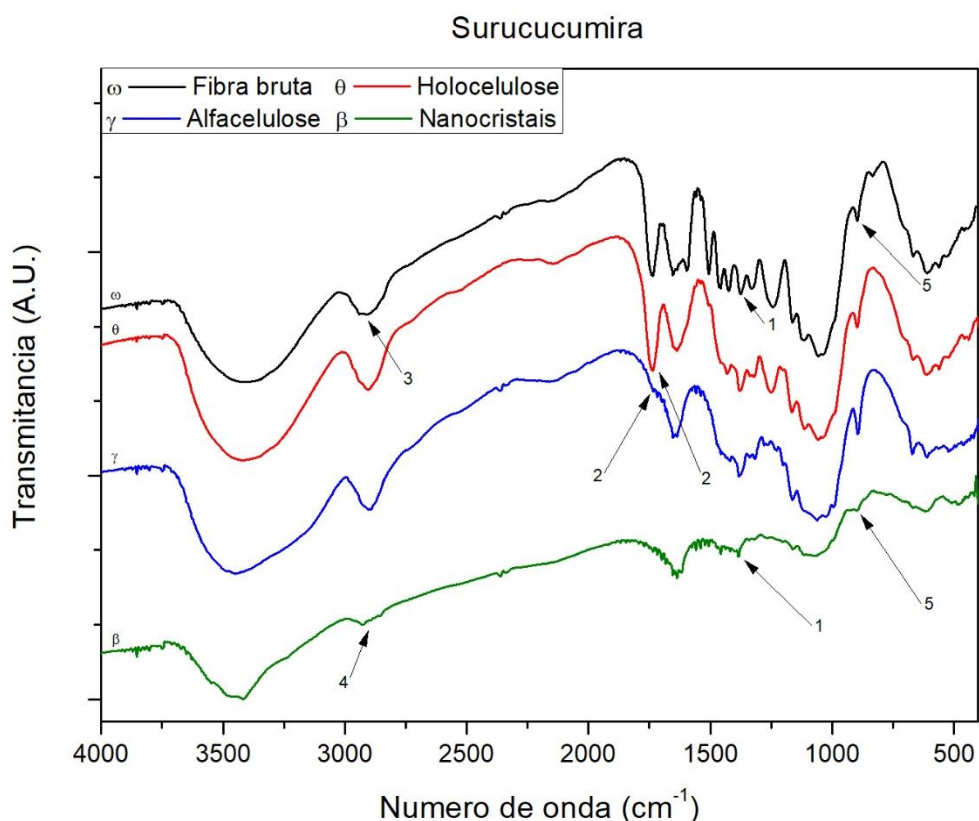
Com a execução do tratamento de clorito a intensidade das bandas de lignina diminuem por causa da remoção parcial da lignina. A banda de 2800 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico dos grupos CH (Figura 4,5,6(4)), um grupo da alfacelulose, logo não sofrerá muita redução.

Figura 21: Espectrografia FTIR da Malva



A banda de estiramento de CH_2 (Figura 5,6,7(3)), localizado em 2900 cm^{-1} , está relacionada a grupos da hemicelulose quais são parcialmente removidos depois do tratamento alcalino.

Figura 22: Espectrografia FTIR da Surucucumirá

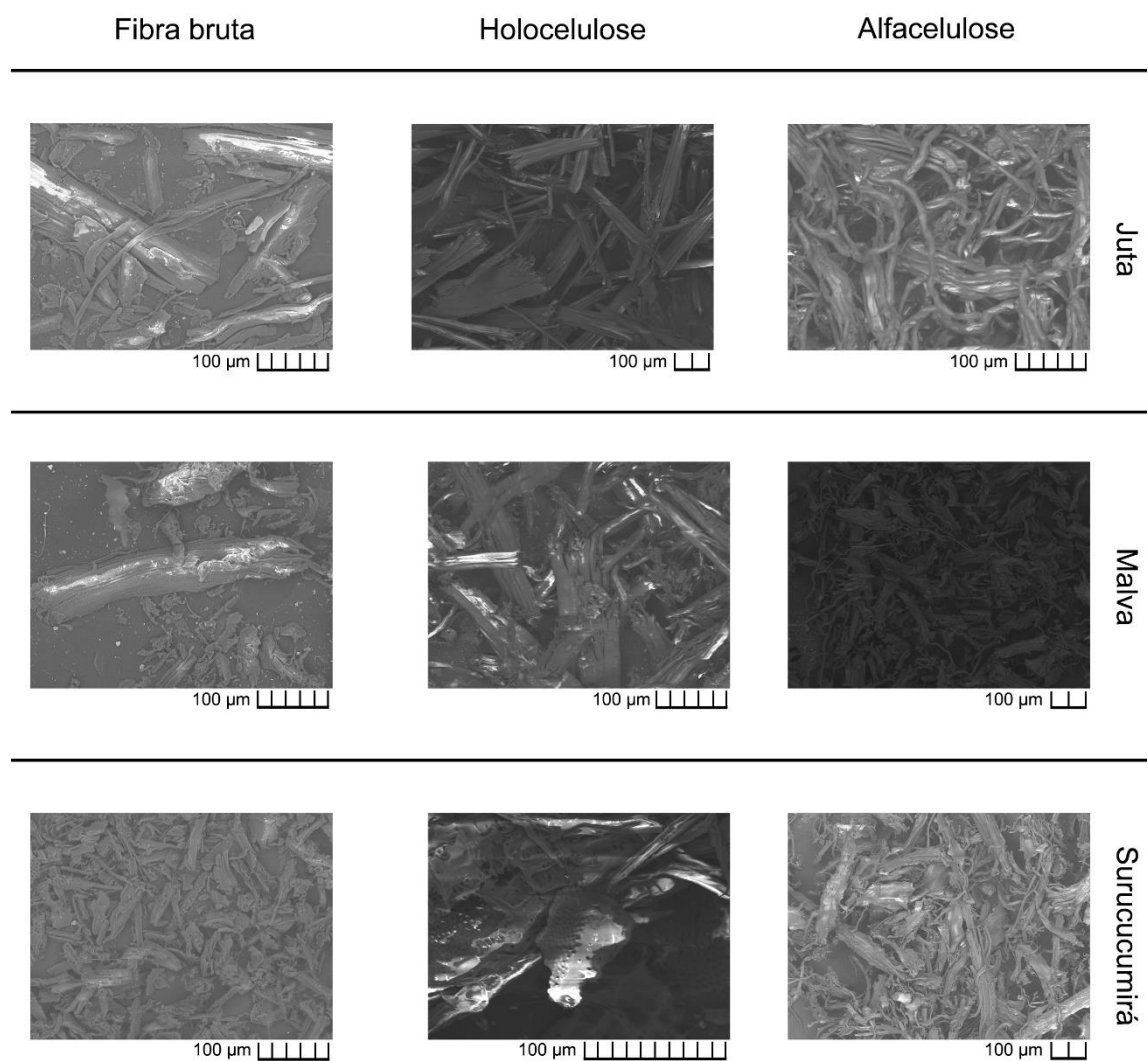


Já a banda de 890 cm⁻¹ está relacionada a ligação glicosídica (Figura 5,6,7(5)), uma banda de assinatura de materiais lignocelulósicos (DUFRESNE, 2012).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

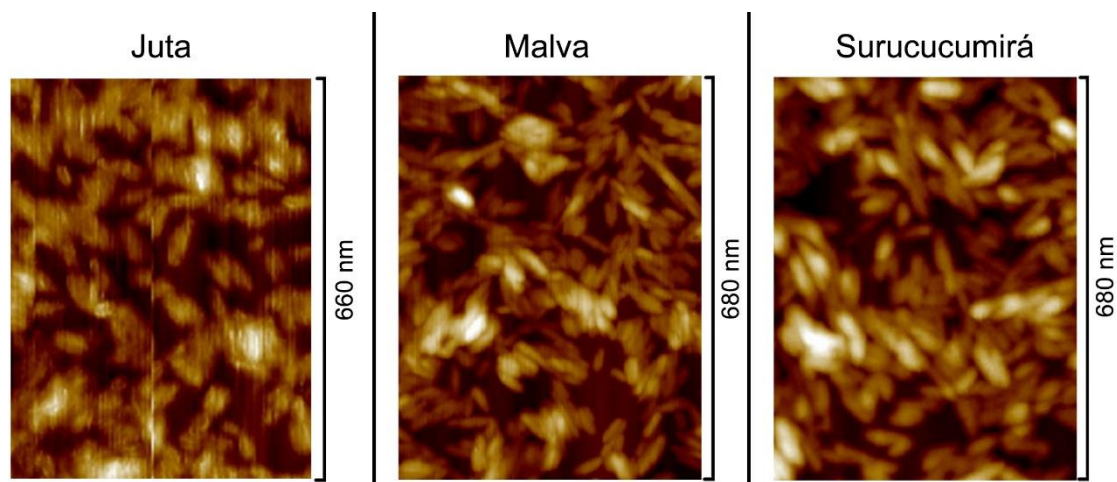
Pode ser visto na coluna da fibra bruta da Figura 23 uma estrutura compacta que corresponde a alta coesão entre alfacelulose, hemicelulose e lignina. A remoção parcial da lignina através do tratamento de clorito, causou a desconstrução da parede celular das fibras brutas, o que é corroborado através dos micro furos mostrados nas micrografias da coluna da holocelulose, isto faz com que as fibras se tornem mais acessíveis, aumentando a efetividade da remoção da hemicelulose através do tratamento alcalino (CIFTCI; FLORES; SALDAÑA, 2018). Depois do tratamento alcalino ocorre a remoção da hemicelulose a qual causa a fibrilação das amostras de holocelulose, isto pode ser corroborado através da formação de microfibras nas micrografias da alfacelulose (BUDTOVA; NAVARD, 2016; ZHANG; OKUBAYASHI; BECHTOLD, 2005).

Figura 23: Microscopias eletrônica das fibras



MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Figura 24: Microscopia de força atômica dos nanocristais provenientes das fibras amazônicas.



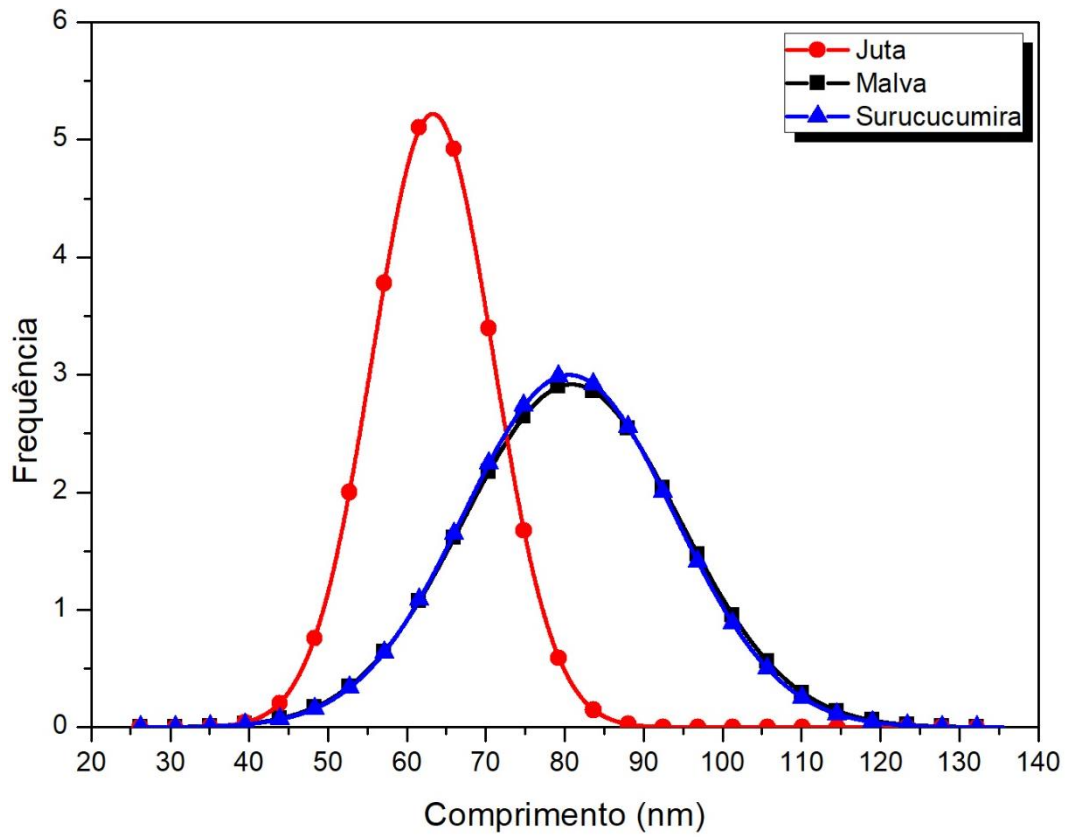
Após o tratamento da imagem buscou-se os nanocristais mais dispersos encontrados na Figura 24, ou seja, aqueles que se encontravam envoltos pela parte mais escura da figura 9, com isso pôde-se medir o comprimento e o diâmetro (pela altura) dos nanocristais sem a possível interferência de um segundo nanocristal alicerçado sob o qual estava sendo medido, 14 nanocristais se enquadraram nesses quesitos, pois os mesmos se encontravam muito aglutinados mesmo após a diluição da dispersão, desta forma obteve-se a Tabela 3 com suas medidas.

Tabela 3: Comprimento, diâmetro e razão de aspecto dos nanocristais

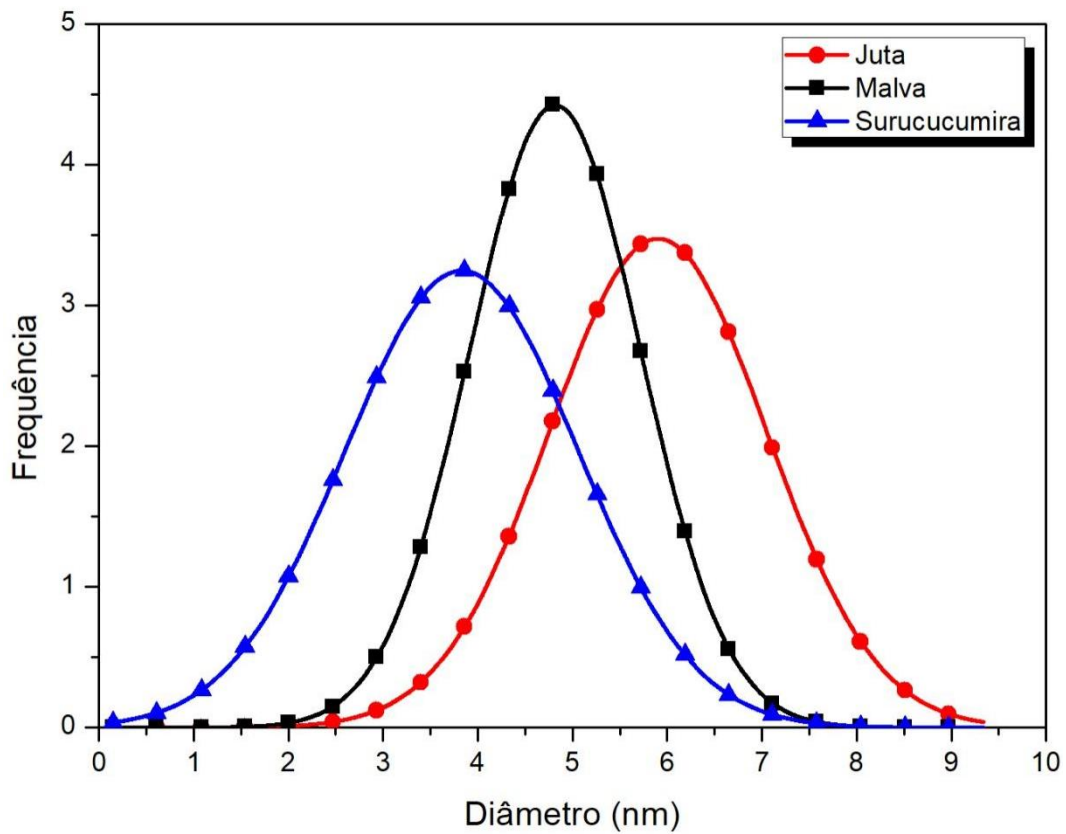
Amostras	Juta	Malva	Surucucumirá
Medidas			
Comprimento (nm)	$80,51 \pm 3,55$	$80,86 \pm 3,65$	$61,49 \pm 2,04$
Diâmetro (nm)	$4,94 \pm 0,33$	$5,8 \pm 0,31$	$4,82 \pm 0,24$
Razão de aspecto	$13,95 \pm 0,10$	$12,77 \pm 0,08$	$16,3 \pm 0,11$

Através dos dados médios apresentados na Tabela 3 e dos valores que os compõem, calculou-se os dados apresentados nos histogramas de distribuição normal, tanto do comprimento (Histograma 1) quanto do diâmetro (Histograma 2).

Histograma 1: Distribuição normal dos comprimentos dos nanocristais



Histograma 2: Distribuição normal dos diâmetros dos nanocristais



Analisando a Tabela 3, o Histograma 1 e Histograma 2, e tendo o conhecimento de que para que se haja um composto nanométrico ele deve ter pelo menos 100nm, ou menos, em uma ou mais dimensões, então com isso pode-se afirmar de que houve êxito na produção dos nanocristais através da hidrólise ácida (SHI *et al.*, 2011; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Após a afirmação de que o processo para extração dos nanocristais ocorreu com êxito calculou-se o rendimento do processo, secando uma quantidade da dispersão e comparando com a quantidade de alfacelulose utilizada, retornou-se os rendimentos (m/m) de 9,9% para Juta, 8,3% para Malva e 1,9% para a Surucucumirá. Rendimentos estes que se encontram, para Juta e Malva, próximos do esperado e para a Surucucumirá, bem abaixo do esperado (GARCÍA-GARCÍA *et al.*, 2018). Esta diferença para a Surucucumirá se dá pois o tratamento ácido feito foi focado em fibras, e ela é uma árvore de madeira dura (*hardwood*), trabalhos futuros podem ser feitos com metodologias para madeira dura como o de Dong (2016) ou Wang (2012, 2014).

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Esta análise gerou a Figura 25, Figura 26 e Figura 27 que auxiliaram na investigação da estabilidade térmica das fibras. Lembrando que a decomposição da hemicelulose, α -celulose e lignina ocorre em temperaturas diferentes devido sua composição química (YANG *et al.*, 2007), em cada uma das figuras distinguem-se três eventos, que podem ser melhormente esclarecidos na Tabela 4. O primeiro evento está relacionado a evaporação da água e de compostos de baixa massa molecular, ocorrendo entre 25°C e 100°C, o segundo evento está relacionado a decomposição de ésteres e ácidos graxos de baixa massa molecular (GARCIA FILHO *et al.*, 2020), ocorrendo entre 100°C e 230°C, e o terceiro evento está relacionado a decomposição da hemicelulose, pectinas, lignina e das unidades glicosídicas, além da degradação da celulose envolvendo reações de desidratação e despolimerização, ocorrendo entre 230°C e 380°C, acima disto há apenas a decomposição da lignina, mesmo que residual (CÉSAR, 2013; CÉSAR *et al.*, 2015; KALIA; KAITH; KAUR, 2011; LI; SUN, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Tabela 4: Eventos de termogravimetria da Juta, Malva e Surucucumirá

Fibras / Eventos		Juta			
		Fibra bruta	Holocelulose	Alfacelulose	Nanocristais
Evaporação da água	Início (°C)	25,4	25,4	27,9	35,3
	Máximo (°C)	45,6	47,0	35,5	52,4
	Perda (%)	4,0	2,9	7,8	0,8
Degradação de ésteres e ácidos graxos de baixa massa molecular	Início (°C)	108,0	114,0	130,6	-
	Máximo (°C)	254,1	241,6	276,3	-
	Perda (%)	3,8	3,7	3,6	-
Degradação da celulose	Início (°C)	254,1	241,6	276,3	142,4
	Máximo (°C)	338,8	321,9	337,6	307,4
	Fim (°C)	362,1	345,7	360,0	355,1
	Perda (%)	64,6	60,0	68,5	42,4

Fibras / Eventos		Malva			
		Fibra bruta	Holocelulose	Alfacelulose	Nanocristais
Evaporação da água	Início (°C)	27,1	27,2	24,6	26,64
	Máximo (°C)	37,4	37,0	56,6	34,83
	Perda (%)	8,7	6,6	3,1	1,9
Degradação de ésteres e ácidos graxos de baixa massa molecular	Início (°C)	111,7	107,0	139,7	-
	Máximo (°C)	256,2	233,0	294,5	-
	Perda (%)	3,9	2,6	3,2	-
Degradação da celulose	Início (°C)	256,2	233,0	294,5	147,4
	Máximo (°C)	331,7	318,4	337,8	289,9
	Fim (°C)	353,9	348,6	382,1	381,6
	Perda (%)	67,0	56,7	77,6	49,1

Fibras / Eventos		Surucucumirá			
		Fibra bruta	Holocelulose	Alfacelulose	Nanocristais
Evaporação da água	Início (°C)	27,8	27,9	30,6	30,1
	Máximo (°C)	43,4	42,2	35,4	42,3
	Perda (%)	3,8	3,0	6,0	0,8
Degradação de ésteres e ácidos graxos de baixa massa molecular	Início (°C)	102,1	102,3	130,1	-
	Máximo (°C)	252,2	237,8	283,7	-
	Perda (%)	4,1	4,6	3,6	-
Degradação da celulose	Início (°C)	252,2	237,8	283,7	147,5
	Máximo (°C)	342,9	316,6	336,5	301,3
	Fim (°C)	366,1	382,2	389,9	371,1
	Perda (%)	66,2	64,5	71,7	56,4

Figura 25: Curvas TG/dTG da fibra bruta, holocelulose e alfacelulose da juta

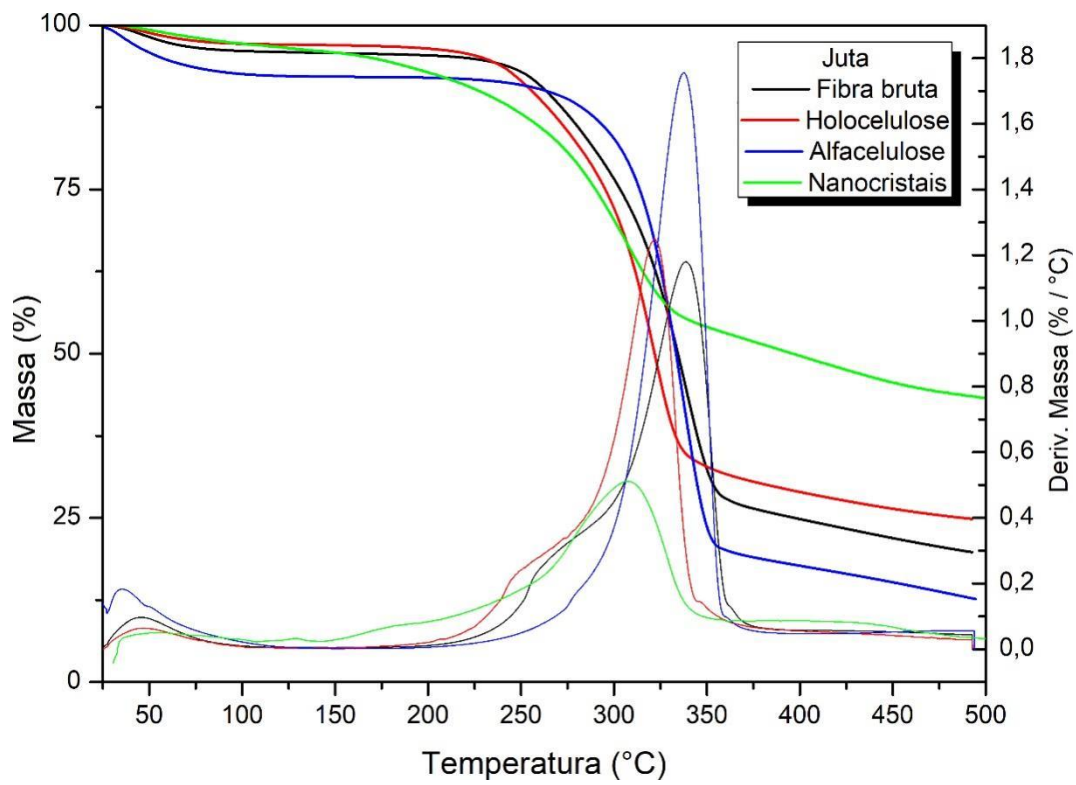


Figura 26: Curvas TG/dTG da fibra bruta, holocelulose e alfacelulose da malva

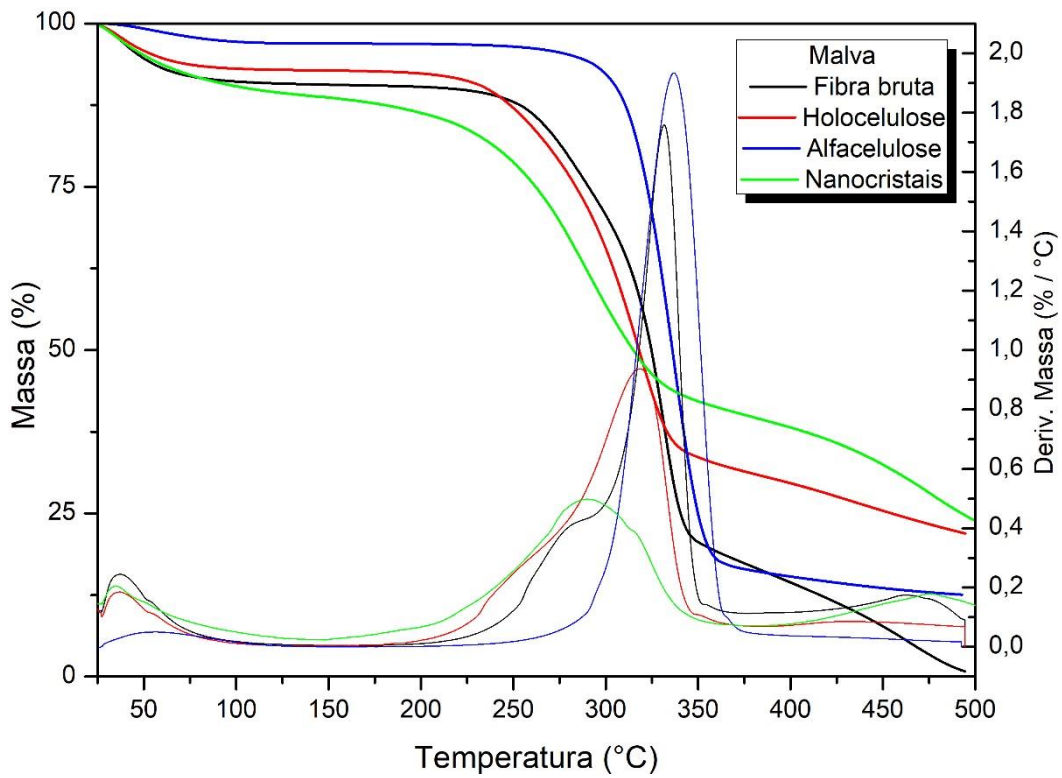
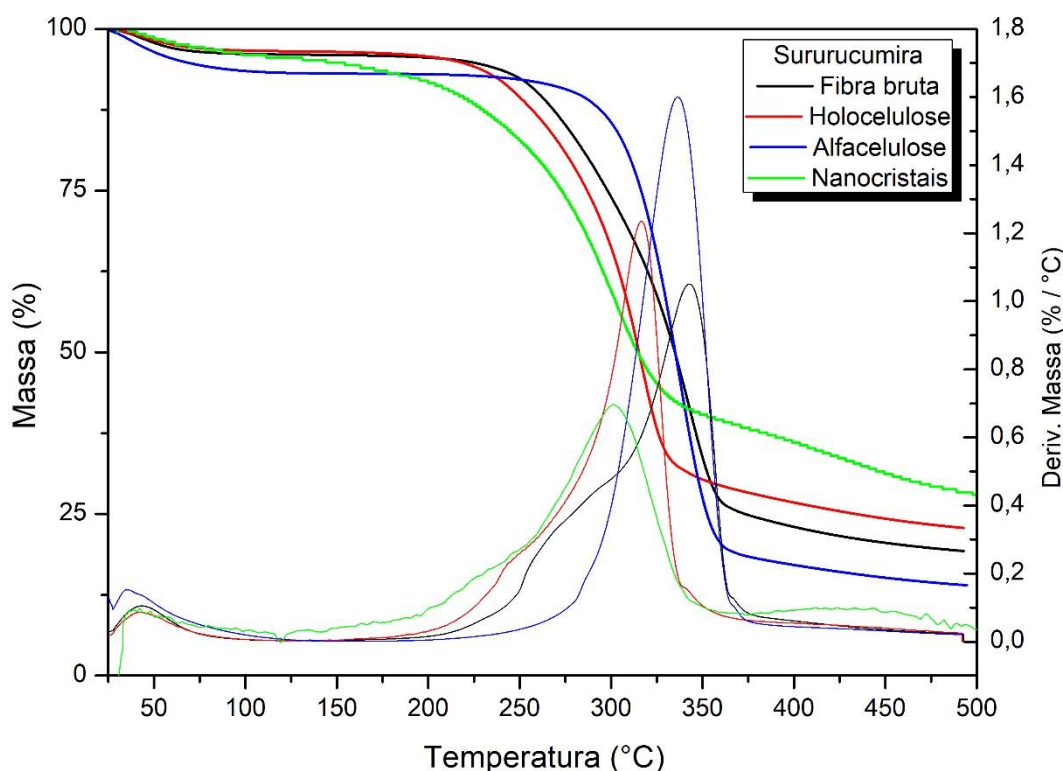


Figura 27: Curvas TG/dTG da fibra bruta, holocelulose e alfacelulose da surucumirá



Toda a diferença de temperatura de degradação com os processos de branqueamento se dá pela diferença nas estruturas dos três principais componentes da fibra lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina). A lignina é cheia de anéis aromáticos e ramificações o que leva a ter uma maior estabilidade, logo uma maior temperatura de degradação, a hemicelulose é constituída de vários sacarídeos de tamanho reduzido comprovando a baixa temperatura de degradação, já a celulose é constituída de cadeias longas de glicose sem ramificações, o que gera uma estrutura mais ordenada e de maior estabilidade térmica (YANG *et al.*, 2007).

Sabe-se que quanto maior a cristalinidade de um polímero, ou seja, quanto mais ordenado ele se encontra, maior é a sua estabilidade térmica (CALLISTER, 2008), mas observando a Figura 25, Figura 26 e Figura 27, nas curvas de legenda “Nanocristais” vê-se que a estabilidade térmica dos mesmos não tendem a essa afirmação, isto acontece pois a adição de grupos sulfatos, que aconteceu na hidrólise ácida por H_2SO_4 , diminui significativamente a termoestabilidade da celulose (ROMAN; WINTER, 2004), exercendo um efeito catalítico nas reações de degradação térmica (TEIXEIRA *et al.*, 2010), que sem encontra na faixa de 7% a 13% sobre a degradação da alfacelulose.

DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

A análise gerou as figuras (Figura 28, Figura 29 e Figura 30) que mostram os difratogramas de raio-x das amostras de juta, malva e surucucumirá. Analisando esses difratogramas observou-se que as fibras brutas e a holocelulose, de todas as amostras, possuem uma forma cristalina de celulose tipo I, já a alfacelulose e os nanocristais apresentam uma forma cristalina de celulose tipo II, como já descrito por autores variados, como DRIEMEIER e CALLIGARIS (2011), FRENCH e SANTIAGO CINTRÓN (2013), VANDERHART e ATALLA (1984). Esta polimorfização da celulose, tipo I \rightarrow II ocorre após o ataque de um hidróxido (potássio, cálcio, sódio, entre outros), em condições e quantidades pré-definidas, onde durante a lavagem da suspensão básica as formas são convertidas em “hidratos de celulose” e na secagem são convertidos em celulose II.

Figura 28: Difratogramas de raio-x das amostras de juta.

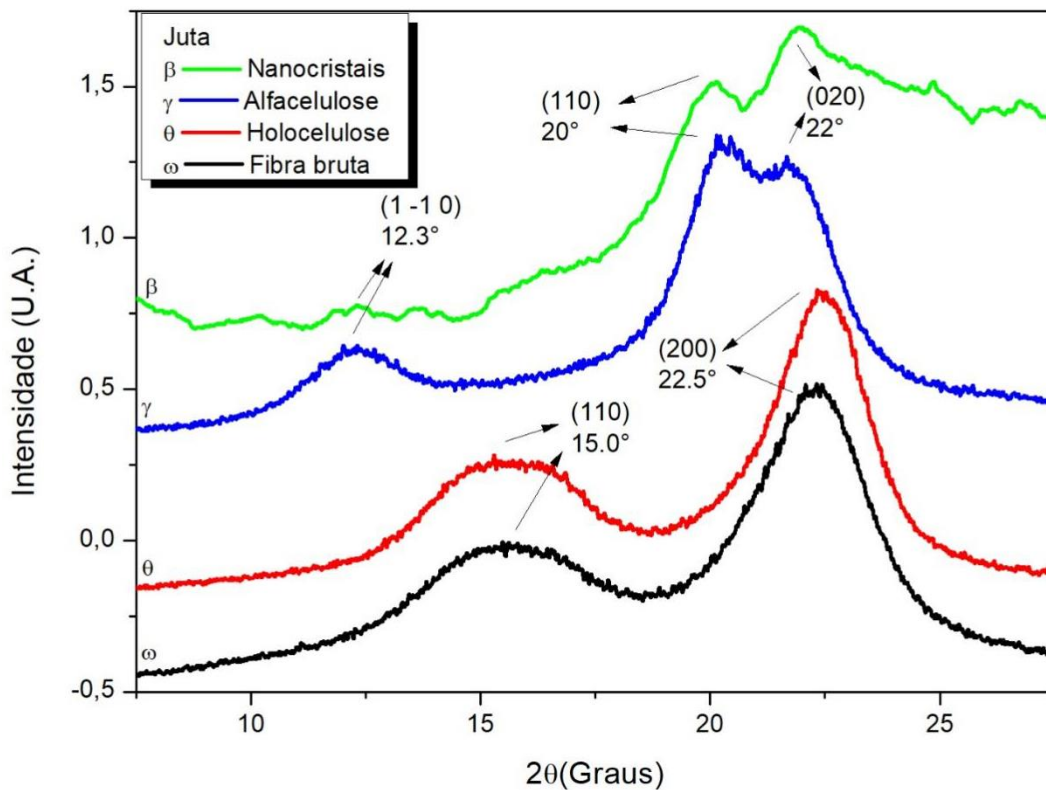


Figura 29: Difratomogramas de raio-x das amostras de malva.

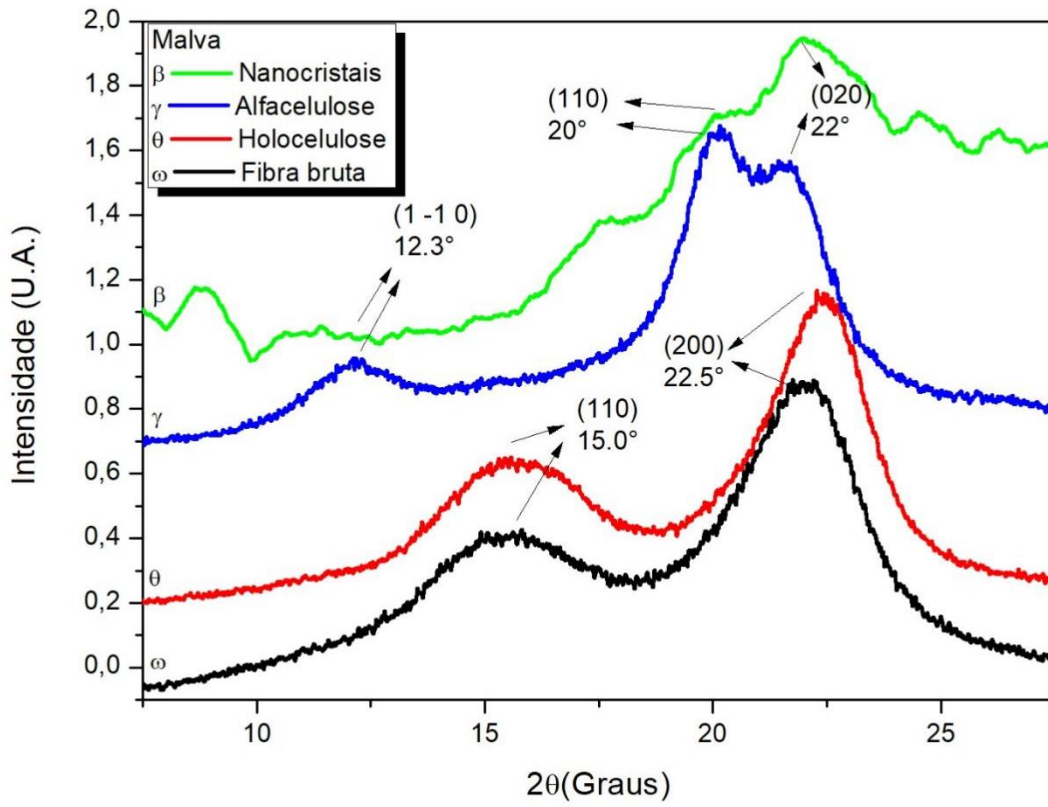
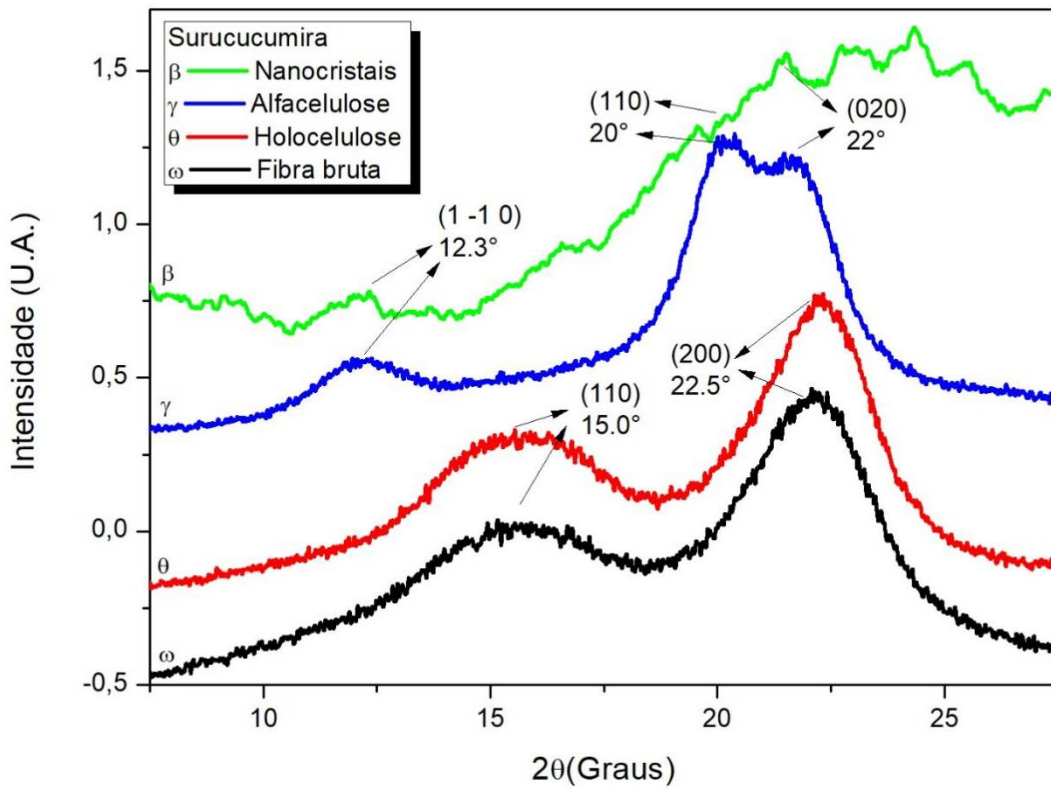


Figura 30: Difratomogramas de raio-x das amostras de surucucumirá



Os tratamentos químicos feitos em cima das amostras brutas resultam na retirada de elementos amorfos, como a lignina e a hemicelulose que causam um desordenamento no sólido apresentado. A cristalinidade indica o grau de ordem estrutural de um sólido, quanto maior o valor, mais ordenado o sólido se encontra logo, mais cristalino ele é. Com a retirada dos elementos que causam a desordem, há o aumento da cristalinidade que é mostrado na Tabela 5. Para calcular-se este índice usou-se, para celulose tipo I, a equação de Segal (FRENCH; SANTIAGO CINTRÓN, 2013; SEGAL *et al.*, 1959) e, para celulose tipo II, a equação de Revol (REVOL; DIETRICH; GORING, 1987).

Tabela 5: Valores dos índices de cristalinidade das amostras de juta, malva e surucucumirá

Amostras	Fibra Bruta	Holocelulose	Alfacelulose	Nanocristais
Juta	68,16%	76,36%	79,91%	82,41%
Malva	60,96%	72,85%	77,66%	89,09%
Surucucumirá	54,04%	63,93%	78,62%	89,55%

POSSÍVEL APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS

A preparação de nanocompósitos utilizando como reforço de matriz nanomateriais celulósicos já é bem explorada atualmente, existem métodos para sua execução já bem consolidados, como métodos de *casting*/evaporação, e outros ainda caminhando, como moldagem por transferência de resina e *layer-by-layer* (OKSMAN *et al.*, 2016). Um dos grandes desafios da área é vencer a agregação do material, principalmente em partículas nanométricas de celulose as quais possuem uma grande quantidade de grupos hidroxila em sua superfície, isto é uma grande desvantagem quando trabalha-se com matriz apolares ou, até mesmo, dispersão do reforço em solventes apolares (REID; VILLALOBOS; CRANSTON, 2016). A agregação do material diminui a superfície de contato do reforço fazendo com que haja uma menor interação matriz-reforço e acabando por piorar as propriedades da matriz.

Um reforço bem disperso pode melhorar as propriedades de barreira de filmes, como diminuir a permeabilidade de gases, de vapor de água, aromas e até mesmo luz, o contrário ocorre se houver agregação de reforço, pois cria-se “vazios” os quais facilitam

a difusão de gases, diminuindo assim as propriedades de barreira de um filme (FEREYDOON; EBNEAJJAD, 2013; LEMAHIEU *et al.*, 2011; QUIÉVY *et al.*, 2010).

Um ponto a se atentar para essa possível aplicação seria qual método escolher, notamos que para nosso caso, e tudo ao seu redor, o método de *casting* seria o melhor indicado, por poder ser feito em um laboratório com o mínimo de equipamento possível.

Pensando novamente em agregação, a escolha do ácido sulfúrico na hidrólise foi o mais correto possível, pois com isso há a formação de uma superfície carregada com grupos sulfatos, promovendo assim uma melhor dispersão das nanopartículas em meio aquoso, que também foi o meio (polar) que idealizamos para que haja interação matriz-reforço sem precisar fazer inserção de grupos químicos nos nanocristais (ARAKI *et al.*, 1999; MARIANO; DUFRESNE, 2017).

A quantidade de reforço é um outro ponto a se tocar quando conversamos sobre nanocompósitos, uma quantidade exacerbada de reforço acaba por prejudicar a matriz, assim como uma quantidade muito abaixo do necessário acaba por não trazer nenhum benefício. Um método muito utilizado para se calcular uma estimativa dessa quantidade de reforço foi reportado nas primeiras publicações sobre reforço de matriz polimérica com nanocristais de celulose, e nos traz uma fórmula (Equação 3) de volume crítico de reforço, sendo ele dependendo apenas da razão de aspecto das nanopartículas (FAVIER; CHANZY; CAVAILLE, 1995).

$$\phi_c = \frac{0,7}{\frac{L}{d}} \quad (3)$$

Analisando nossos resultados, temos que o volume crítico a ser utilizado, em porcentagem, é de $10,04 \pm 0,30\%$ para os nanocristais de Juta, $10,97 \pm 0,30\%$ para os nanocristais de Malva e $8,6 \pm 0,2\%$ para os nanocristais de Surucumirá. É reportado na literatura que nanopartículas mais longas (+ 300nm) tendem a mostrar uma melhora nas propriedades mecânica de tração da matriz, já partículas mais curtas tendem a mostrar uma melhora nas propriedades de barreira, tanto para gás quanto para água, o que seria o caso dos nanocristais gerados neste trabalho (vide Tabela 3) (ABDULKHANI *et al.*, 2014; BRAS *et al.*, 2010; ESPINO-PÉREZ *et al.*, 2013; FLAUZINO NETO *et al.*, 2016; MARIANO; DUFRESNE, 2017).

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram caracterizadas as propriedades químicas e físicas das fibras de Juta (*Corchorus capsularis L.*), de Malva (*Urena lobata L.*) e de Surucucumirá (*Spathelia excelsa* (Krause) Cowan & Brizicky [sin. *Sohnroyia excelsa K.*]). As duas primeiras foram comparadas com trabalhos já existentes que corroboram com os resultados obtidos, já a terceira foi tratada como uma matéria prima pioneira por não localizarmos em nosso levantamento bibliográfico informações a respeito de suas propriedades físicas e químicas. A partir das micrografias de MEV pôde-se observar a remoção parcial de lignina e hemicelulose, que se tornou evidente na fibrilação da celulose corroborando com a análise de FTIR através da diminuição da intensidade dos picos em relação à lignina. A hidrólise ácida das fibras de celulose levou a uma suspensão de nanocristais que pôde ser mostrada através de micrografias de AFM e os resultados de DRX confirmaram, como esperado, a celulose tipo I (nativa) e a tipo II após o tratamento alcalino nas fibras, assim como o aumento da cristalinidade após os tratamentos nas fibras. Os resultados que obtivemos são corroborados por alguns trabalhos encontrados na literatura mostrando que com os valores calculados da razão de aspecto (13,95; 12,77 e 16,3 respectivamente) esses nanocristais, se aplicados a um compósito com volume crítico estimado de 10% (juta), 11% (malva) e 9% (surucucumira), podem ser utilizados para aumentar as propriedades de barreira de matrizes poliméricas.

REFERÊNCIAS

ABDULKHANI, A. *et al.* Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 35, p. 73–79, 2014.

ABRAHAM, E. *et al.* Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.

ACOSTA, A. Extractivism and neoextractivism: two sides of the same curse. In: FUNDACIÓN ROSA LUXEMBURG; TRANSNATIONAL INSTITUTE (Eds.). . **Beyond Development: Alternative Visions from Latin America**. 1st. ed. Quito: [s.n.]. p. 61–86.

ALMEIDA, É. V. R. DE. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2009.

ANGELLIER, H. *et al.* Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology. **Biomacromolecules**, 2004.

ANGELLIER, H. *et al.* Starch nanocrystal fillers in an acrylic polymer matrix. **Macromolecular Symposia**, v. 221, n. 1, p. 95–104, 2005.

ARAKI, J. *et al.* Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 1998.

ARAKI, J. *et al.* Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. **Journal of Wood Science**, v. 45, n. 3, p. 258–261, 1999.

ARUN, M.; VINCENT, S.; KARTHIKEYAN, R. Development and characterization of sisal and jute cellulose reinforced polymer composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 556–561, 2020.

ATKINSON, R. R. **Jute, Fibre to Yarn**. 1965

AUAD, M. L. *et al.* Characterization of nanocellulose- reinforced shape memory polyurethanes. **Polymer International**, 2008.

ÁVILA, P. DE S. **Estudo dos processos de extração alcalina e hidrólise enzimática para produção de polpa solúvel grau acetato.** [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2016.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. **Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field***Biomacromolecules*, 2005.

BARBOSA, E. **Malva e Juta: a microeconomia verde do Amazonas.** Disponível em: <<https://administradores.com.br/artigos/malva-e-juta-a-microeconomia-verde-do-amazonas>>. Acesso em: 7 ago. 2021.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 2005.

BENTES, J. G. **INFLUÊNCIA DO ESPAÇAMENTO NA PRODUTIVIDADE DE SEMENTES DE MALVA (*Urena lobata* L.) EM TERRA FIRME NO AMAZONAS.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS, 2015.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 1999.

BOTARO, V. R. **Deslignificação organossolve de bagaço de cana de açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 1996.

BRAS, J. *et al.* Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, v. 32, n. 3, p. 627–633, 2010.

BUDTOVA, T.; NAVARD, P. Cellulose in NaOH–water based solvents: a review. *Cellulose*, v. 23, n. 1, p. 5–55, fev. 2016.

CALAHORRA, M. E. *et al.* Thermogravimetric analysis of cellulose: Effect of the molecular weight on thermal decomposition. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 37, n. 12, p. 3305–3314, 1989.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução.** Sétima edi ed.

Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2008.

CANEVAROLO, S. **Técnicas De Caracterização de Polímeros**. 1ª ed. [s.l.] Artliber, 2004. v. 01

CÉSAR, N. R. **Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita *Typha domingensis***. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2013.

CÉSAR, N. R. *et al.* Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 449–460, 2015.

CHAND, N.; FAHIM, M. Jute-reinforced polymer composites. In: **Tribology of Natural Fiber Polymer Composites**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 111–130.

CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose using Ultrasonication Combined with a Microwave-assisted Pretreatment Process. **BioResources**, v. 11, n. 2, 2016.

CIFTCI, D.; FLORES, R. A.; SALDAÑA, M. D. A. Cellulose Fiber Isolation and Characterization from Sweet Blue Lupin Hull and Canola Straw. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2773–2781, 2018.

CORDEIRO, M. DE A. *et al.* HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO CAROÇO DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA MART) PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 1, 2019.

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

DE MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

DE MORAIS TEIXEIRA, E. *et al.* Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, 2010.

DE SOUZA, E. E. **Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a**

partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofone. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

DONG, S.; BORTNER, M. J.; ROMAN, M. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: A central composite design study. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 76–87, 2016.

DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, 1998.

DRIEMEIER, C.; CALLIGARIS, G. A. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose i materials. **Journal of Applied Crystallography**, 2011.

DUFRESNE, A. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. **Composite Interfaces**, v. 10, n. 4–5, p. 369–387, 2003.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials.** Berlin, Boston: DE GRUYTER, 2012.

EICHHORN, S. J. *et al.* **Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites** **Journal of Materials Science**, 2010.

EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303–315, 2011.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. *et al.* The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, 2008.

ESPINO-PÉREZ, E. *et al.* Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, 2013.

FASANYA, O. O. *et al.* Characterization of Sansevieria Liberica & Urena Lobata Fibers as Potential Sorbent Materials for Crude Oil Clean Up. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–16, 2020.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, v. 28, n. 18, p. 6365–6367, 1995.

FENGEL, D.; STOLL, M. Crystals of cellulose grown from TFA solution. **Wood Science and Technology**, 1989.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. [s.l.] De Gruyter, 2011.

FEREYDOON, M.; EBNESAJJAD, S. Development of High-Barrier Film for Food Packaging. In: **Plastic Films in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 71–92.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource Technology**, 2009.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chemistry**, 2009.

FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 143–152, 2016.

FREITAS, A. C. DE *et al.* Constituintes químicos do caule de *Spathelia excelsa* (rutaceae) e atividade frente a *Aedes aegypti*. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2068–2072, 2009.

FRENCH, A. D.; SANTIAGO CINTRÓN, M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 583–588, 2013.

FROMMER, J. **Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy in Organic Chemistry** *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1992.

GARCÍA-GARCÍA, D. *et al.* Optimizing the yield and physico-chemical properties of pine cone cellulose nanocrystals by different hydrolysis time. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 2925–2938, 2018.

GARCIA FILHO, F. DA C. *et al.* Thermal behavior of graphene oxide-coated piassava fiber and their epoxy composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5343–5351, 2020.

HANLEY, S. J. *et al.* Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from *Micrasterias denticulata*; evidence for a chiral helical microfibril twist.

Cellulose, 1997.

HEARLE, J. W. S. A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 28, n. 117, p. 432–435, 1958.

HERZOG, R. O.; JANCKE, W. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose. **Zeitschrift for Physik**, v. 3, n. 3, p. 196–198, 1920.

HESS, K.; KIESSIG, H. Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 49B, n. 1, 1941.

HESS, K.; TROGUS, C. Über Ammoniak-Cellulose (Vorläuf. Mitteil.). **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, v. 68, n. 10, p. 1986–1988, 1935.

INPE. **A taxa consolidada de desmatamento por corte raso para os nove estados da Amazônia Legal (AC, AM, AP, MA, MT, PA, RO, RR e TO) em 2019 é de 10.129 km²**. Disponível em: <http://www.inpe.br/noticias/noticia.php?Cod_Noticia=5465>. Acesso em: 3 ago. 2021.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites** *Carbohydrate Polymers*, 2008.

JU, X. *et al.* An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 476–481, 2015.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G.; WILLIAMS, P. **Wood and cellulose: industrial utilization biotechnology, structure and properties**. [s.l.] Halsted Press, 1987.

KIZILTAS, A. *et al.* Cellulose NANOFIBER-polyethylene nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 6, 2016.

KLEMM, D. *et al.* **Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of Cellulose**. New York: Wiley-VCH, 1998.

KLEMM, D. *et al.* **Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material** *Angewandte Chemie - International Edition*, 2005.

KLEMM, D. *et al.* **Nanocelluloses: A new family of nature-based materials** *Angewandte Chemie - International Edition*, 2011.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J.; NORTHOLT, M. G. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibres. **Polymer communications Guildford**, v. 27, p. 290–292, 1986.

KUNDU, B. C. Jute' World's foremost bast fibre. I. Botany, agronomy, diseases and pests. **Economic Botany**, v. 10, p. 103–133, 2008.

LEMAHIEU, L. *et al.* Extrusion of Nanocellulose-Reinforced Nanocomposites Using the Dispersed Nano-Objects Protective Encapsulation (DOPE) Process. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 11, p. 984–991, 2011.

LI, M.-F.; SUN, R.-C. Chapter 7.4 - Liquefaction and Gasification of Cereal Straws. In: SUN, R.-C. (Ed.). **Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels**. Amsterdam: Elsevier, 2010. p. 253–265.

MAN, Z. *et al.* Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. **Journal of Polymers and the Environment**, 2011.

MARIANO, M.; DUFRESNE, A. Nanocellulose: Common Strategies for Processing of Nanocomposites. In: **Nanocelluloses: Their Preparation, Properties, and Applications**. Grenoble: [s.n.]. p. 203–225.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystal reinforced oxidized natural rubber nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

MARINELLI, A. L. *et al.* Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, 2011.

MARTINS, D. F. **Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

MIOTTO, K. **Antonio Nobre: A scientist advocates for the Amazon**. Disponível em: <<https://believe.earth/en/antonio-nobre-a-scientist-advocates-for-the-amazon/>>. Acesso em: 4 ago. 2021.

MIYASHIRO, D.; HAMANO, R.; UMEMURA, K. A Review of Applications Using Mixed Materials of Cellulose, Nanocellulose and Carbon Nanotubes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 186, 2020.

MOON, R. J. *et al.* **Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites** **Chemical Society Reviews**, 2011.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. [s.l.] Universidade Federal de Sao Carlos, 2010.

MOREIRA, W. A. DOS S. *et al.* Chemical Constituents from the Roots of *Spathelia excelsa* and their Antiprotozoal Activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1089–1094, 2009.

MUKHERJEE, S. M.; SIKORSKI, J.; WOODS, H. J. Electron-Microscopy of Degraded Cellulose Fibres. **Journal of the Textile Institute Transactions**, v. 43, n. 4, p. T196–T201, 1952.

MUKHERJEE, S. M.; WOODS, H. J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. **Biochimica et biophysica acta**, v. 10, n. 4, p. 499–511, 1953.

NICKERSON, R. F.; HABRLE, J. A. Cellulose Intercrystalline Structure. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 1507–1512, 1947.

NISHIYAMA, Y. *et al.* Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, 2003.

NJOKU, C. E. *et al.* Characterization of *Urena lobata* Fibers after Alkaline Treatment for Use in Polymer Composites. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–12, 2020.

NOBRE, A. D. **Fenix Amazônico na revista Arquitetura & Construção**. Disponível em: <<http://fenixamazonico.blogspot.com/2012/04/fenix-amazonico-na-revista->

arquitetura.html>. Acesso em: 7 ago. 2021.

OKSMAN, K. *et al.* Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, 2006.

OKSMAN, K. *et al.* Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 2–18, 2016.

ORTS, W. J. *et al.* Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, 2005.

PEARSON, F. G.; MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. **Journal of Polymer Science**, 1960.

PIRANI, J. R. FLORA DA RESERVA DUCKE, AMAZONAS, BRASIL: RUTACEAE. **Rodriguésia**, v. 56, n. 86, p. 189–204, 2005.

POLETTO, M.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. In: **Cellulose - Fundamental Aspects**. [s.l.] InTech, 2013.

PURZ, H. J.; GRAF, H.; FINK, H. P. Electron microscopic investigations of fibrillar and coagulation structures of cellulose. **Papier**, 1995.

QUIÉVY, N. *et al.* Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 306–314, 2010.

RAHMAN, S.; LUTFAR, L. B.; VAN DEN OEVER, M. J. A. **Jute Reinforced Polyolefines for Industrial Applications**. 2009

RÅNBY, B. G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 11, p. 158–164, 1951.

RÅNBY, B. G.; BANDERET, A.; SILLÉN, L. G. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 3, p. 649–650, 1949.

RAZERA, I. A. T. *et al.* Treatments of jute fibers aiming at improvement of fiber-phenolic matrix adhesion. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 417–421, 2014.

- REDDY, K. O.; MAHESWARI, C. U.; SHUKLA, M. Physico-Chemical Characterization of Cellulose Extracted from Ficus Leaves. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 7, n. 4, p. 496–499, 1 ago. 2013.
- REID, M. S.; VILLALOBOS, M.; CRANSTON, E. D. Cellulose nanocrystal interactions probed by thin film swelling to predict dispersibility. **Nanoscale**, v. 8, n. 24, p. 12247–12257, 2016.
- REVOL, J. F.; DIETRICH, A.; GORING, D. A. I. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 8, p. 1724–1725, 1987.
- ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, 2004.
- RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 1961.
- SANTOS, R. M. DOS *et al.* Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, 2013.
- SCHUERCH, C. Methods of wood chemistry. vol. II. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 6, n. 11, p. 1943–1944, 1968.
- SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SHI, J. *et al.* A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. **BioResources**, 2011.
- SILVA, D. DE J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Cellulose whiskers. **O Papel**, 2009.
- SILVA, R. *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
- SILVÉRIO, H. A. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427–436, 2013.

SIMPLICIO, E. DA S. **Isolamento de nanofibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar e engaços de dendê obtidas por hidrólise enzimática.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2017.

SKOOG, D. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry.** 9^a ed. Stamford: Brooks Cole, 2013.

STIPANOVIC, A. J.; SARKO, A. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. **Macromolecules**, v. 9, n. 5, p. 851–857, 1976.

ŠTURCOVÁ, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, 2005.

SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review** **Bioresource Technology**, 2002.

TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. **Group**, 1997.

TAPPI. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. **TAPPI test methods**, 2002.

TAPPI. Lignin in Wood and Pulp. **T222 Om-02**, 2006.

TAPPI T 203 CM-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. **TAPPI TEST METHODS. Technical Association of Pulp and Paper Industry. Atlanta, GA. Tappi Press.**, 1999.

TEIXEIRA, E. DE M. *et al.* Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264–268, 2010.

TOLEDO, L. R.; SOUZA, E. DE. **Gente de fibra.** Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,ERT183007-18283,00.html>>. Acesso em: 7 ago. 2021.

UIEDA, B. **OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE ÁRVORES PIONEIRAS AMAZÔNICAS E PROCESSAMENTO DE NANOBIOCOMPÓSITOS DE PHBV/NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE EUCALIPTO NO ESTADO FUNDIDO.** [s.l.] Universidade Federal de São Carlos,

2014.

VANDERHART, D. L.; ATALLA, R. H. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR. **Macromolecules**, v. 17, n. 8, p. 1465–1472, 1984.

WADA, M. *et al.* Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Macromolecules**, 2004.

WANG, Q. Q. *et al.* Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC. **Cellulose**, v. 19, n. 6, p. 2033–2047, 2012.

WANG, Q.; ZHAO, X.; ZHU, J. Y. Kinetics of Strong Acid Hydrolysis of a Bleached Kraft Pulp for Producing Cellulose Nanocrystals (CNCs). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 27, p. 11007–11014, 2014.

WWF. **About the Amazon.** Disponível em: <https://wwf.panda.org/discover/knowledge_hub/where_we_work/amazon/about_the_amazon/>. Acesso em: 3 ago. 2021.

WWF. **AMAZON.** Disponível em: <<https://www.worldwildlife.org/places/amazon>>. Acesso em: 3 ago. 2021.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

ZHANG, W.; OKUBAYASHI, S.; BECHTOLD, T. Fibrillation tendency of cellulosic fibers - Part 3. Effects of alkali pretreatment of lyocell fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 2, p. 173–179, 2005.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.