



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A
PARTIR DA CASCA DE COCO (*COCOS NUCIFERA*)**

**Autora: Jéssica Marsal Mendes
Orientadora: Sandra Maria da Luz**

**Brasília, DF
2014**



JÉSSICA MARSAL MENDES

**OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA
CASCA DE COCO (*COCOS NUCIFERA*)**

Monografia submetida ao Curso de Graduação em Engenharia de Energia da
Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Sandra Maria da Luz.

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Mendes, Jéssica Marsal.

Obtenção de nanocristais de celulose a partir da casca de coco
(*cocos nucifera*)/Jéssica Marsal Mendes. Brasília: UnB, 2014.
49 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Prof.^a Dr.^a
Sandra Maria da Luz.

1. Nanocristais. 2. Biorrefinarias. 3. Biomassa. 4. Fibra de
coco. I. Luz, Sandra Maria da. II. Doutora.

CDU Classificação



Obtenção de nanocristais de celulose a partir da casca de coco (*cocos nucifera*).

Jéssica Marsal Mendes

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (26/11/14) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr.^a Sandra Maria da Luz
Orientadora UnB/ FGA

Prof. Pós - Dr.^a Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes
UnB/FGA

MSC. Rosineide Miranda Leão
UnB/FT

Brasília, DF
2014

Esse trabalho é dedicado aos meus amores: meus pais, Alcides e Lúcia, minha irmã Jossane e as minhas “florzinhas”.

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, meu criador, agradeço pela vida, pelas oportunidades e preparações concedidas até hoje. Depois aos meus pais, principalmente, a minha mãe Lúcia pelo incentivo, broncas, e pela confiança em mim depositada.

Agradeço a minha irmã Jossane pelo apoio, carinho, companheirismo e pelos chocolates. Ao meu irmão Gabriel, obrigada por toda a paciência e pelo socorro eletrônico.

Aos meus professores, agradeço pelo conhecimento a mim transmitido; principalmente a minha orientadora, professora Sandra pela confiança e oportunidade. Agradeço também à minha conselheira de pesquisa e trabalho, Rose pela paciência em ensinar, pelas valiosas dicas e pela ajuda a todo tempo.

Aos meus amigos e colegas por tudo que passamos até hoje e pela constante presença e carinho na minha caminhada.

Agradeço aos colegas dos Laboratórios de Microscopia de Varredura Eletrônica, de Análise Térmica, de Raio-X, de Ecologia dos Institutos de Biologia e Química da UnB.

“Filho meu, se aceitares as minhas palavras, e esconderes contigo os meus mandamentos, para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido, e para inclinares o teu coração ao entendimento, e se clamares por entendimento, e por inteligência alçares a tua voz, se como a prata a buscares e como a tesouros perdidos a procurares, então entenderás o temor do Senhor, e acharás o conhecimento de Deus.”

Provérbios, 2: 1-5.

RESUMO

A extração de nanocristais de celulose a partir de fontes renováveis tem recebido mais atenções devido às suas excelentes propriedades mecânicas (alta resistência e módulo específico) e proporção alta de benefícios ambientais. Este estudo teve como objetivo isolar e caracterizar os nanocristais de celulose da fibra de coco. A metodologia de produção dos nanocristais da celulose seguiu três diferentes etapas. A primeira foi um pré-tratamento com NaOH 5% (m/v), seguida por uma sequência de branqueamento e posteriormente a hidrólise com ácido sulfúrico 64% (m/m). O comportamento térmico e morfológico dos nanocristais foi investigado por espectroscopia de infravermelho com: transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica (TGA/DSC), raio-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas análises mostraram que houve uma redução dos picos na região do infravermelho entre 2400 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} e um aumento do pico em 890 cm^{-1} , referentes à lignina e as ligações C-O-C da celulose, respectivamente. As análises térmicas mostraram que a estabilidade térmica aumentou com a sequência de pré-tratamentos, porém para os nanocristais houve uma redução da estabilidade devido a degradação parcial da cadeia celulose. Os efeitos das condições de pré-tratamento sobre os nanocristais mostrou que o processo removeu os componentes da fibra gerando um aumento de 20% de cristalinidade para a amostra submetida a quatro etapas de branqueamento, seguidas de hidrólise de duas horas gerando nanocristais curtos.

Palavras-chave: Nanocristais. Fibra de coco. TGA. Raio-X. FTIR.

ABSTRACT

The extraction of cellulose nanocrystals from renewable sources has received more attention due to its excellent mechanical properties (high strength and specific modulus) and high proportion of environmental benefits. This study aimed to isolate and characterize the cellulose nanocrystals coir. The methodology of production of cellulose nanocrystals followed three different stages. The first was a pre-treatment with 5% NaOH (w/v), followed by a bleaching sequence and subsequently to hydrolysis with H₂SO₄ 64% (m/m). The thermal and morphological behavior of nanocrystals was investigated by infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis (TGA / DSC), x-ray and scanning electron microscopy (SEM). These analyzes showed that a reduction of the peaks in the infrared region between 2400 cm⁻¹ and 1730 cm⁻¹ and an increase in the peak at 890 cm⁻¹, related to lignin and cellulose C-O-C bonds, respectively. The thermal analysis showed the increased of the thermal stability with the following pre-treatments, but for the nanocrystals has reduced stability due to partial degradation of the cellulose chain. The effects of the pretreatment conditions on the nanocrystals showed that the process has removed the components of the fiber generating an increase of 20% crystallinity in the sample subjected to four bleaching stages, followed by two hours hydrolysis generating short nanocrystals.

Keywords: Nanocrystals. Coir. TGA. X-ray FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fontes de biomassa	14
Figura 2 - Principais componentes das fibras naturais.....	15
Figura 3 – Diversas camadas da parede celular.....	16
Figura 4 - Celulose apresentada em sua forma linear	20
Figura 5 - Transformação da celulose I em suas demais formas.....	22
Figura 6 - Camadas características do coco	23
Figura 7 - Fibras de coco in natura.	24
Figura 8 - Sequência para a obtenção dos nanocristais de celulose da fibra de coco.....	29
Figura 9 - Métodos de Caracterização aplicados aos Nanocristais de celulose.	31
Figura 10 - Sequencia para a obtenção dos nanocristais.....	33
Figura 11 - Espectro de FTIR na região de 400 a 4000 cm^{-1}	34
Figura 12 - Espectro de FTIR da região de 400 a 1800 cm^{-1}	35
Figura 13 – Espectros de FTIR dos nanocristais de celulose.	36
Figura 14 - Curvas TGA dos produtos das sequencias de tratamentos.....	37
Figura 15 - Curvas DTG da fibra de coco in natura e das sequências de tratamento.....	38
Figura 16 - Curvas TGA dos nanocristais.....	39
Figura 17 – Curvas DSC dos nanocristais em comparação com a fibra de coco in natura.....	40
Figura 18 – Curvas de Raio-X das fibras in natura e das amostras da sequencia de tratamentos.	41
Figura 19 – Micrografias de MEV da fibra de coco (A) IN , (B) 1P, (C) 2P, (D) 1B, (E) 4B e (F) 4B degradação da fibra.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das Fibras de Coco (Moura, 2014).	25
Tabela 2- Principais picos nos espectros de FTIR das amostras de fibras analisadas (Rosa et al., 2010).....	36
Tabela 3 – Informações obtidas a partir das análises de Raio-x para os nanocristais e produtos em cada fase de tratamento.	42

SUMÁRIO

1. BIOMASSA VEGETAL, FONTES DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	14
1.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (MLC).....	14
1.1.1 A ultraestrutura da célula vegetal.....	15
1.1.2. Os extrativos.....	17
1.1.3. A Hemicelulose.....	18
1.1.4. A Lignina.....	18
1.1.5. A Celulose.....	19
1.2. A FIBRA DE COCO.....	23
2. TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	26
3. METODOLOGIA.....	28
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE COCO.....	28
3.2. METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE COCO.....	29
3.2.1. Pré-tratamento.....	29
3.2.2. Branqueamento para remoção da lignina.....	30
3.2.3. Hidrólise.....	30
3.3. CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	30
3.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.3.2. Análise Térmica.....	31
3.3.3. Raio-X.....	31
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	34
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS POR ANÁLISE TÉRMICA.....	37
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E NANOCRISTAIS POR RAIOS-X.....	40
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS E PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DAS ETAPAS DE TRATAMENTO POR MEV.....	43
CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de dejetos de materiais lignocelulósicos é gerada pelas agroindústrias, e por isso há uma demanda crescente para se encontrar uma forma de reaproveitar ou diminuir esses ‘resíduos agrícolas’ ricos em celulose. A fibra de coco verde é um dos vários tipos de subprodutos da agroindústria que necessitam de novas formas de uso (Rosa et al., 2010). Como solução desse problema várias pesquisas têm sido realizadas no intuito de aproveitar o material lignocelulósico, como por exemplo, obtenção de nanocristais para reforço de compósitos e uso em setores automotivo, aeroespacial entre outros.

A confecção de matrizes poliméricas reforçadas por cristais de celulose têm um grande potencial de aplicação industrial, devido ao fato de sua existência na natureza de forma abundante, tendo em vista que a celulose está em todas as fibras naturais e tem origem de fontes renováveis (Lunz *et al.*, 2012). Esses cristais de celulose, podem ser obtidas de diversas fontes como fibras de coco, curaua, bagaço de cana, entre outras fibras (Rosa et al, 2010).

Neste trabalho foi realizada uma metodologia para a obtenção dos nanocristais de celulose com três etapas distintas.: A primeira fase de tratamento foi o pré-tratamento com hidróxido de sódio 5% (m/v). A segunda, o branqueamento com clorito de sódio 3,3% (m/v) e ácido acético, e a última fase, a hidrólise com ácido sulfúrico a 64% (m/m). Esses tratamentos tiveram por objetivo remover os resíduos, extrativos e outros elementos presentes nas fibras, como a lignina e a hemicelulose, obtendo-se celulose cristalina, ou seja, nanocristais de celulose. E, para determinar as características dos nanocristais de celulose foram realizadas diversas técnicas como TGA, FTIR, MEV e raio-X.

1. BIOMASSA VEGETAL, FONTES DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

Biomassa é todo recurso renovável, matéria orgânica vegetal ou animal, que pode ter como uma das finalidades, a produção de energia. A biomassa utiliza a luz solar para produção da fotossíntese que é a base dos processos biológicos (MMA, 2013). A Figura (1) mostra os vários grupos de biomassa e as fontes que compõem estes grupos.

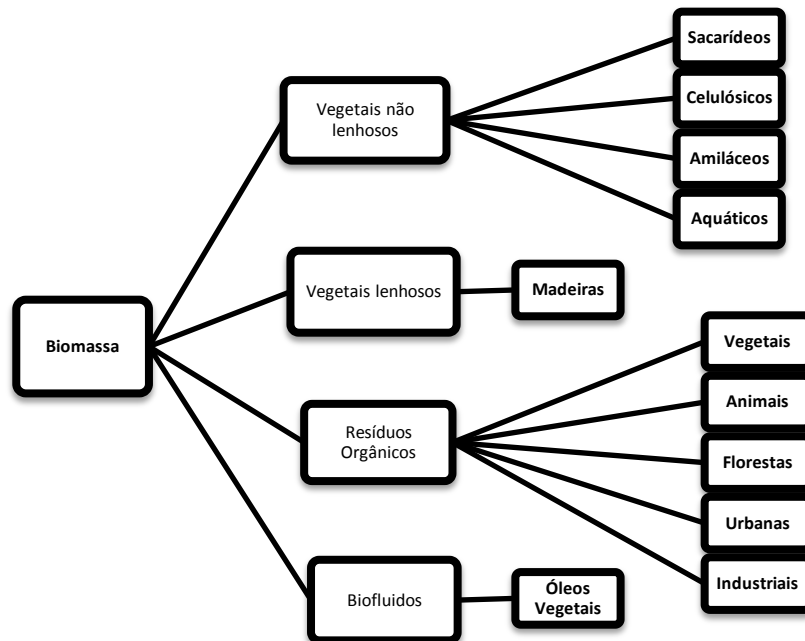


Figura 1- Fontes de biomassa (Ferraz, 2011).

A biomassa pode ser utilizada de várias formas como, por exemplo, na queima direta em caldeiras ou fornos para a geração de energia, entretanto a baixa eficiência e os altos impactos ambientais impulsionaram o desenvolvimento de novas tecnologias, como a produção de novos materiais e combustíveis (MMA, 2013).

1.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (MLC)

A biomassa vegetal é essencialmente constituída por materiais lignocelulósicos (MLC), que vêm despertando grande interesse pelo seu potencial de uso como material alternativo na indústria, pois são renováveis, disponíveis em larga escala e baratos, além de poderem ser utilizados para geração de combustíveis ou matéria prima na indústria química. Alguns processos, baseados na filosofia de “refinamento da biomassa” tem como principal objetivo a separação dos componentes dos MLC como: celulose, hemicelulose e lignina para

sua posterior utilização em diferentes produtos finais. Estes novos processos devem satisfazer uma série de requisitos, como viabilidade econômica, eficiência na transformação e baixo impacto ambiental (Johar et al, 2012).

A fibra natural é composta por celulose, lignina e hemicelulose, e pequenas quantidades de extrativos e cinzas. A matéria inorgânica é composta pelas cinzas que provem de compostos inorgânicos absorvidos pela planta durante seu crescimento, e são obtidos a partir da combustão total do material orgânico em fornos acima de 600°C (Luz, 2010). A Figura (2) mostra os principais componentes das fibras, segundo Luz (2010), a celulose e a hemicelulose compõem a parede celular, sendo a primeira os tijolos e a segunda, os revestimentos, já a lignina seria o cimento, com a função de unir as células e fazer o material mais rígido.

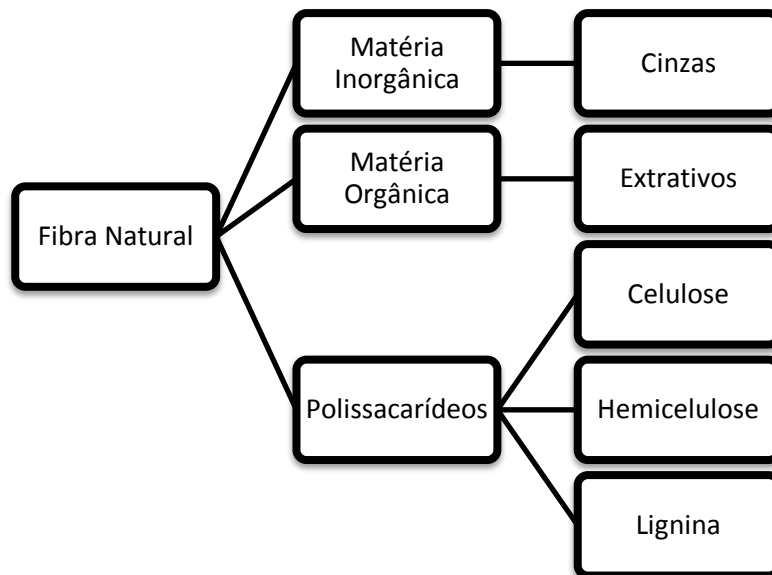


Figura 2 - Principais componentes das fibras naturais (Leão, 2012).

1.1.1 A ultraestrutura da célula vegetal

Ferreira (2003) descreve que a parede celular vegetal é constituída por microfibrilas de celulose cristalina e por uma matriz de hemicelulose, substâncias pécicas e lignina. Estes diversos polímeros estão ligados em uma trama, cuja coesão é garantida por forças intermoleculares e ligações de Van der Waals, ligação de hidrogênio, ligações iônicas e covalentes (Machado e Ferreira, 2003).

Na parede celular dos MLC pode ser observada uma demarcação clara entre as camadas individuais, o que pode ser visto com microscópio eletrônico (Klock et al., 2005). A Figura (3) apresenta a estrutura da parede celular, onde as paredes primária e secundária são constituídas por microfibrilas e estas são formadas por microfibrilas. As microfibrilas são compostas de moléculas de celulose que quando em arranjos organizados apresentam uma estrutura micelar, o que lhes confere propriedade cristalina (Vendruscolo, 2005).

A ultraestrutura da célula vegetal é composta por diversas paredes, divididas em várias camadas: a parede primária (P), parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3), como apresentado na Figura (3). Cada uma das camadas está composta por microfibrilas celulósicas orientadas de forma definida de acordo com a camada (Carvalho et al., 2009). A disposição das camadas da parede celular em forma concêntrica é originada pela diferente orientação dos elementos estruturais, como também pelas diferenças na composição química. Assim, os componentes das camadas são subdivididos em (Klock et al., 2005):

- Componente estrutural: a celulose e
- Componentes subestruturais: as polioses (hemiceluloses) e a lignina.

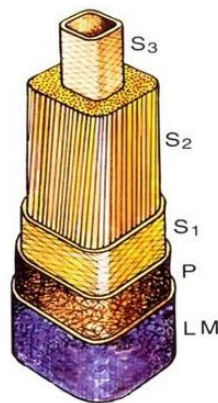


Figura 3 – Diversas camadas da parede celular (Klock et al., 2005)

Ao se retirar a lignina e a hemicelulose (polioses) pode-se observar a fibrila, textura do elemento celulósico visível (Klock et al., 2005). A Parede Primária (P) das fibrilas de celulose é estruturada em camadas finas cruzadas, com um aspecto de rede. Essa é a primeira camada depositada durante o desenvolvimento da célula, e por consequência, a orientação das fibrilas na camada mais externa é mais torcida. Mesmo que as fibrilas simples sejam capazes de cruzar a parede primária, esta camada possui, em princípio, uma quantidade de celulose muito pequena, sua estrutura contém hemiceluloses, pectina e proteínas, todas imersas em uma matriz de lignina (Klock et al., 2005).

A Parede Secundária (S) está localizada após a parede primária, iniciada depois que o seu crescimento superficial se completou. É a camada mais espessa da célula, consistindo de três camadas: uma externa (S1), uma média (S2) e uma interna (S3). (Figura 3) (Klock et al., 2005). A camada S1 apresenta as fibrilas de celulose em orientação helicoidal suave, com diversas subcamadas extremamente finas e sobrepostas. Esta é a camada mais lignificada, aproximando-se da composição da parede primária e sendo também mais resistente ao ataque de fungos que a camada seguinte. A camada S2 é a porção principal da célula, a mais espessa, e com porcentagem de celulose podendo chegar a 90% ou mais (Figura 3). Devido a inclinação pequena das fibrilas, a camada S2 é responsável pela resistência à tração, enquanto a S1 é encarregada da resistência à compressão, pois as fibrilas estão bem inclinadas ao longo do eixo da célula. Na camada interna S3 as fibrilas de celulose são organizadas em uma inclinação leve, entretanto não de uma maneira estritamente paralela. Essa camada contém uma concentração mais intensa de substâncias não estruturais, o que confere a superfície um aspecto mais ou menos liso (Klock et al., 2005).

1.1.2. Os extrativos

Os extrativos são compostos químicos que não fazem parte da estrutura da parede celular e estão concentrados principalmente na casca, portanto são considerados constituintes secundários. Apresentam um baixo teor em relação à massa total da celulose e, na maioria dos casos, a sua completa extração não pode ser alcançada em um único processo de polpação, sendo realizado em etapas (Morais et al., 2005. Seefeldt, 2012).

Os extrativos são solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros, possuem baixa massa molecular e somam pequenas quantidades. Os compostos englobados como extrativos são: óleos essenciais, resinas, taninos, graxas e pigmentos (Morais et al., 2005). Os extrativos lipofílicos presentes nos extrativos, quando não retirados nos processos anteriores à extração da celulose, formam um aglomerado durante as próximas etapas, criando incrustações que provocam a diminuição da qualidade do produto e redução da produção, bem como também o aumento do gasto com manutenção (Seefeldt, 2012).

Na determinação do teor de extrativos, a norma TAPPI T 204 cm-97 determina uma metodologia para obtenção do percentual deste componente. De acordo com a norma, deve-se utilizar Diclorometano ou uma mistura 1:2 (v/v) de etanol: benzeno para determinação dos extrativos, no entanto esses são solventes voláteis e inflamáveis e o benzeno é particularmente tóxico, por isso vários autores empregam outros solventes, como tolueno: etanol (Silvério et

al., 2006), HCL: etanol (Miyachi; Mori; Ito, 2005), acetona: água (Taylor et al., 2007), água: etanol (Leão, 2012. Morais, 2014).

1.1.3. A Hemicelulose

As hemiceluloses são um tipo de polímero classificado como polissacarídeos ramificados e a sua estrutura e composição variam dependendo da fonte natural. Possui uma variedade de polissacarídeos com massas relativamente baixas e estruturas altamente ramificadas e não sendo cristalinas, elas podem ser encontradas intercaladas com as microfibrilas da celulose promovendo elasticidade a estrutura e estabilidade ao conjunto (Ferreira et al., 2009). Ao contrário da celulose, a hemicelulose apresenta polímeros que quando sintetizados aleatoriamente podem ser encontrados em vários outros polímeros, como pentoses (D-xilose, L-arabinose) e em menor quantidade as hexoses (D-glicose, D-galactose, D-manose e ácidos glucurônicos) (Seefeldt, 2012) .

O fato de a hemicelulose ser considerada mais facilmente hidrolisável que a celulose origina uma diversidade de métodos para a sua retirada seletiva como o açúcar. A literatura reporta processos de retirada da hemicelulose por agitação em meio ácido (pré-hidrólise) a fim de obter uma solução onde a fase líquida é composta pelos açúcares da hemicelulose e a parte sólida pela celulose e lignina (Parajó et al., 1993).

1.1.4. A Lignina

A lignina, assim como a celulose e a hemicelulose, é um componente altamente presente em matéria prima vegetal, e a mais abundante forma de carbono aromático presente na biosfera, e o segundo polímero orgânico mais abundante na natureza compreendendo 15%-25% do peso seco das plantas (Carvalho et al., 2009; Rosa et al., 2010).

A lignina possui uma estrutura complexa e com várias ligações cruzadas e ramificações, sendo uma macromolécula produzida a partir de três álcoois: o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico (Ogata, 2013). Esse composto é responsável pela resistência mecânica dos MLC, agindo como uma espécie de cimento na estrutura das fibras. Esse fato deve-se as ligações covalentes entre a celulose, hemicelulose e os constituintes da lignina, o que causa um aumento da força de adesão entre esses compostos (Seefeldt, 2012). A lignina desempenha um papel fundamental na sustentação mecânica das fibras vegetais, com a função de diminuir a permeabilidade da água através das paredes celulares do xilema, e também exerce o papel de transporte de água e nutrientes. Finalmente, a lignina desempenha a função de defesa natural da planta contra a penetração das enzimas

destruidoras através da parede celular (Carvalho et al., 2009). Os estudos mostram que a lignina desempenha um papel como dispersante dos nanocristais de celulose em materiais compósitos poliméricos (Rosa et al., 2010).

Embora a lignina seja extremamente importante e necessária às árvores, ela não é desejável na maioria dos processos industriais a que são submetidas às fibras, como por exemplo, na fabricação de papel onde a lignina é removida por processos de polpação e branqueamento para formação de pasta de celulose. A macromolécula da lignina tem sido amplamente estudada, pois é de grande importância à possibilidade de conseguir plantas mais apropriadas aos processos de deslignificação usados na indústria de celulose e papel, como também indústria de conversão da biomassa em etanol (Carvalho et al., 2009) .

1.1.5. A Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante da superfície da Terra, podendo ser obtido de diversas fontes naturais. Outros vegetais, além da madeira, são fontes de celulose, como o algodão, o linho; além dos resíduos agrícolas, como bagaço de cana de açúcar, soja, banana ou fibra de coco, que formam podem ser fontes promissoras deste material (Seefeldt, 2012).

A celulose é um polímero classificado como carboidrato, sendo formado por unidades básicas de monossacarídeos. No caso da celulose, o seu monômero, ou seja, a unidade básica repetitiva da sua estrutura é a celobiose, onde duas moléculas de glicose são unidas por uma ligação glicosídica β -1,4, via eliminação de água. A estrutura da celulose contém várias ligações de hidrogênio intra e intermolecular, o que aumenta a probabilidade de formação de uma rede cristalina e a faz insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e em água (Seefeldt, 2012). A representação da cadeia linear da celulose, formada por unidades consecutivas de celobiose pode ser vista na Figura (4).

A estrutura polimérica que compõe a celulose encontra-se, na natureza, de uma maneira coesa dentro de uma matriz de hemicelulose e lignina (Rosa et al., 2010), que serve para proteger da ação de microrganismos. Na sua estrutura também são encontrados materiais inorgânicos (como a sílica), e orgânicos menores (como a pectina, gorduras, resinas e graxas) que são classificados como extrativos sendo facilmente extraídos com solventes (Seefeldt, 2012).

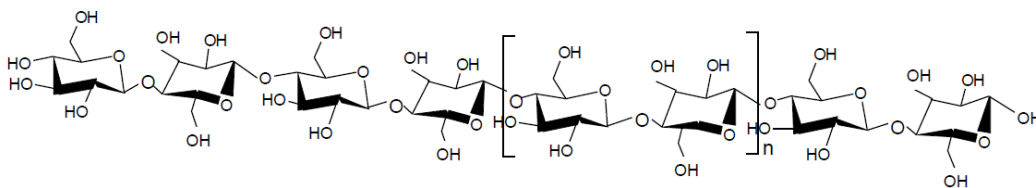


Figura 4 - Celulose apresentada em sua forma linear (Leão, 2012).

As fibras de celulose são constituídas por microfibrilas e essas são formadas por duas partes: uma cristalina e uma amorfa. A região ordenada, chamada de cristalina, é resultado da sintetização do polímero e das ligações intra e inter moleculares e ligações de hidrogênio da celulose. Já a parte amorfa, é resultado de alterações no processo de cristalização do polímero da celulose (Seefeldt, 2012). De acordo com a literatura, os primeiros estudos que demonstram a existência de uma parte cristalina na celulose, interpolada com a estrutura amorfa foi feita em 1877 por Nageli & Schwendener. Essa região amorfa é, segundo Rosa (2010), a parte responsável pela rachadura das fibrilas em pequenos monocristais.

A parte cristalina da celulose pode ser separada da parte amorfa por um processo controlado de hidrólise (Seefeldt, 2012). Existem diversos tratamentos químicos para obtenção desta celulose cristalina, variando a partir de materiais lignocelulósicos. Pode ocorrer com hidrólise da pasta Kraft de eucalipto com H_2SO_4 64% a 65% (m/m) (Silva et al., 2011), palha de arroz com NaOH (4% m/m) (Johar et al., 2012), algodão cru com 60% (m/m) de H_2SO_4 (Morais et al., 2012), fibra de coco com H_2SO_4 64%(m/m) (Rosa et al., 2010) ou NaOH 5% (m/v) (Brahmakumar et al., 2005).

A hidrólise em meio ácido é um processo bastante utilizado para a remoção da parte amorfa da celulose, e geralmente é feita com ácido sulfúrico. Nesse processo, a parte amorfa da celulose é hidrolisada primeiramente, pois é uma estrutura mais desordenada e menos compacta que a parte cristalina. O resultado final desta hidrólise é a separação da celulose amorfa (hidrolisada) da celulose cristalina, também chamada de nanocristais de celulose devido a sua dimensão nanométrica (Seefeldt, 2012). Entretanto, esse processo de hidrólise ácida reduz significativamente a estabilidade térmica dos nanocristais o que é a chave do problema de utilização dos nanocristais como reforço em materiais poliméricos, pois esses têm uma temperatura de processamento média de 200°C, e como medida de aumento da estabilidade é feito neutralização destes grupos ácidos com o uso de bases fortes (Rosa et al., 2010).

A parte cristalina isolada das fibras celulósicas, obtida após a hidrólise, é conhecida como nanocristais de celulose, nanowiskers, nanofibrilas, celulose microcristalina (MCC), “nanorods”, “nanowires” ou nanofibras de celulose (Silva et al., 2011). Esses segmentos cristalinos geralmente estão na forma de pequenos bastões com diâmetros na faixa nanométrica ($1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-9}\text{ m}$) (Moreira, 2010).

Os nanocristais de celulose podem ser encontrados com diâmetro de 2 a 20 μm e comprimento de 100 a 40.000 μm . Estes nanocristais possuem ligações lineares do tipo β -(1 \rightarrow 4) entre unidades do monômero de glucose. Estas composições formam uma estrutura bastante resistente e é utilizada nas paredes celulares das plantas (Ferreira et al., 2009).

As ligações intermoleculares de hidrogênio são responsáveis por manter a rede mais fixa e com características hidrofóbicas. As interações de Van der Waals entre os polímeros formam uma estrutura cristalina que não permite a água penetrar no seu interior. Porém a parte não cristalina da celulose, ou seja, a zona amorfa pode absorver a água, tornando a celulose mais macia e flexível. As ligações e as zonas cristalinas correspondem a cerca de dois terços da celulose total. A absorção da água só é possível nas zonas amorfas da celulose devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina, fato que influencia a reatividade das regiões cristalinas da celulose ao sofrer acesso de substâncias químicas ou enzimáticas (Ferreira et al., 2009).

A morfologia de celulose pode ser dividida em celulose I, II, III e IV. A Celulose I, ou celulose nativa, é a forma encontrada na natureza, sua estrutura é termodinamicamente mais estável e pode ser convertida em celulose II ou III, conforme pode ser observado na Figura (5). A Celulose I tem duas variações, uma estrutura monoclinica I β e uma estrutura triclinica I α , essas coexistem em proporções variadas dependendo da estrutura da celulose. A estrutura I α é mais rara, enquanto a estrutura I β é dominante em diversas plantas (Silva e D'almeida, 2009).

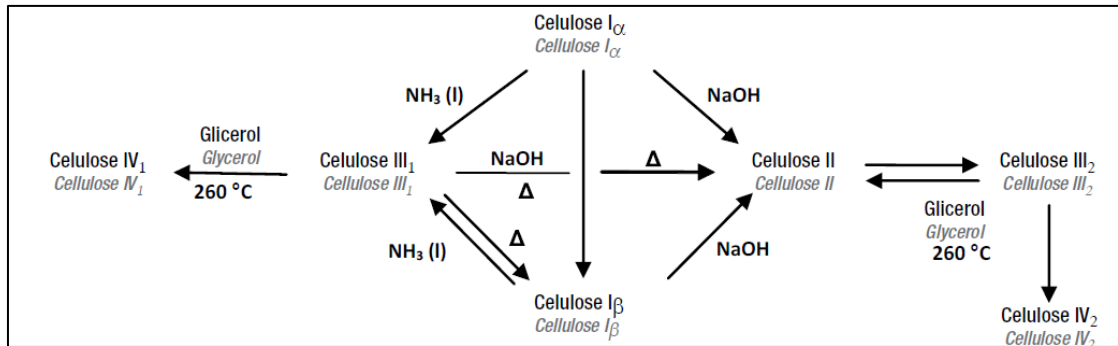


Figura 5 Transformação da celulose I em suas demais formas (Silva e D'almeida, 2009).

Nos últimos anos novas técnicas para a obtenção de nanocristais de celulose e a aplicação destes em materiais compósitos têm sido adotadas. A confecção de matrizes poliméricas com cristais de celulose tem sido tema de várias linhas de pesquisas, pois têm um grande potencial de aplicação industrial, devido ao fato de sua existência na natureza de forma abundante, tendo em vista que as celuloses estão em todas as fibras naturais e tem origem em fontes renováveis (Lunz et al., 2012).

As estruturas nanométricas da celulose, comumente chamadas de nanocristais de celulose, podem ser obtidas de diversas fontes como as várias fibras naturais e também de animais marítimos (Rosa et al., 2010). A obtenção de nanocristais de celulose a partir de fontes renováveis vem ganhando muita atenção devido as suas elevadas características mecânicas (alto resistência e módulo específico), alta superfície de contato, benefícios ambientais, além de baixo custo (Rosa et al., 2010; Leão, 2012).

De acordo com Rosa (2010), vários tipos de tratamentos têm sido estudados para obtenção dos nanocristais de celulose, sendo que todos levam a produção de diferentes tipos de nanocristais, dependendo do tipo de matéria prima da celulose, seus pré-tratamentos e do processo de desintegração em si.

A incorporação de nanocristais de celulose como reforço polimérico em materiais nanocompósitos reduz em até 10% o peso do produto final, além de aumentar a resistência mecânica e rigidez (Besbes et al., 2011). Os altos graus de cristalinidade, módulo de Young e resistência, bem como sua capacidade de formar uma rede, colaboram para a melhora das suas propriedades mecânicas, além de que, as nanocaracterísticas do reforço como o seu comprimento sendo menor do que a metade do comprimento de onda da luz visível, apresenta elevada transparência (Besbes et al., 2011).

A aplicação das nanofibras de celulose tem se estendido a diversas áreas incluindo materiais transparentes de aplicação em embalagens com alta propriedade mecânica e baixa

permeabilidade a gases, também em aplicações biomédicas e na produção de papéis com melhores valores de tensão superficial (Besbes et al., 2011).

1.2. A FIBRA DE COCO

Uma grande quantidade de dejetos de materiais lignocelulósicos é gerada pelas agroindústrias, e por isso há uma demanda crescente para se encontrar uma forma de reaproveitar ou diminuir esses ‘resíduos agrícolas’ ricos em celulose. A fibra de coco verde é um dos vários tipos de subprodutos da agroindústria que necessitam de novas formas de uso (Rosa et al., 2010).

O coco é constituído de várias camadas: albúmen, tegumentos, endocarpo, mesocarpo, epicarpo e pericarpo, como apresenta a Figura (6). O endocarpo é a parte mais interna, representa a parte comestível, é dividida em: albúmen que é a camada de maior valor comercial, a parte sólida, comestível, e, a líquida, conhecida como água de coco; e, tegumento que é o revestimento fino de cor marrom que protege o coco. O epicarpo é a parte mais externa do fruto, a casca, seguida pelo mesocarpo, que é a parte entre a casca e a parte interna; e o pericarpo que é a parte que circunda a semente (Leão, 2012). O fruto pode chegar a um peso médio de 3 a 4 Kg sendo que a quantidade de água diminui à medida que o coco amadurece (Castilhos, 2011).

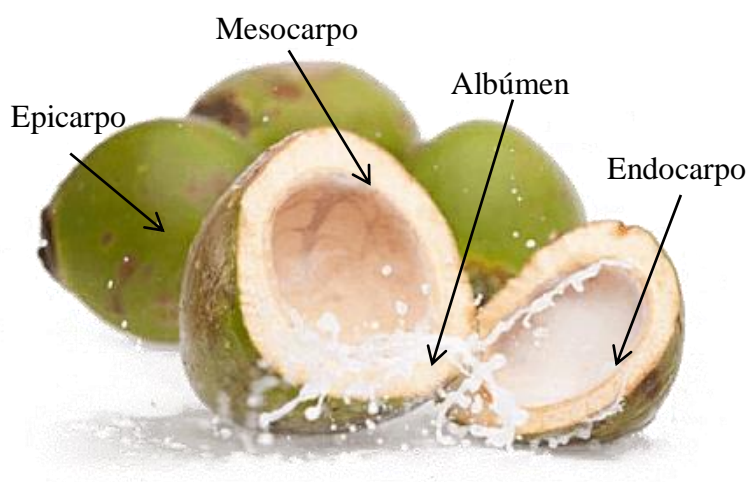


Figura 6 - Camadas características do coco (Adaptado de: HotFrog).

As características das fibras naturais podem variar de acordo com a sua localização geográfica, clima, tipo das fibras, parte da planta, condições do solo, estrutura química,

crystalinidade, diâmetro transversal, forma, tamanho, força e rigidez (Ferraz, 2011). A fibra de coco é um tipo de material lignocelulósico caracterizado por um alto grau de dureza e durabilidade, devido ao seu alto teor de lignina quando comparado com outros MLC (Parajó et al., 1993).

A fibra de coco, ilustrada na Figura (7), pode ser extraída do fruto de duas maneiras: por maceração ou removidas por um processo mecânico. No primeiro método, a fibra passa por um processo de origem biológica, no qual as cascas de coco são submersas em água por um período de 4 a 12 semanas para que ocorra a liberação dos feixes fibrosos devido a uma fermentação anaeróbia espontânea da matéria vegetal. O período pode variar de acordo com fatores químicos e físicos (ex.: pH e temperatura da água), obtendo fibras mais claras pois parte de seus extrativos são removidos (Castilhos, 2011).

O segundo processo de extração é mecânico, onde a fibra é triturada e cortada por um rolo de facas fixas. Essas fibras são mais escuras, se comparadas a fibra obtida por maceração. Atualmente, já existe um conjunto de maquinário, desfibrador, desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) que realiza um processo, essencialmente mecânico, e que pode produzir em torno de 250 toneladas de fibras ao ano a partir de aproximadamente 5.500 toneladas de cascas de coco verde (Castilhos, 2011). A extração é feita do mesocarpo do fruto que constitui cerca de (25% do seu peso total), sendo necessário de 13 a 15 cocos para se obter, aproximadamente, um quilo de fibra (Leão, 2012).



Figura 7 - Fibras de coco in natura.

A utilização da fibra de coco depende das suas propriedades térmicas e mecânicas que são atribuídas aos teores de celulose, hemicelulose e a lignina presentes no material. Portanto, a determinação das suas porcentagens é fundamental. De acordo com Moura (2014) a composição da fibra de coco in natura é apresentada na Tabela (1).

De acordo com a literatura a fibra de coco apresenta um alto teor de lignina, quando comparada a outras fibras, podendo variar entre 32% a 45% da sua estrutura (Leão, 2010). A porcentagem de celulose no coco está na faixa de 27% a 32% (Leão, 2010; Moura, 2014).

Tabela 1 - Composição química das Fibras de Coco (Moura, 2014).

Componentes	% (m/m)
Celulose	27,93
Hemicelulose	19,80
Lignina	41,05
Extrativos	8,60
Cinzas	1,33
Total	98,71 ± 1,28

2. TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Segundo Leão (2012), muitas pesquisas têm utilizado a análise por infravermelho junto com a microscopia de varredura e análises térmicas para caracterização de materiais lignocelulósicos.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que será utilizada para determinar de forma qualitativa e quantitativa características de ligações em moléculas orgânicas ou inorgânicas em amostras sólidas, líquidas ou gasosas (Leão, 2012). Através desta análise é possível identificar as bandas de absorção de energia específicas para cada ligação química. A análise de infravermelho se baseia na incidência de radiação no infravermelho em frequências inferiores a 100 cm^{-1} que quando absorvidas por uma molécula orgânica em energia de rotação molecular, e pode ser quantizado em espectros de rotação das moléculas que consiste em uma série de linhas separadas. Ao se incidir espectros na faixa de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de vibração molecular. Ao se quantizar essa energia gera-se uma série de bandas devido a alteração de nível de energia vibracional, e são essas bandas que são estudadas, em especial as que ocorrem entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . As posições das bandas dentro do espectro do infravermelho estão apresentadas em função do número de onda, em cm^{-1} (Pavia et al, 2010).

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para caracterizar os materiais quando submetidos a uma variação de temperatura e tempo controlado (Mothé; Azevedo, 2009). A TGA e sua derivada DTG determinam a extensão e a degradação do material de acordo com a elevação da temperatura, apresentando a faixa de pirólise da celulose, hemicelulose, lignina (Leão, 2012; Seefeldt, 2012). Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida à substância e ao material de referência (termicamente estável), em função da temperatura. A DSC proporciona dados específicos como a transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, estabilidade térmica e ponto de ebulição (Mothé e Azevedo, 2009).

Em 1912, Max Von Laue observou que os sólidos são arranjos periódicos de átomos (cristais) e que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda comparável ao espaçamento interatômico, sendo assim, quando um feixe de raios X incidir sobre um cristal ocorre interferência construtiva (difração) em determinadas condições. Então nasceu a difração de raios x possibilitando o estudo detalhado do retículo cristalino e tornando possível mensurar quantidade de milésimos de Ângstroms (Padilha, 2000). Ou seja, a análise por

difração de raio-x é um método utilizado para determinar a cristalinidade do material (Johar et al., 2012).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em usar feixes de elétrons que percorrem a superfície da amostra enviando resposta ao entrar em contato com a superfície, apresentando a microestrutura dos materiais sólidos e sua respectiva morfologia. Esta análise possui a seguinte desvantagem: a amostra deverá ser submetida a um alto vácuo o que provoca uma desidratação do material. A análise MEV permite avaliar a morfologia do material (Leão, 2012).

3. METODOLOGIA

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE COCO.

As fibras de coco foram fornecidas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), sendo originárias de Planaltina-DF, da Cooperativa Agropecuária Rio Formoso dos Produtores de Frutas de Responsabilidade Ltda. (COOPERCOCOS).

Inicialmente as fibras foram moídas no moinho de facas do Laboratório de Produtos Florestais – LPF/SFB/MMA. Em seguida foram classificadas com o auxílio de peneiras de 60 mesh e 40 mesh. Foram utilizadas, para este trabalho, as fibras que passaram pela primeira e ficaram retidas na segunda peneira, ou seja, fibras de granulometria entre 425nm (60 mesh) e 250 nm (40 mesh). As fibras foram moídas e peneiradas até que se obtivesse uma massa final de 500g de material classificado.

A fibra de coco foi, primeiramente, caracterizada quanto a sua umidade e em seguida foram realizados os procedimentos para a obtenção dos nanocristais de celulose a partir da fibra de coco, como apresentado a seguir.

Na caracterização da fibra o objetivo era obter os percentuais de umidade presente na amostra e para tanto foi utilizada a norma internacional TAPPI T 412 om-11, para o teor de umidade.

O percentual de umidade presente na fibra foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 412 om-11. Inicialmente optou-se por realizar o experimento com um pesa-filtro a esse recipiente foi adicionado, aproximadamente, 2 g de fibra de coco e em seguida o conjunto foi colocado em uma estufa a uma temperatura de, aproximadamente, 105°C por 24h. Decorrido esse tempo o conjunto foi retirado e colocado em um dessecador e em seguida foi pesado para obtenção do peso seco. O valor do teor de umidade foi determinado de acordo com a seguinte Equação (1).

$$\%TU = \frac{P_{amb} - P_{seco}}{P_{seco}} \times 100 \quad (1)$$

Onde %TU é o teor de umidade, P_{amb} representa o peso do conjunto pesa filtro e fibras antes da secagem, a temperatura ambiente, e P_{seco} é o peso após a secagem na estufa. A medida foi realizada em triplicata.

3.2. METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE COCO.

A obtenção dos nanocristais a partir da fibra de coco segue, parcialmente a metodologia proposta por Rosa et al., 2010. A sequência dos processos está esquematizada no fluxograma da Figura (8).

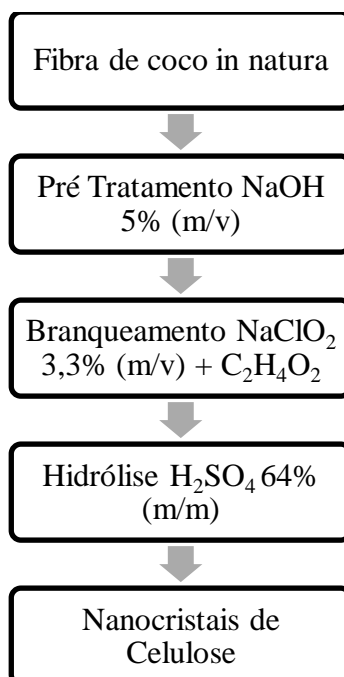


Figura 8 - Sequência para a obtenção dos nanocristais de celulose da fibra de coco.

3.2.1. Pré-tratamento

As fibras de coco foram tratadas com solução de hidróxido de sódio NaOH 5% (m/v) na proporção 5:100 (m/v). Uma amostra de 30 g foi misturada com a solução de NaOH 5% (m/v) e o conjunto foi aquecida até 70°C e a partir dessa temperatura a reação permaneceu por mais 1 h sob agitação constante até a temperatura máxima de 80°C. Após o tempo de aquecimento as fibras foram lavadas abundantemente com água destilada para retirar o excesso de hidróxido de sódio e até se atingir um pH neutro. A verificação foi feita com tiras de pH.

As fibras foram colocadas para secar a temperatura ambiente por 24 h e em seguida pesadas para obtenção do peso úmido do conjunto, depois foram colocadas em uma estufa a 80°C por mais 24 h. Ao serem retiradas, as fibras foram colocadas em um dessecador e pesadas novamente. Com esses dois pesos pôde-se obter o rendimento do processo. Esta

sequência de procedimento foi repetida por duas vezes para cada amostra, sendo denominadas 1P (1 etapa de Pré-tratamento) e 2P (2 etapas de Pré-tratamento). O processo foi realizado em um total de 5 amostras.

3.2.2. Branqueamento para remoção da lignina

O branqueamento foi realizado em duas etapas: uma etapa denominada 1B (1 etapas de Branqueamento) e outra 4B (4 etapas de Branqueamento).

O processo de branqueamento iniciou-se após concluídas as duas etapas de pré-tratamento. Cada uma das amostras foi tratada com solução de clorito de sódio NaClO_2 3,3% (m/v) na proporção 5:100 (m/v), acrescido de (8-10) gotas de ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). O conjunto foi aquecido até 70°C e a partir dessa temperatura a reação se processará por mais 1h, sob agitação constante. Logo após as fibras foram lavadas com água, para retirar o excesso de ácido acético e clorito de sódio e então secas em temperatura ambiente por 24 h seguidas de estufa a 80°C por mais 24 h. Metade das amostras foi submetida a uma sequência de mais três processos de branqueamento, resultando nas amostras B4.

3.2.3. Hidrólise

Antes da hidrólise, as amostras B1 e B4 foram submetidas a uma solução de HNO_3 0,05 M por uma hora a uma temperatura de processamento de 70°C . Logo após, as fibras foram abundantemente lavadas com água e secas em temperatura ambiente por 24 h seguidas de estufa a 80°C por mais 24 h. Em seguida as fibras branqueadas B1 e B4 foram tratadas com solução de H_2SO_4 64% (m/m) a 45°C na proporção 1:10 (m/v). A mistura foi para aquecimento sob agitação constante por dois diferentes períodos de tempo: 1h e 2h. A reação de hidrólise foi interrompida com a adição do volume equivalente de ácido por água gelada. O resultado final é uma suspensão aquosa ácida de nanocristais.

A suspensão aquosa foi centrifugada em uma centrifuga ThermoScientific Heraeus Megafuge 16R a uma velocidade de 5000 rpm por 20min a uma temperatura de 4°C . O processo foi repetido por 7 vezes, intercaladas com neutralização por uma solução de 0,5 M de NaOH.

3.3. CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

A Figura (9) mostra um esquema representando as análises aplicadas à caracterização dos nanocristais de celulose. Esses métodos são detalhados abaixo e foram também aplicados aos produtos intermediários durante as etapas de pré-tratamento.

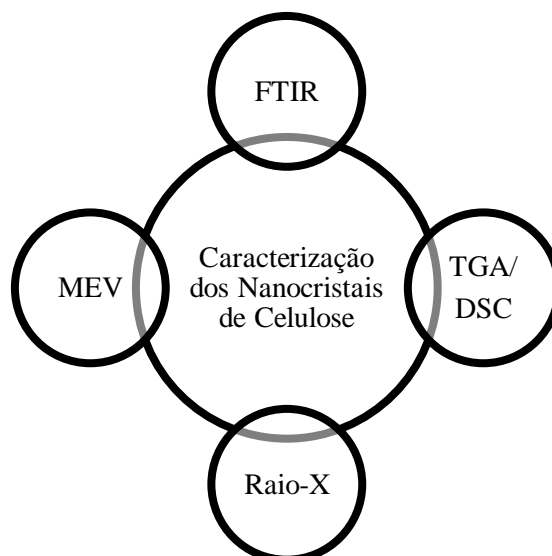


Figura 9 - Métodos de Caracterização aplicados aos Nanocristais de celulose.

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise FTIR, as fibras foram secas em uma estufa e mantidas em um dessecador até o momento das análises. As amostras foram submetidas à análise em um Espectrofotômetro Nicoletis10 da ThermoScientific equipado com Detector de DTGS com acessório de Refletância Difusa (DRIFT). As amostras foram analisadas na região do infravermelho entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.

3.3.2. Análise Térmica

As amostras foram analisadas em um analisador térmico simultâneo da TA Instruments, modelo SDT Q600. As análises foram feitas em cadinho de alumina com cerca de 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura de temperatura ambiente a 500°C sob atmosfera de N_2 (fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} até 300°C e $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 300°C até 500°C .

3.3.3. Raio-X

A análise de raios-X é uma técnica utilizada para identificar a estrutura cristalina de um material pela incidência de um feixe de raios-X que causam uma difração do raio incidente em várias direções específicas. Os materiais foram analisados pela técnica de difração de raios X (Equipamento D8 Focus - BrukerV) operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

A partir dos dados da análise de raio-x pôde-se determinar a cristalinidade da fibra. O percentual de cristalinidade pode ser determinado de acordo com o método de Segal, apresentado na Equação (2).

$$IC (\%) = \frac{I_{200} - I_{100}}{I_{200}} \quad (2)$$

Onde I_{200} é o valor máximo do pico entre 2θ de 22° a 23° e I_{am} a intensidade mínima do pico entre 2θ de 18° e 19° . Além da cristalinidade também é possível determinar as dimensões dos cristais de celulose por meio da equação de Scherrer, mostrada na Equação (3), e da equação de Bragg apresentada nas Equação (4).

$$L = \frac{0,9 \lambda}{H \cos \theta} \quad (3)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Nas Equações o H é a largura do pico de intensidade a meia altura (em radianos), λ é o comprimento de onda da radiação (em nm), 0,94 é o fator válido para partículas esféricas, n é o número de reflexões e θ é o ângulo de difração.

3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O material lignocelulósico foi ser preso, com uma fita de carbono, a um suporte (stub) e coberto com uma fina camada de platina e submetido a uma atmosfera de argônio. As amostras foram analisadas utilizando um microscópio da marca JEOL modelo JSM – 7001F. Será utilizado um detector de elétrons secundários e o equipamento operará com uma potência de 15 a 20 kW.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, as fibras foram caracterizadas com relação ao seu teor de umidade e o valor obtido para as fibras utilizadas ao longo do trabalho foi de $9,70\% \pm 0,01\%$. Este percentual de umidade na fibra é relativo à quantidade de água presente no material, devido à característica hidrofílica dos MLC, sendo que o teor obtido está de acordo com a literatura que prevê uma média de 8% a 13% (Leão, 2010; Moura, 2014).

Depois de determinado a umidade da fibra de coco, as mesmas foram submetidas a uma sequência de tratamentos para obtenção do nanocristal. A fim de maior esclarecimento com relação a sequência de tratamentos realizado para as fibras, a Figura (10) mostra a ordem dos processos, seus reagentes, tempo e temperatura em cada etapa. As amostras podem ser divididas quanto ao número de processos de branqueamento pelo qual passaram (1B ou 4B), como também em relação ao tempo de hidrólise pelo qual foi processada para obtenção dos nanocristais (1 h ou 2 h). Para a discussão dos resultados usou-se as siglas apresentadas descritas na Figura (10).

I	• PROCESSO I	II	• PROCESSO II
IN	• Fibra de coco in natura	IN	• Fibra de coco in natura
1P	• NaOH 5% (m/v) • 70 °C/ 1 h	1P	• NaOH 5% (m/v) • 70 °C/ 1 h
2P	• NaOH 5% (m/v) • 70 °C/ 1 h	2P	• NaOH 5% (m/v) • 70 °C/ 1 h
1B	• NaClO ₂ 3,3% (m/v) + 8 gotas (C ₂ H ₄ O ₂) • 70 °C/ 1 h	4B	• NaClO ₂ 3,3% (m/v) + 8 gotas (C ₂ H ₄ O ₂) • 70 °C/ 1 h • (repetido quatro vezes)
1B + HNO ₃	• HNO ₃ 0,05 M à • 70 °C/ 1 h	4B + HNO ₃	• HNO ₃ 0,05 M à • 70 °C/ 1 h
Hidrólise	• (1B - 1 h) - H ₂ SO ₄ 64% (m/m) à 45°C / 1 h • (1B - 2 h) - H ₂ SO ₄ 64% (m/m) à 45°C / 2 h	Hidrólise	• (4B - 1 h) - H ₂ SO ₄ 64% (m/m) à 45°C / 1 h • (4B - 2 h) - H ₂ SO ₄ 64% (m/m) à 45°C / 2 h

Figura 10 - Sequencia para a obtenção dos nanocristais.

4.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A fibra in natura (IN), fibras tratadas (1P e 2P), branqueadas (1B e 4B) e os nanocristais foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Da sequência de tratamentos observaram-se modificações morfológicas e químicas na fibra que foram observados nos espectros apresentados na Figura (11).

Dois picos sempre foram evidentes nos espectros nas regiões de 3450 – 3400 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} representando as ligações do tipo O-H e C-H, respectivamente. Essas ligações estão presentes nos grupos funcionais alcanos, cetonas e álcoois que são característicos dos materiais lignocelulósicos (Leão, 2012).

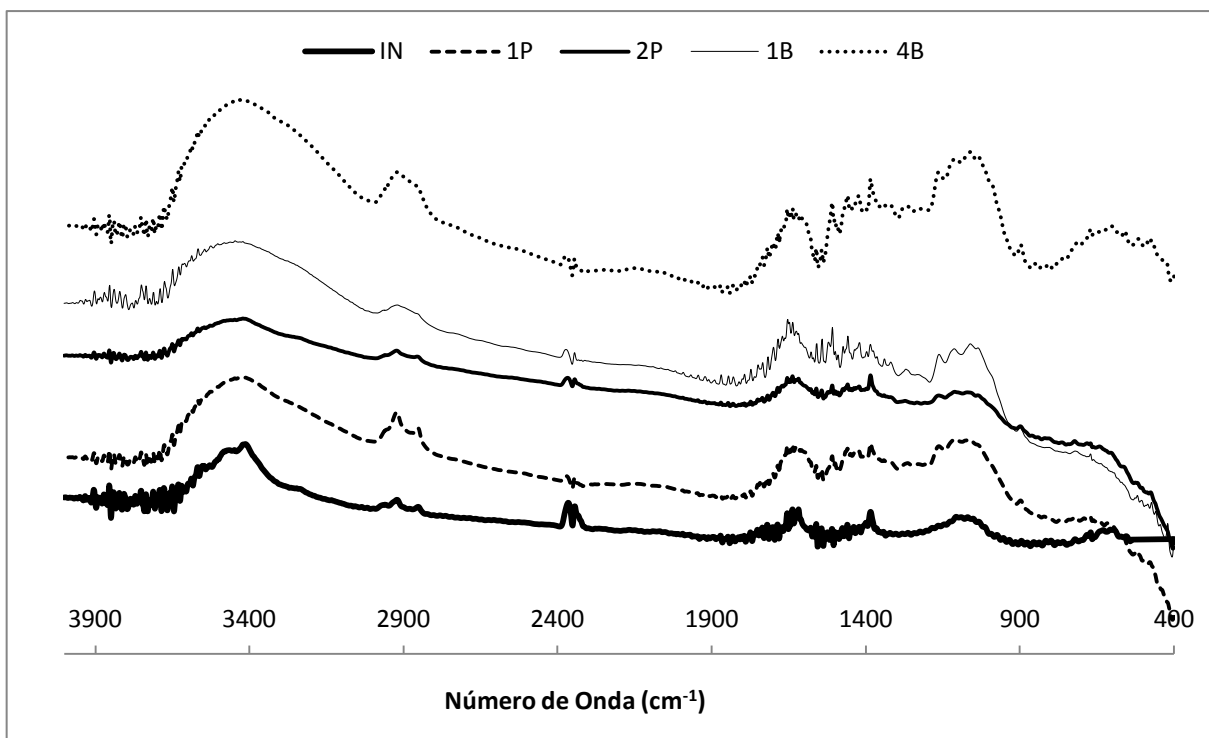


Figura 11 - Espectro de FTIR na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

O pico em 1734 cm^{-1} corresponde à fibra não tratada, representado por grupos acetil e ésteres da hemicelulose ou ácidos carboxílicos presentes na lignina. A presença deste pico também é apresentada na literatura em outros espectros de fibra contendo umidade (Johar et al, 2012). Ao realizar a sequência de tratamentos, essa banda desaparece devido a remoção de materiais não celulósicos. Observou-se um pico na região de 1500 a 1590 cm^{-1} típica de uma ligação C=C aromática que esta associada à lignina e à hemicelulose. A diminuição do pico

na região de 1500 cm^{-1} no espectro de 1B está relacionada com a extração da lignina nos processos de branqueamento (Leão, 2012).

As bandas presentes na região de 1360 a 1460 cm^{-1} do espectro do infravermelho, evidenciados na Figura (12), representam a deformação da banda C-H, confirmando a presença de carboidratos e lignina. A redução da banda demonstra a eficácia do processo na remoção dos extrativos, gorduras, hemicelulose e lignina das fibras (Rosa et al, 2010).

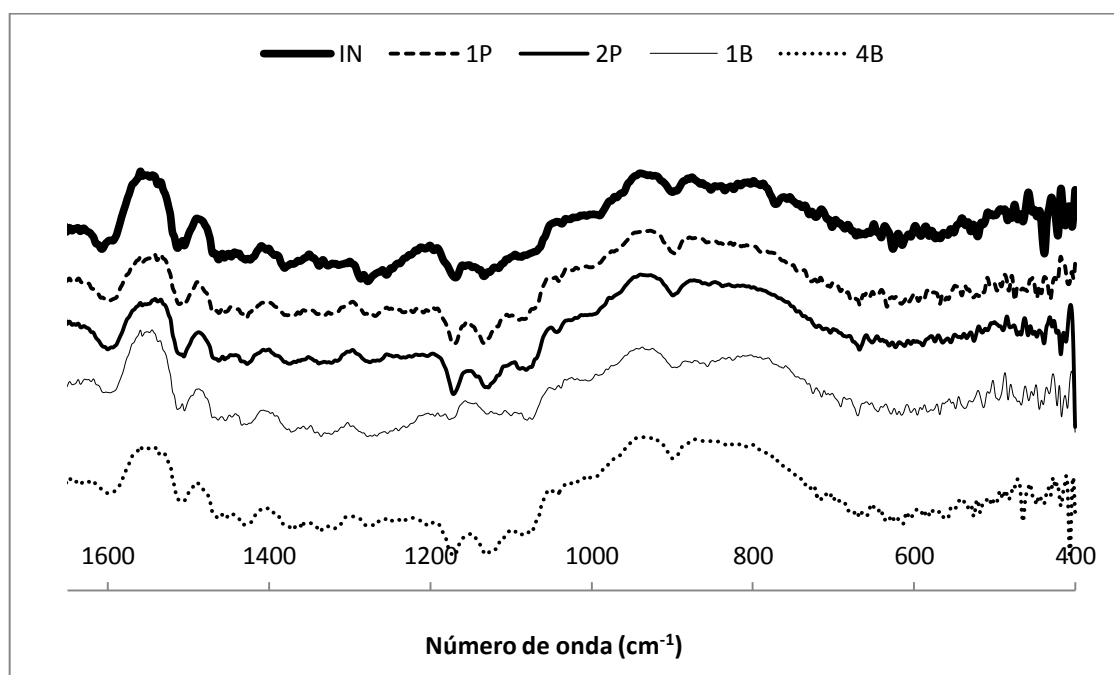


Figura 12 - Espectro de FTIR da região de 400 a 1800 cm^{-1} .

A Tabela (2) apresenta os valores de número de onda, em cm^{-1} , dos principais picos dos espectros de infravermelho das amostras analisadas, associando-as com suas ligações e composto do MLC.

O pico na região de 1280 a 1270 cm^{-1} é atribuído ao alongamento da ligação C-O presente nas estruturas da hemicelulose e da lignina. Em 1160 a 1170 cm^{-1} encontrou-se uma banda correspondente ao estiramento da ligação C-O-C assimétrico da estrutura da celulose, hemicelulose e lignina (Rosa et al., 2010).

O pico na região 890 cm^{-1} do infravermelho é atribuída a anel de glicose, ligações C-H presentes na celulose e hemicelulose. Observou-se também o aumento deste pico no espectro da fibra com quatro etapas de branqueamento (4B), o que se deve a maior exposição da fibra

devido à retirada do material que a revestia (Leão, 2012). Essa exposição pode ser comprovada com as imagens de microscopia (MEV) das fibras.

Tabela 2- Principais picos nos espectros de FTIR das amostras de fibras analisadas (Rosa et al., 2010).

Fibra	IN	1P	2P	1B	4B	Atribuição do pico/ componente	
Número de onda [cm ⁻¹]	3453	3443	3428	3444	3440	alongamento O-H	
	2903	2899	2899	2911	2902	alongamento C-H	
	1734					estiramento C=O	HC / L
	1610	1593	1596	1598	1596	C=C aromático	L
	1510	1507	1508	1506	1506	C=C aromático	L
	1461	1463	1460	1462	1456	C=C aromático, deformação C-H	HC / L
	1423	1426	1423	1427	1427	deformação C-H	C / L
	1381	1372	1378	1371	1368	deformação C-H	C / HC / L
	1280	1272	1276	1270	1271	alongamento C-O	HC / L
	1166	1168	1167	1173	1170	C-O-C assimétrico	C / HC / L
	898	893	895	895	898	anel de glicose, C-H	C / HC

Onde: C=Celulose; HC=Hemicelulose; L=Lignina.

Na Figura (13) nota-se que não há mudança significativa entre os espectros dos nanocristais. Os espectros dos nanocristais apresentam bandas na região de 1100 cm⁻¹ e 890 cm⁻¹ que correspondem à estrutura da celulose (Rosa et al., 2010).

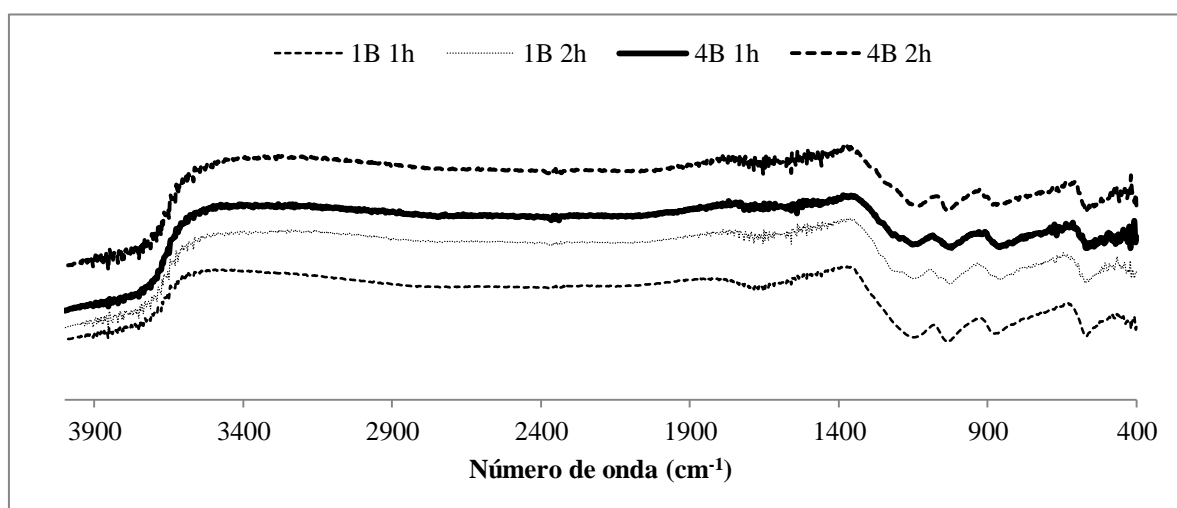


Figura 13 – Espectros de FTIR dos nanocristais de celulose.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS POR ANÁLISE TÉRMICA

As fibras de coco *in natura*, bem como uma amostra das fibras tratadas e modificadas em cada etapa do processo de obtenção de nanocristais de celulose foram submetidas às técnicas de análise térmica de TGA, DTG e DSC.

A Figura (14) apresenta o comportamento do TGA das amostras provenientes das sequências de tratamentos das fibras até o branqueamento. Com a observação das curvas de TGA constatou-se que a sequência de tratamentos aplicada à fibra de coco serviu para aumentar estabilidade térmica da fibra, fato que é confirmado pela comparação dos espectros da fibra *in natura* com as fibras tratadas. Esse resultado é compatível com os dados apresentados por Leão (2012), Rosa (2010) e Moura (2014). Segundo Johar (2012), esse aumento da estabilidade térmica se deve ao fato de que a lignina e da hemicelulose possuem uma menor estabilidade térmica quando comparadas a celulose.

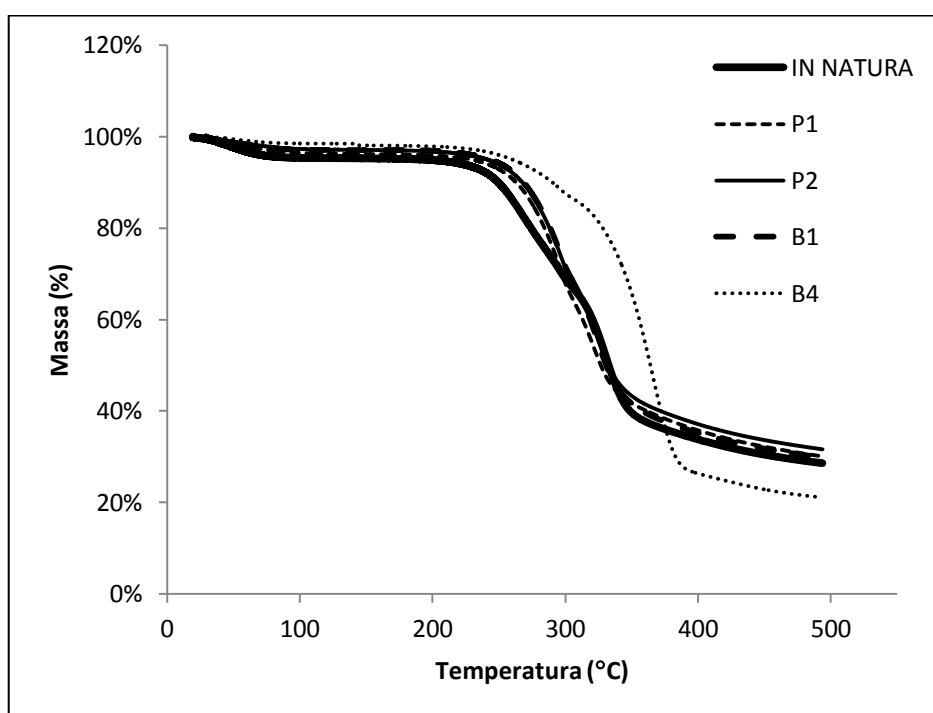


Figura 14 - Curvas TGA dos produtos das sequencias de tratamentos.

Ao aumentar a temperatura observou-se que a estabilidade das fibras permaneceu até uma temperatura de 200°C para a fibra de coco *in natura* e, aproximadamente, 220°C para a fibra tratada. Esses valores estão dentro da faixa de estabilidade apresentada por Moura (2014) e Leão (2012).

A decomposição das fibras de coco foi caracterizada por quatro picos distintos, que podem ser observados nas curvas DTG da Figura (15). O primeiro pico é referente à perda de umidade que ocorreu abaixo de 100°C, ou seja, perda de água absorvida, que é observado em todas as amostras (Moura, 2014; Rosa et al, 2012; Johar et al, 2012), este fato é atribuído ao caráter hidrofílico das fibras lignocelulósicas e depende da quantidade inicial de umidade presente na fibra. (Leão, 2012).

O segundo pico representa a degradação dos componentes de polissacarídeos, na faixa entre 200°C e 300°C, apresentando pico em 262°C, com T_{onset} em 225°C. Segundo Luz (2008), esta perda é atribuída à degradação da lignina, que está relacionada com a quebra das ligações éter e carbono-carbono. Deste modo, com os tratamentos ocorre o desaparecimento deste pico, indicando que grande parte dos constituintes amorfos foi removida (BENINI, 2011).

O terceiro pico a 296 °C, com T_{onset} de 234 °C é atribuído à despolimerização da hemicelulose (Leão, 2012). O quarto pico esta na faixa de 300 a 400°C e é atribuído à clivagem das ligações glicosídicas da celulose, apresentando pico em 330°C, com T_{onset} de 290°C. A degradação da celulose inicia-se em torno de 300°C e se estende até 400°C (Seefeldt, 2012).

Os resíduos resultantes após as análises das fibras de coco *in natura* e provenientes dos pré-tratamentos a 500°C ficaram em torno de 24%.

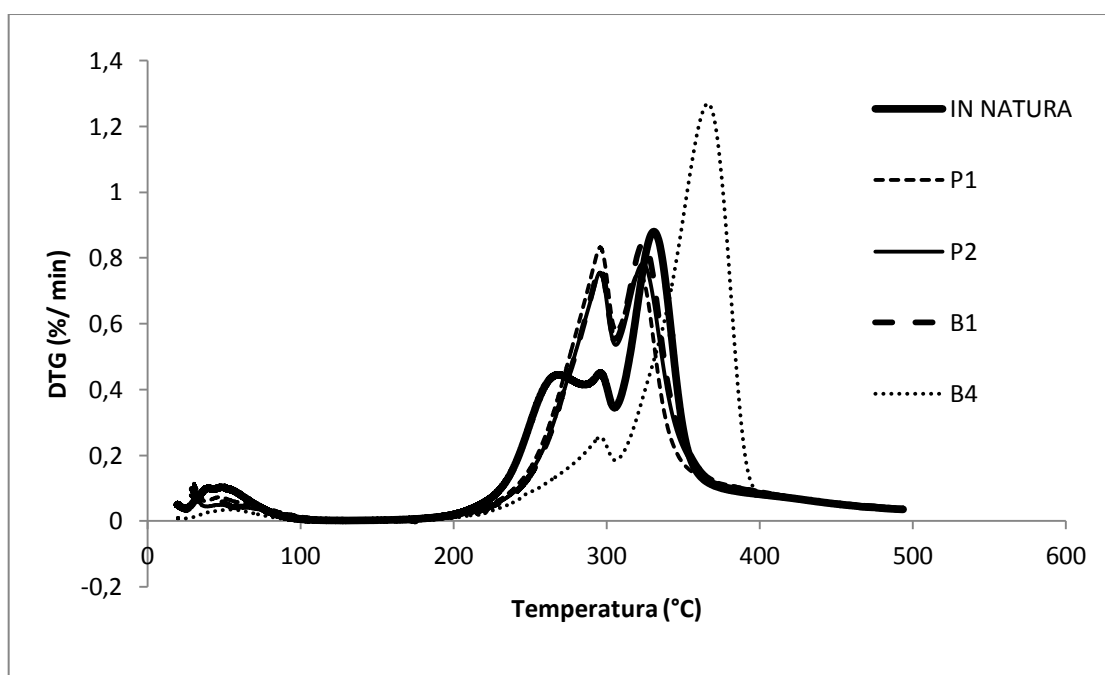


Figura 15 - Curvas DTG da fibra de coco *in natura* e das sequências de tratamento.

As análises de DSC das fibras mostraram um primeiro pico de entalpia em todas as amostras, abaixo dos 100°C. Esse pico se refere a umidade e está confirmado pelas temperaturas presentes na análise de DTG (Fengel, 2003; Leão, 2012). De acordo com a literatura os dois picos exotérmicos que ocorrem faixa de temperatura de 126 °C a 325°C na análise correspondem à fusão da lignina e da celulose (Leão, 2012).

A Figura (16) apresenta o comportamento do TGA dos nanocristais. Com o aumento da temperatura observou-se uma imediata perda de massa que pode ser atribuído à presença residual de compostos ácidos provenientes da hidrólise (Rosa et al., 2010). De acordo com a literatura, a neutralização com NaOH pode ser uma forma de auxiliar no aumento da estabilidade térmica dos nanocristais (Rosa et al., 2010).

Não notou alteração significativa entre a estabilidade térmica dos nanocristais provenientes de diferentes tempos de hidrólise. Segundo Rosa (2010), a redução da estabilidade térmica se deve ao fato de que os tempos de hidrólise não contribuem para grandes alterações morfológicas, pois os cristais estão pouco acessíveis ao ataque ácido devido à presença de lignina residual.

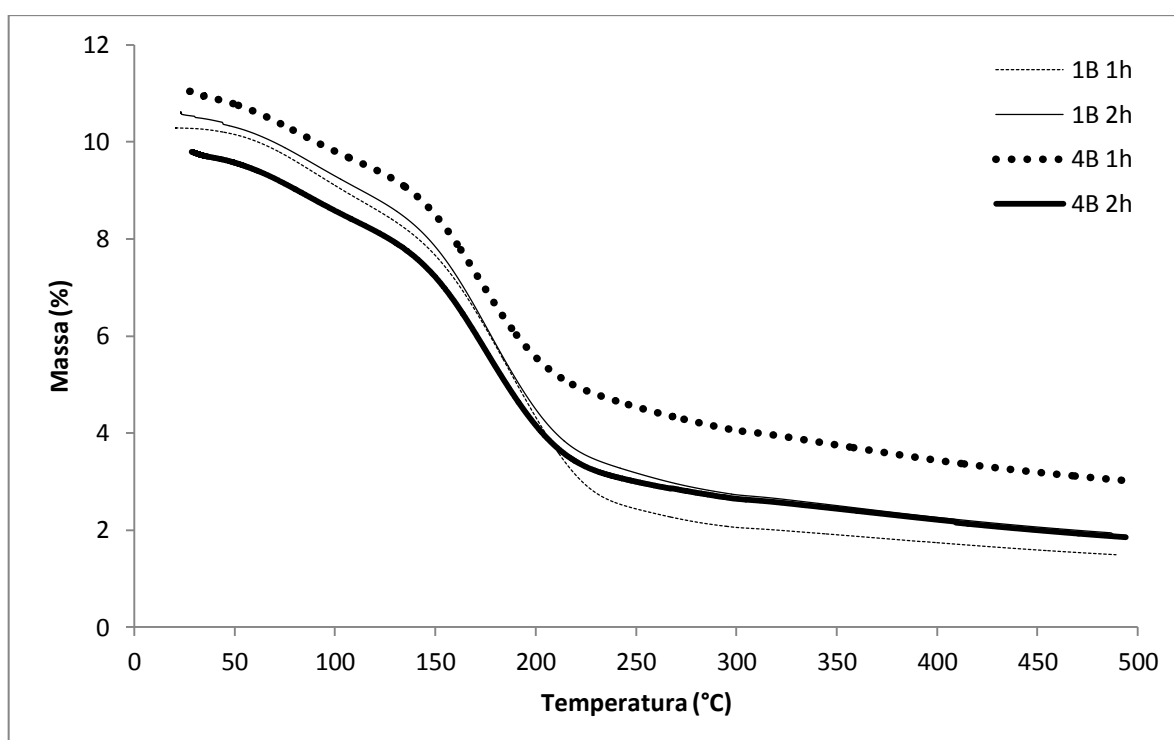


Figura 16 - Curvas TGA dos nanocristais.

A decomposição das fibras de coco foi caracterizada por dois picos distintos, que podem ser observados nas curvas DTG da Figura (17). O espectro de DTG obtido é similar ao

encontrado por Rosa (2010) e Johar (2012). Observa-se que houve uma redução da estabilidade térmica que pode ser atribuído a hidrólise que degradou a parte cristalina da fibra deixando-a com um menor tamanho e facilitando a sua deterioração térmica (Rosa et al., 2010).

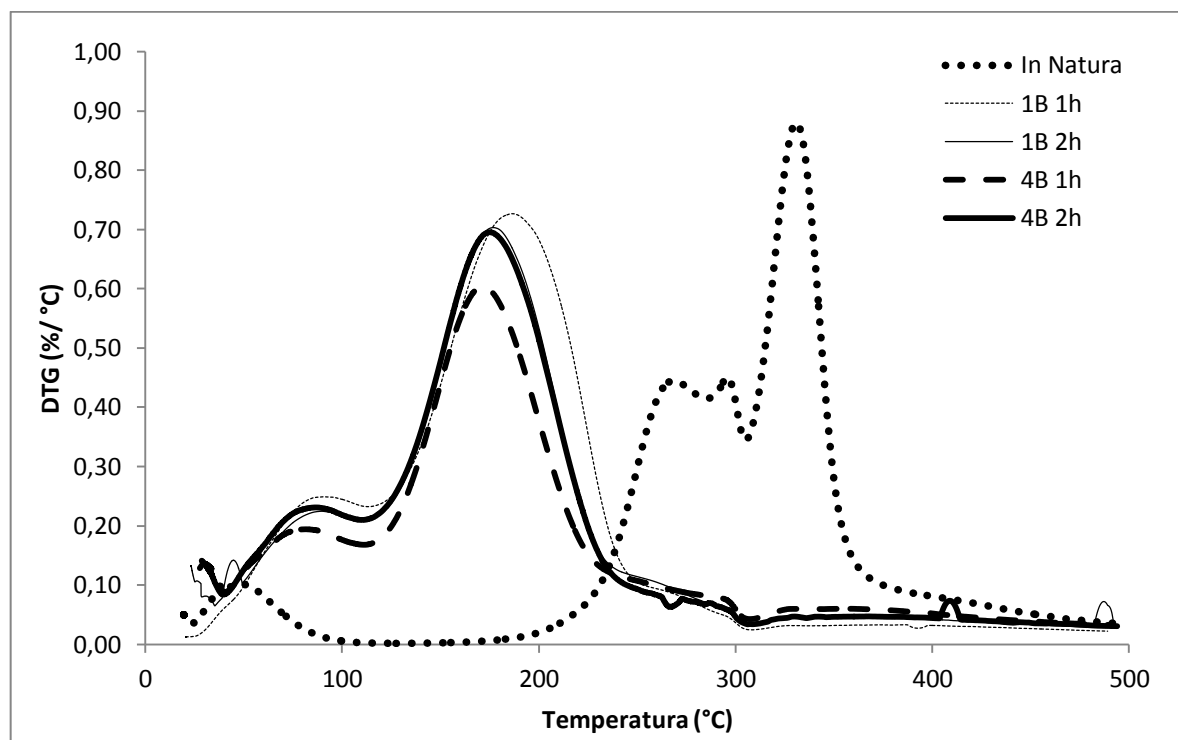


Figura 17 – Curvas DSC dos nanocristais em comparação com a fibra de coco in natura.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E NANOCRISTAIS POR RAIOS-X.

A caracterização por raios-X foi realizada para verificar a cristalinidade das amostras e o comprimento dos nanocristais. A Figura (18) apresenta o espectro de raios-X para as fibras tratadas comparadas à fibra *in natura*. Conforme também observado por Rosa (2010), o espectro da fibra sem tratamento apresentou uma baixa cristalinidade, e isto se deve a grande presença de compostos amorfos e alto teor de lignina na fibra. Segundo os resultados, o pré-tratamento aumentou a cristalinidade da fibra, bem como nas etapas de branqueamento.

O gráfico das análises de raios-X apresentado na Figura (18) mostra dois picos na região de $2\theta = 15^\circ$ e 22° , que segundo a literatura evidencia a estrutura da celulose (Rosa et al, 2010; Johar et al, 2012; Tomczak, 2010). O aumento da intensidade do pico nas amostras em 15° e 22° deve-se ao aumento do padrão da celulose cristalina na fibra (Rosa et al, 2010). O fato da amostra (4 etapas de branqueamento) apresentar uma redução da cristalinidade pode ser

indício de que o processo de extração dos nanocristais de celulose ocasionou a degradação das cadeias de celulose das fibras de coco, comprometendo a região cristalina (Corrêa, 2010). Esse fato pode ser observado também para as micrografias de MEV das fibras a ser mostrada posteriormente.

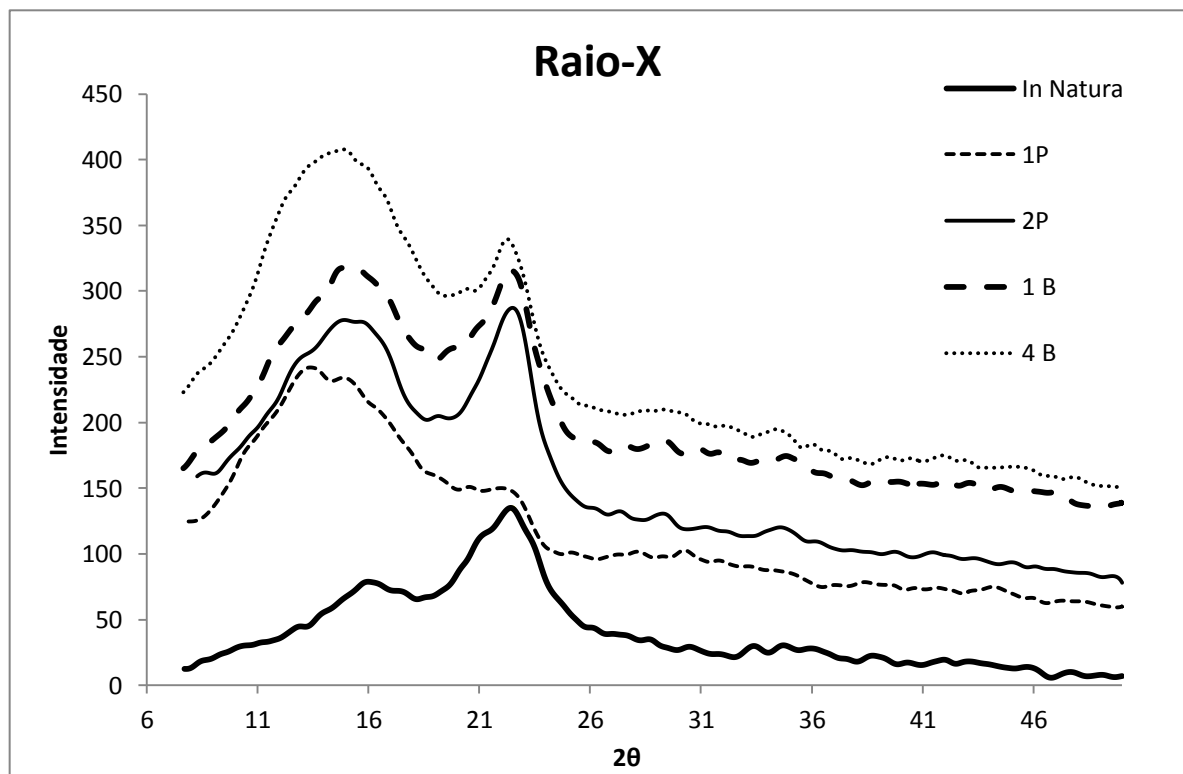


Figura 18 – Curvas de Raio-X das fibras in natura e das amostras da sequência de tratamentos.

Com as equações de Bragg e Scherrer para calcular o diâmetro e comprimento, respectivamente, das fibras branqueadas (Tabela 3) pode-se observar que quase não há alteração no comprimento da fibra entre as etapas de branqueamento, mas o diâmetro é afetado devido à remoção de parte da lignina (Portelo, 2013). A remoção do material orgânica afeta a cristalinidade do material e esse fato podem ser comprovados com a observação dos espectros de infravermelho (Rosa et al., 2010).

Na sequência de tratamentos foi possível observar que, tanto o pré-tratamento quanto o branqueamento afetaram na cristalinidade da amostra. As fibras branqueadas, quando hidrolisadas, apresentaram um aumento na cristalinidade. As fibras com 4 etapas de branqueamento com 2 h de hidrólise obtiveram a maior cristalinidade, com um aumento de

20% em relação à fibra in natura. Segundo a literatura, o tempo e as condições de hidrólise pode influenciar no percentual de cristalinidade da fibra. Este percentual esta de acordo com os resultados obtidos por Rosa (2010), podendo concluir que o tempo de hidrólise, nas condições realizadas, auxiliou o aumento da cristalinidade dos cristais.

Tabela 3 – Informações obtidas a partir das análises de Raio-x para os nanocristais e produtos em cada fase de tratamento.

	Etapas	Picos	2θ	Intensidade	% de Cristalinidade	L [ηm]	d [ηm]	Proporção L/d
In natura	IN	1º Pico máximo	22,1°	181	34%	223,23	0,77	289,92
		2º Pico máximo	15,9°	120				
Pré Tratamento	1P	1º Pico máximo	15,1°	235	12%	29,78	0,73	40,86
		2º Pico máximo	19,2°	206				
	2P	1º Pico máximo	22,8°	266	11%	16,14	0,71	22,79
		2º Pico máximo	15,3°	237				
Branqueamento	1B	1º Pico máximo	22,8°	256	14%	17,19	0,72	24,02
		2º Pico máximo	14,5°	220				
	4B	1º Pico máximo	14,5°	318	8%	17,03	0,62	27,35
		2º Pico máximo	22,3°	293				
Nanocristais	1B 1h	1º Pico máximo	13,4°	131	31%	11,82	0,57	20,72
		2º Pico máximo	19,5°	91				
	1B 2h	1º Pico máximo	13,7°	194	38%	12,53	0,70	17,96
		2º Pico máximo	20,0°	120				
	4B 1h	1º Pico máximo	13,9°	107	37%	13,26	0,75	17,71
		2º Pico máximo	19,5°	68				
	4B 2h	1º Pico máximo	13,5°	162	41%	12,01	0,62	19,40
		2º Pico máximo	19,5°	96				

Onde L é comprimento e d é diâmetro.

Tipicamente os nanocristais de celulose obtidos a partir de fibra de coco apresentam um comprimento entre 80 η m a 500 η m, o que inclui os valores obtidos. A proporção L/d ficou entre 17 e 20, que se encontra um pouco abaixo dos valores obtidos por Rosa (2010), sendo

caracterizada como nanocristal curto. No entanto a hidrólise prolongada atacou as partes cristalinas da estrutura diminuindo seu tamanho final, podendo ser verificado com as imagens de MEV da fibra branqueada (Rosa et al., 2010).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS E PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DAS ETAPAS DE TRATAMENTO POR MEV

Primeiramente observou-se, na Figura (19 A), que a superfície da fibra de coco *In natura* na comparação com as fibras que passaram por tratamentos apresenta bastantes impurezas e, segundo Rosa (2010), esses materiais são os extrativos e as impurezas. Esse fato, de acordo com Leão (2012) comprova a necessidade de um pré-tratamento para retirar esses componentes e deixar a estrutura da fibra mais acessível aos agentes de branqueamento.

Pode-se observar que na superfície das fibras com 1 etapa de pré-tratamento e 2 etapas de pré-tratamento, a presença de pequenas rugosidades e orifícios. Esses são apresentados em outros trabalhos como rugosidades e são decorrentes da primeira etapa de tratamento (Leão, 2012; Rosa et al, 2010). A fibra com duas etapas de pré-tratamento apresentou um considerável aumento da rugosidade superficial comprovando a eficiência do processo (Pereira, 2010).

Com o aumento do número de etapas de tratamento, pode-se observar que a amostra com 1 etapa de branqueamento (Figura 19 D) já possui as fibrilas internas da fibra de coco expostas e isso facilitará a ação dos reagentes na etapa de branqueamento (Leão, 2012).

Na Figura (19 E) a fibra com 4 etapas de branqueamento apresenta exposição das fibrilas interiores, e isso mostra que o processo de remoção da hemicelulose e lignina foi alcançado (Leão, 2012). Porém, ao observar segunda imagem da Figura (19 F) nota-se que a ação dos reagentes nesse processo danificou a estrutura da fibra e houve uma grande degradação (Rosa et al., 2010). A imagem da Figura (19 F) mostra a estrutura interna da fibra de forma exposta e isso se deve a ação dos reagentes que provocou a degradação da fibra (Rosa et al.,2010; Johar et al., 2012).

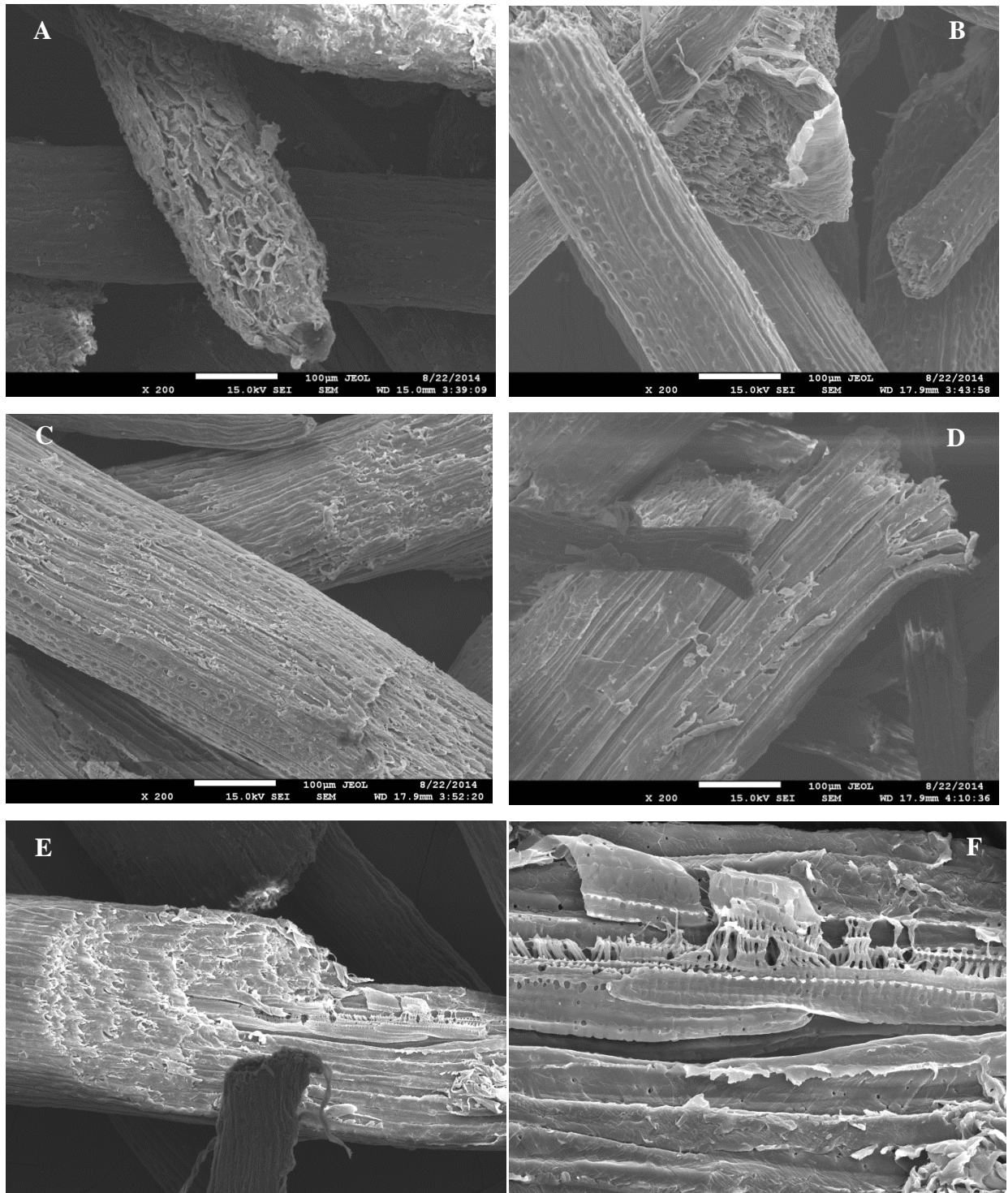


Figura 19 – Micrografias de MEV da fibra de coco (A) IN , (B) 1P, (C) 2P, (D) 1B, (E) 4B e (F) 4B de gradação da fibra.

CONCLUSÕES

O processo de produção de nanocristais de celulose a partir de fibra de coco foi alcançado, no entanto por ser um MLC rico em lignina os nanocristais de celulose da fibra de coco não apresentaram uma aparência esbranquiçada, mas uma coloração escura e uma textura de pó de grafite. Esse fato pode ter ocorrido devido a não total remoção de extrativos antes do primeiro tratamento, atrapalhando a eficácia dos reagentes, bem como a falta de remoção de lignina antes do branqueamento. A lignina e os extrativos ainda presentes podem ter reagido com os compostos químicos resultando em reações secundárias, dando origem a compostos coloridos e escuros.

As análises de FTIR comprovaram a eficiência parcial do processo, pois as bandas características da lignina e hemiceluloses foram reduzidas, quando comparadas com a fibra *in natura*, porém, ainda permaneceram depois dos tratamentos. As imagens de MEV comprovaram que o tratamento alterou a estrutura morfológica da fibra, destacando a exposição das fibrilas.

As análises termogravimétricas mostraram que os tratamentos aumentaram a estabilidade da fibra, no entanto a ação prolongada da hidrólise prejudicou a estrutura dos nanocristais causando uma redução da sua estabilidade térmica. A análise de raio-x comprovou que a metodologia adotada aumentou a cristalinidade da fibra de coco.

A sequência de tratamentos com quatro etapas de branqueamento seguida de hidrólise por 2 h (4B 2 h) obteve o melhor resultado com um aumento de cristalinidade em 20% em relação a fibra *in natura*. Portanto conclui-se que a metodologia adotada alterou a estrutura morfológica da fibra de coco contribuindo para a remoção da hemicelulose e lignina presentes na amostra e produzindo nanocristais de celulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aragão, W. M.** *Cultivares de coqueiros*. In: FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S.; SIQUEIRA, L. A. (Ed.). *A cultura do coqueiro*. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Sistemas de Produção, 1).
- Besbes, Iskander; Vilar, Manuel Rei; Boufi, Sami. (2011)** *Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential*. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1198-1206, 2011.
- Boletim SEBRAE 2014**. Nº06. Setembro de 2012.
- Borges, Fernanda Cabral. (2010)**. *Proposta de Um Modelo Conceitual de Biorrefinaria Com Estrutura Descentralizada*. 121 f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Campos, Adriana de; Correa, Ana Carolina; Cannella, David; Teixeira, Eliangela de M; Marconcini, Jose M.; Dufresne, Alain; Mattoso, Luiz H. C.; Cassland, Pierre; Sanadi, Anand R. (2013)** *Obtaining nanofibers from curaua´ and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication*. Springer Science+Business Media Dordrecht 2013. *Cellulose*. v. 20, p. 1491 – 1500, 2013.
- Cardoso, A. A.; Machado, C. M. D.; Pereira, E. A. (2008)** *Química Nova na Escola*. nº 28, p. 9.
- Fahma, Farah; Iwamoto, Shinichiro; Hori, Naruhito; Iwata, Tadahisa; Takemura, Akio. (2011)**. *Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk*. Springer Science+Business Media B.V. 2010. *Cellulose*. v. 18, p. 443 – 450, 2011.
- Ferraz, J. M. (2011)** *Produção e Propriedades de painéis de coco verde (Cocos Nucifera L.) em mistura com cimento Portland*. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM-159/2011. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, DF, 89 p.
- Furlan, Valcenir Júnior Mendes (2009)**. *Produção de Bioetanol a partir de resíduos celulósicos da agroindústria de Arroz*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Alimentos. Escola Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, RS, 101 p.

- Holbery ,James; Houston, Dan. (2006).** *Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications*. Low-Cost Composites in Vehicle Manufacture. JOM - November, 2006.
- Gazeta Mercantil.** [Online] <http://www.gazetamercantil.com.br>, (nota “Poematec vai produzir bancos de carros da Volks” publicada na web em 16/07/2004) acessada em Março 2009.
- Poematec.** [Online] <http://www.poematec.com.br>. Acessada em Outubro 2013.
- Johar, Nurain; Ahmad, Ishak; Dufresne, Alain. (2012)** *Extraction, preparation and characterization of cellulose fibers and nanocrystals from rice husk*. Industrial Crops and Products. v. 37, p. 93 – 99, 2012.
- Leão, Rosineide Miranda (2012).** *Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno*. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-168ª/2012. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, 89 p.
- Lunz, Juliana do Nascimento; Coutinho, Paula Rebello; Simão, Renata Antoun. (2012).** *Revisão dos métodos de obtenção de nanofibra de celulose e compatibilização por plasma*. Painel PEMM 2012 - 24, 25 e 26 de outubro de 2012 – PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Luz, S. M. (2008).** *Estudo das propriedades mecânicas, interface morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana*. 153 f. Tese de Doutorado (Doutorado em biotecnologia industrial.), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- Martins, Carlos Roberto. Júnior , Luciano Alves de Jesus (2011).** *Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional : panorama 2010*. EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2011. Aracaju. 28 p. il.; color. (Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1517-1329; 164).
- Morais, João Paulo Saraiva; Rosa, Morsyleide de Freitas; Filho, Men de sá Moreira de Souza; Nascimento, Lidyane Dias; Nascimento, Diego Magalhães do; Cassales, Ana Ribeiro. (2013)** *Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton Linter*. Carbohydrate Polymers. v. 91, p. 229 – 235, 2013.
- Moreira, Francyskley Vieira.** *Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose*. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos, SP, 181 p.

- Mothé, Cheila Gonçalves; Azevedo, Aline Damico de. (2009)** *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Artliber, 2009.
- Moura, Adriana.** *Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre os compósitos de PHB reforçados com casca de arroz ou fibra de coco*. Dissertação de mestrado em Integridade de Materiais da Universidade de Brasília, Faculdade do Gama. Brasília, DF. 2014. 90 p.
- Ogeda, Thais Lucy; Petri, Denise F. S. (2010)** *Hidrólise enzimática de biomassa*. Química Nova. v. 33, n°. 7, p. 1549 – 1558, 2010.
- Padilha, Angelo Fernando. (2000)** *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. Hemus S.A. Curitiba, PR.
- Ramirez, Carlos Alberto Ospina. (2010)** *Estudo por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução de Nanopartículas de Hidroxiapatita e Hidroxiapatita Carbonatadas em diferentes Estágios de Cristalização*. Tese de Doutorado em Física. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ. 166 p.
- Rebello, Gabriel Antonio Fontes; Argyros, Mécia de Matos; Leite, Wallace Leonardo Lopes; Santos, Mayke Machado; Barros, José Celestino; Santos, Paula Macedo Lessa dos; Silva, Joaquim Fernando Mendes da. (2012).** *Nanotecnologia, um tema para o ensino médio utilizando a abordagem CTSA*. Química nova na escola 3 - Vol. 34, N° 1, p. 3-9, fevereiro 2012.
- Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Malmonge, J.A.; Gregorski, K.S.; Wood, D.F.; Mattoso, L.H.C.; Glenn, G.; Ortsb, W.J.; Imam, S.H. (2010)** *Cellulosenanowhiskersfromcoconuthuskfibers: Effectofpreparationconditionsontheirthermalandmorphologicalbehavior*. Carbohydrate Polymers, v. 81, p. 831-92, 2010.
- Rosa, Simone Maria Leal. (2012).** *Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno*. Tese de Doutorado (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 116 p.
- Seefeldt, Andressa Thais (2012)** *Obtenção de nanocompósitos de poli (ácido lático) e nanocristais de celulose de casca de soja*. Trabalho de conclusão de curso de Química Industrial, para o grau de Químico Industrial. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 58 p.

- Sheltami, Rasha M.; Abdullah, Ibrahim; Ahmad, Ishak; Dufresnec, Alain; Kargarzadeh, Hanieh. (2012)***Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (Pandanus tectorius)*. Carbohydrate Polymers. v. 88, p. 772 – 779, 2012.
- Silva, Deusanilde de Jesus; D’Almeida, Maria Luiza Otero; Koga, Marilza Tsukuda. (2011)***Isolamento de nanocristais a partir de pasta celulósica kraft branqueada de eucalipto*. Curso de Engenharia Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- Silva, Rafael; Haraguchi, Shirani K.; Muniz, Edvani C.; Rubira, Adley F. (2009)***Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*. Química Nova. v. 32, Nº3, p. 661-671, 2009.
- Souza, Sivoney Ferreira de. (2010)***Obtenção de Nanofibras de Carauá e Aplicação como Reforço em Compósitos Baseados em PVA*. 86 f. Tese de Mestrado (Mestrado em Energia na Agricultura.), Departamento de Agronomia, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
- TAPPI T 550 om-03. Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis**. 2008, 8p.