



LINA BUFALINO

**FILMES DE NANOCELULOSE A PARTIR DE
RESÍDUOS MADEIREIROS DA AMAZÔNIA**

LAVRAS - MG

2014

LINA BUFALINO

**FILMES DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS
MADEIREIROS DA AMAZÔNIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de “Doutor”.

Orientador

Prof. Lourival Marin Mendes

Coorientadores

Gustavo Henrique Denzin Tonoli

José Manoel Marconcini

**LAVRAS - MG
2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Bufalino, Lina.

Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeiros da
Amazônia / Lina Bufalino. – Lavras : UFLA, 2014.

106 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Lourival Marin Mendes.

Bibliografia.

1. Celulose microfibrilada. 2. Grinder. 3. Nanotecnologia. 4.
Madeiras tropicais. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.88

LINA BUFALINO

**FILMES DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS
MADEIREIROS DA AMAZÔNIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2014

Dr. José Manoel Marconcini	EMBRAPA
Dr ^a . Graciela Inês Bolzón de Muniz	UFPR
Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein	UFLA
Dr. João de Deus Souza Carneiro	UFLA

Prof. Lourival Marin Mendes
Orientador

LAVRAS - MG

2014

A minha mãe Marilza, que será sempre parte de mim.

Ao meu pai Ugo, exemplo de trabalho.

As minhas irmãs, Sílvia e Carla, meus dois amores incondicionais.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família. A minha mãe, que me ensinou que não existe liberdade maior que o conhecimento e cuja sede de ler e saber sempre foi fonte de inspiração para que eu chegasse aonde cheguei. Ao meu pai por uma das lições mais preciosas da minha vida; a de que não existe meio trabalho, nem meio capricho. É necessário amar e se doar para aquilo que fazemos. As minhas irmãs, os dois terços de mim, por serem os maiores “porto-seguros” da minha vida. Por me acolherem, me apoiarem e cuidarem de mim todas as vezes que eu estive aflita durante esse processo. Sem elas seria impossível.

Quanto às pessoas envolvidas no trabalho, minha eterna gratidão ao meu orientador Lourival Mendes, não só por acreditar em mim e abrir todas as portas que eu encontrei pelo caminho, mas também por ser parte da formação do meu carácter e me dar força para enfrentar os problemas que surgem na vida pessoal e profissional. Ao meu coorientador Gustavo Tonoli, cuja chegada foi o ponto de partida para que eu me envolvesse em novos desafios e que me impulsionou a querer mais do que aquilo que eu havia conquistado até o momento. Ao meu coorientador Marconcini pela verdadeira postura de professor que me preparou melhor para o dia de hoje e pela parceria essencial que enriqueceu tanto o desenvolvimento deste trabalho. À pesquisadora Maria Alice, pelos ensinamentos técnicos e também pela ajuda na organização, que permitiu que este trabalho fosse concluído a tempo. Aos meus colegas de pós-graduação Lelê, Alfredo, Jobs, Tatti, Mário Bambu, Caixeta e Vitor por disporem seu tempo e boa vontade, além de prevenir que eu atingisse a loucura. Este trabalho pertence a eles também. Agradeço de coração aos estagiários Pedro, Thamirys e Bruno. Que eles saibam que estou de braços abertos se precisarem de mim no futuro. Aos queridos laboratoristas Melão e Claret, de quem eu nunca ouvi um simples

“não” e cuja ajuda e carinho foram essenciais durante todo processo. Aos meus amigos Thiaguinho e Allan, obrigada pela ajuda nas análises. Meus agradecimentos também a todos os funcionários e alunos da UFLA, em especial do Departamento de Ciência dos Alimentos de Fitopatologia, e da EMBRAPA que ajudaram no desenvolvimento da pesquisa. E sem esquecer também das meninas que me receberam em suas casas em São Carlos, tornando possível essa temporada de análises. Também agradeço à UFLA e ao programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, bem como aos professores Paulo Trugilho, José Tarcísio, Zé Reinaldo, Paulo Hein, Akira e Alfredo por partilharem sabedoria e cederem à estrutura de seus laboratórios. À FAPEMIG pela concessão da bolsa, ao CNPq e à Capes pelo apoio ao trabalho.

Meus agradecimentos aos meus amigos Amanda e Rafael, com quem cresci tanto junto e partilhei várias responsabilidades e também momentos de alegria. Acredito que de certa forma sempre seremos um trio. Aos demais amigos da CTM e UEPAM, que tornam meu dia mais feliz e me lembram que existe vida além do trabalho com o cafezinho fresco da Denise quando não aguento mais olhar o computador, e as gostosas risadas nas horas de intervalo. Obrigada também aos irmãozinhos e irmãzinhas de república por se tornarem minha família postiça durante os onze anos que morei em Lavras. E o que seria de mim sem meus eternos “*cheerleaders*” da vida pessoal? Obrigada as minhas amadas amigas e amigos de infância, em especial Bruna, Flávia, Marília e Diego, aos demais “queridos”, ao meu “parentão” favorito, aos seus respectivos familiares e cônjuges que tanto torcem por mim e às meninas da VET de Lavras. Mais uma vez, obrigada a todos! Com felicidade e uma saudade enorme, aqui me despeço da Universidade Federal de Lavras.

RESUMO

O desenvolvimento de filmes de nanocelulose de alta qualidade e valor agregado a partir de resíduos madeireiros gerados nas indústrias apresenta-se como uma alternativa interessante e compatível com as vigências atuais da sustentabilidade. Objetivou-se com este trabalho verificar se a origem dos resíduos provenientes de diferentes espécies de folhosas alternativas da Amazônia e o grau de fibrilação mecânica de nanofibras influenciam na qualidade de filmes nanocelulósicos. As espécies estudadas foram *Cordia goeldiana*, *Brosimum parinarioides* e *Parkia gigantocarpa*. Os resultados obtidos para as espécies nativas foram comparados aos da espécie *E. grandis*. As matérias-primas consistiram de lâminas de baixa qualidade para produção de compensados que foram coletadas, moídas e selecionadas para obtenção da serragem *in natura*. Para obtenção de fibras de madeira e remoção de componentes não celulósicos foi realizado tratamento alcalino sob pressão e subsequente branqueamento sob agitação mecânica. A partir de suspensões de fibras branqueadas, a celulose microfibrilada foi gerada pelo método mecânico em moinho microfibrilador especializado após 10, 20, 30 e 40 ciclos de processamento. Os filmes de nanocelulose provenientes das quatro espécies de estudos e quatro ciclos diferentes foram formados pelo método *casting*. Foram conduzidas análises de natureza química, térmica, cristalográfica, morfológica, física, mecânica e colorimétrica nas serragens *in natura*, fibras branqueadas, fibras não branqueadas, suspensões de celulose microfibrilada e filmes de nanocelulose. Foi observado que o tratamento alcalino e o branqueamento foram eficientes no isolamento da celulose sem ocasionar sua modificação estrutural. Os resíduos de *P. gigantocarpa* apresentaram remoção mais efetiva de lignina e hemiceluloses, porém ocorreu maior degradação morfológica para essa espécie. A espécie *C. goeldiana* exibiu maior teor de lignina e dificuldade de isolamento da celulose. A fibrilação foi mais intensa com mais ciclos de passagem no moinho microfibrilador, o que ficou comprovado pela diminuição do diâmetro das nanoestruturas. Esse efeito foi mais eficiente nos resíduos madeireiros de *C. goeldiana* e *E. grandis*. Resíduos da espécie *E. grandis* resultaram em filmes de nanocelulose de melhor qualidade em relação aos provenientes de todas as madeiras tropicais alternativas. Dentre esses, os melhores resultados de resistência mecânica foram apresentados pelos produzidos a partir de *C. goeldiana*. Para resíduos de *C. goeldiana*, *B. parinarioides* e *P. gigantocarpa* filmes de nanocelulose de melhor qualidade foram obtidos após 30, 20 e 20 passagens no moinho microfibrilador respectivamente.

Palavras-chave: Celulose microfibrilada. *Grinder*. Nanotecnologia. Madeiras tropicais.

ABSTRACT

The development of high quality and added value nanocellulose films from wood wastes generated in the industries is an interesting alternative within the current sustainability terms. This work aimed to verify if the waste raw material source from different alternative Amazon hardwoods and the mechanical fibrillation degree affect the quality of nanocellulose films. The species studied were *Cordia goeldiana*, *Brosimum parinarioides* and *Parkia gigantocarpa*. The results obtained for the native species were compared to the species *E. grandis*. The raw material consisted of low-quality veneers for plywood production that were collected, milled and selection to raw sawdust generation. Alkaline treatment under pressure and subsequent bleaching under mechanical stirring were performed in order to obtain wood fibers and to remove non-cellulosic components. From the bleached fiber suspensions, microfibrillated cellulose was produced through the mechanical method in a specialized grinder after 10, 20, 20 and 40 processing cycles. The nanocellulose films from the four species studied and different cycles were formed by the casting method. Chemical, thermal, crystallographic, morphological, mechanical and colorimetric analyses were carried out in the raw sawdust, unbleached fibers, bleached fibers, microfibrillated cellulose suspensions and nanocellulose films. It was observed that alkaline treatment and bleaching were efficient in cellulose isolation without causing its structural modification. *P. gigantocarpa* wastes had the most effective lignin and hemiceluloses removal. On the other hand, considerable morphological degradation was observed for this species. *C. goeldiana* exhibited higher lignin content which hindered cellulose isolation. More intense fibrillation with more passage cycles in grinder was noticed and assured by diameter decrease of the nanostructures. Such effect was more efficient in woody wastes from *C. goeldiana* and *E. grandis*. *E. grandis* wastes resulted in higher quality nanocellulose films in relation to those from alternative tropical woods. Among those, the best results of mechanical strength were presented by *C. goeldiana* films. For wastes from *C. goeldiana*, *B. parinarioides* and *P. gigantocarpa* better quality nanocellulose films were obtained after 30, 20 and 20 passages in grinder respectively.

Key-words: Microfibrillated cellulose. *Grinder*. Nanotechnology. Tropical woods.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Madeiras tropicais alternativas: matéria-prima de estudo	14
2.2	Eucalipto: espécie comercial	17
2.3	Celulose: generalidades e ultraestrutura da parede celular	18
2.4	Nanofibras de celulose: métodos de obtenção	20
2.5	Celulose microfibrilada: matéria-prima, isolamento da celulose e mecanismo de obtenção	21
2.6	Aplicações da celulose microfibrilada	23
3	MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1	Coleta e preparo das madeiras de estudo	25
3.2	Pré-tratamentos químicos da madeira: da serragem <i>in natura</i> à fibra branqueada	26
3.3	Processamento mecânico das fibras: da microescala à nanoescala	28
3.4	Planejamento das análises	31
3.5	Descrição das análises	32
3.5.1	Análise química	33
3.5.2	Densidade real	34
3.5.3	Análise térmica por termogravimetria (TG)	34
3.5.4	Espetroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
3.5.5	Difração de raios-X (DRX)	35
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.5.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	36

3.5.8	Caracterização colorimétrica das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose	37
3.5.9	Caracterização física das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose	38
3.5.10	Resistência mecânica à tração das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização das matérias-primas e suas aptidões para geração do produto final	40
4.2	Pré-tratamentos químicos da madeira: isolamento da celulose e qualidade das fibras	47
4.3	Modificação mecânica das fibras: da micro à nanoescala	62
4.4	Caracterização de filmes de nanocelulose e comparação com fibras branqueadas	74
5	CONCLUSÕES	95
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia são de carácter multidisciplinar e tratam do entendimento e controle da matéria na escala nanométrica, pela qual se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento dos materiais. Enquanto a primeira visa a compreender esses fenômenos, a segunda tem por meta a sua aplicação de forma prática e técnica (MEDEIROS; MATTOSO, 2006).

No campo da engenharia de biomateriais, a geração e manipulação da nanocelulose têm sido os principais alvos de estudo. As técnicas de desconstrução de matérias-primas lignocelulósicas para obtenção de elementos na nanoescala permite o desenvolvimento de materiais com propriedades únicas e diferentes dos convencionais.

A madeira é certamente o recurso mais explorado para essa finalidade, porém plantas anuais também se apresentam como potenciais fornecedores de nanocelulose (EICHHORN et al., 2010). Esses podem ser definidos como estruturas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm (OKSMAN et al., 2006). Tal requisito é apresentado pelas microfibrilas de madeira que, apesar do prefixo “micro”, apresentam diâmetro de cerca de 5 nm (SYVERUD et al., 2011).

Diante da quantidade de fontes vegetais disponíveis, pode-se considerar que muitas espécies ainda necessitam ter seus potenciais avaliados no campo da nanotecnologia. Nesse contexto, a biodiversidade da Amazônia é particularmente atraente, pois a região abriga em torno de 60000 espécies de plantas, das quais 30000 são vegetais superiores (ALBAGLI, 2001).

O desenvolvimento de nanomateriais biodegradáveis de alta qualidade e valor agregado a partir de resíduos madeireiros gerados nas indústrias apresenta-se como uma alternativa interessante e compatível com as vigências atuais da

sustentabilidade de diminuição da dependência da sociedade dos produtos à base de petróleo (GOETZ et al., 2009; OKSMAN et al., 2006).

Para tanto, é possível utilizar uma metodologia relativamente simples e limpa para geração de estruturas de nanocelulose, denominadas de “celulose microfibrilada”, a qual, por sua vez, pode ser destinada à produção de filmes nanocelulósicos. Esses podem ser considerados papéis especiais com propriedades distintas em relação aos produtos convencionais, o que inclui transparência, maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica (HENRIKSSON et al., 2007).

Entretanto, para obtenção de filmes com a qualidade desejada é necessário controlar os fatores matéria-prima e processo. Como a maioria dos trabalhos na literatura desenvolveram filmes nanocelulósicos a partir de polpas comerciais provenientes de espécies comumente exploradas para a produção de papel e celulose (SPENCE et al., 2010; SYVERUD et al., 2010; SYVERUD; STENIUS, 2009; VIANA, 2013), pouco se sabe sobre a viabilidade de se aproveitar resíduos madeireiros de espécies alternativas para essa finalidade. Já para o fator processamento, são reportadas modificações nas propriedades dos filmes com diferentes níveis de desagregação das fibras em celulose microfibrilada que influenciam diretamente nas propriedades finais dos filmes (SYVERUD et al., 2010; SYVERUD; STENIUS, 2009; VIANA, 2013).

Portanto, o objetivo geral deste trabalho foi verificar se a origem dos resíduos provenientes de diferentes espécies de folhosas alternativas da Amazônia e o grau de fibrilação mecânica das nanofibras influenciam na qualidade de filmes nanocelulósicos. Os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- propor tratamentos químicos para isolar a celulose e desfibrar a madeira sem ocasionar sua deterioração;

- verificar se mais passagens no moinho microfibrilador ocasionam maior microfibrilação e/ou deterioração das estruturas de celulose;
- comparar filmes nanocelulósicos produzidos após 10, 20, 30 e 40 ciclos no moinho microfibrilador;
- definir a espécie amazônica dentre as estudadas que apresenta resíduo madeireiro mais apto à produção de celulose microfibrilada e filmes de nanocelulose;
- validar os resultados obtidos para as espécies nativas por meio de comparação com a espécie comercial *E. grandis* em todas as etapas do trabalho.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção as matérias-primas de estudo são contextualizadas e seu uso no trabalho é justificado. Adicionalmente aspectos gerais da geração de nanofibras e suas aplicações são explorados, o que auxilia no entendimento da metodologia selecionada para realização do trabalho.

2.1 Madeiras tropicais alternativas: matéria-prima de estudo

A cobertura florestal brasileira é formada por florestas naturais e florestas plantadas e abrange um total de 544 milhões de ha, o que equivale a 2/3 do território nacional. Predominam as florestas naturais localizadas na região Amazônica (florestas tropicais), cuja área é de aproximadamente 539 milhões de ha (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE - ABIMCI, 2014). Em 2012, os quatro principais países produtores de madeira tropical do mundo foram Brasil, Indonésia, Índia e Malásia. O grupo foi responsável por dois terços da produção total comercializada (THE INTERNATIONAL TROPICAL TIMBER ORGANIZATION - ITTO, 2014).

A Amazônia apresenta a maior extensão de floresta e a mais rica biodiversidade do planeta, com mais de 4000 espécies de madeira que precisam ser preservadas. Nesse contexto, existe uma polêmica em que a preocupação com sua exploração desgovernada resulta em uma parcela de estudiosos que defende que seus recursos naturais não devem ser utilizados. Outros, entretanto, acreditam que é possível realizar o manejo sustentável da floresta, de forma a preservá-la e usufruir de suas riquezas ao mesmo tempo (LIMA, 2011; SOUZA, 1997).

No segundo caso, é importante evitar que apenas algumas espécies sejam exploradas, enquanto outras são negligenciadas por falta de conhecimento dos seus potenciais, o que pode causar desequilíbrio e empobrecimento da floresta (PIO, 2002). Assim, Lima (2011) realizou um estudo com o intuito de avaliar o potencial tecnológico de três espécies alternativas da Amazônia sem utilização consolidada na indústria. Aplicações de alto valor agregado como compensados, painéis LVL, aglomerados e painéis minerais foram investigados. Características gerais dessas espécies, bem como o aspecto das suas madeiras (Figura 1), são apresentadas a seguir:

- *Cordia goeldiana* Huber (Boraginaceae) - **ocorrência:** região amazônica, principalmente no estado do Pará; **madeira:** densidade média; grã direita; textura média; e resistência moderada ao ataque de agentes xilófagos; cor castanho-claro amarelado; **exemplos de utilizações da madeira:** móveis finos; lâminas faqueadas decorativas; painéis; lambris; construção naval e civil; e molduras; **nomes populares:** freijó; cordia-preta; e frei-jorge (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT, 2014; LORENZI, 2002).
- *Brosimum parinarioides* Ducke (Moraceae) - **ocorrência:** região amazônica englobando Acre, Amapá, Amazonas, Mato Grosso, Pará e Rondônia; **madeira:** densidade média; grã irregular e reversa; textura média; e baixa resistência ao ataque de organismos xilófagos; cor bege-amarelado levemente rosado; **exemplos de utilizações da madeira:** construção civil; mobiliário, inclusive decorativo; forma de concreto; andaimes; portas; venezianas; e molduras; **nomes populares:** amapá-amargo; amapá-doce; amaparana; e mururé (IPT, 2014).

- *Parkia* spp. (Mimosoideae); **ocorrência:** região amazônica englobando Acre, Amapá, Amazonas, Mato Grosso, Pará, Rondônia e Roraima; **madeira:** densidade baixa; grã direita; textura grossa; e baixa resistência ao ataque de organismos xilófagos; cor branco-palha; **exemplos de utilizações da madeira:** construção civil; embalagens; compensados; e lâminas de utilidade geral; **nomes populares:** faveira-anã; faveira branca; faveira-amarela; japacanin; e visgueiro (IPT, 2014).

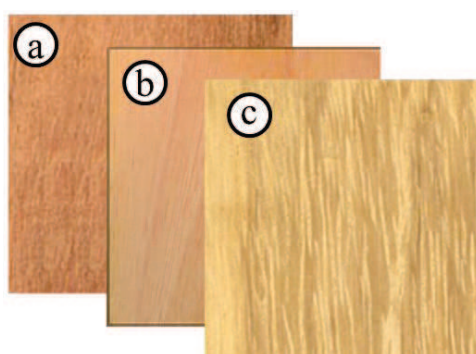


Figura 1 Aspecto das madeiras de (a) *C. goeldiana*, (b) *B. parinarioides* e (c) *P. gigantocarpa*. Fonte IPT (2014).

Este trabalho, portanto, consiste numa continuação da pesquisa desenvolvida por Lima (2011), em que um aproveitamento ainda melhor dessas madeiras é a meta por meio do emprego de seus resíduos de processamento para produção de materiais nanoestruturados celulósicos. O uso mais racional de madeiras tropicais seria de grande valia para o setor.

O processamento mecânico da madeira para produção de lâminas ou madeira serrada é responsável pela geração de uma grande quantidade de resíduos. No caso específico da Amazônia, menciona-se que a perda de matéria-prima pode ser de até 60% (SALES-CAMPOS; ANDRADE, 2011).

2.2 Eucalipto: espécie comercial

Atualmente, os plantios brasileiros de espécies do gênero *Eucalyptus* que totalizam 3.549.147 ha constituem indubitavelmente a forma de obtenção da matéria-prima madeira mais importante do Brasil (ABIMCI, 2007). Destinadas principalmente para usos de bioenergia, papel e celulose, as espécies já vêm sendo também utilizadas, ainda que em pequena escala, para produção de madeira serrada, laminas e compensados (IWAKIRI et al., 2007). Nesse caso, a geração de resíduos madeireiros é inerente, bem como a necessidade de destiná-los adequadamente.

É importante mencionar que painéis compensados, produtos dos quais os resíduos de processamento foram selecionados para o presente trabalho, são produzidos principalmente a partir de madeiras tropicais e espécies do gênero *Pinus* sp. (ABIMCI, 2007). Entretanto, optou-se pela espécie *Eucalyptus grandis* como espécie florestal comercial de comparação com as alternativas devido a algumas similaridades entre o processo de obtenção de celulose para papel e nanocelulose.

No Brasil 100% da produção de celulose têm origem nas florestas plantadas, principalmente de *Eucalyptus* (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA, 2014). As vantagens na utilização de várias espécies pertencentes ao gênero incluem tanto fatores silviculturais, como alto incremento médio anual dos plantios (IMA), quanto aspectos relacionados à qualidade da madeira. Baixo teor de extrativos e lignina, maiores teores de lignina siringil/guaiacil, o que facilita a polpação, densidade básica baixa à média que exige menores cargas alcalinas, alto rendimento de polpação e pouca variabilidade de dimensões das fibras são algumas das características dessas espécies consideradas vantajosas para a indústria de celulose (GOMIDE et al., 2005). Dessa forma, saber se uma espécie alternativa se equipara ou supera

essas características durante a obtenção de celulose auxilia na análise de sua viabilidade técnica para posterior obtenção de nanocelulose.

2.3 Celulose: generalidades e ultraestrutura da parede celular

A celulose é um polissacarídeo linear e estéreo regular, cuja unidade de repetição é denominada celobiose, a qual é composta por duas unidades de anidro-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas (MÓRAN et al., 2008). A molécula de celulose tende a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (ISHIKURA; ABE; YANO, 2010; PÄÄKO et al., 2007).

Na parede celular das plantas em geral, a celulose ocorre na forma de fibrilas finas que apresentam dimensões na escala nanométrica (EICHHORN et al., 2008). O diâmetro dessas estruturas varia aproximadamente de 3-5 nm, enquanto que o comprimento é mais de 1 μm (IOELOVICH, 2008).

A disposição das microfibrilas varia nas camadas da parede celular. Na parede primária elas depositam-se sobre a lamela média de modo irregular conferindo-lhe elasticidade. A parede secundária é formada pelas camadas S1, S2 e S3, que se diferenciam entre si pela orientação das microfibrilas. A camada S2 é a mais importante, já que é a mais espessa com 2 a 5 μm , representando de 70 a 75% do total da parede celular. O ângulo entre as microfibrilas e o eixo longitudinal da fibra nesta camada é de cerca de 20°. Na camada S3, semelhante à S1, as microfibrilas estão dispostas formando um ângulo de 60 ° a 90 ° em relação ao eixo longitudinal da fibra (KOLLMANN; CÔTE, 1968).

As microfibrilas consistem de regiões monocristalinas em maior quantidade, 60 a 80%, ligadas por regiões amorfas que ocorrem em menor quantidade (IOELOVICH, 2008; MÓRAN et al., 2008; OKSMAN et al., 2006). Na parede celular vegetal, as microfibrilas se agregam em estruturas maiores, denominadas macrofibrilas. Essa estrutura é que, essencialmente, necessita ser

desconstruída para gerar nanofibras vegetais (EICHHORN et al., 2010). A ultraestrutura da parede celular vegetal está esquematizada na Figura 2.

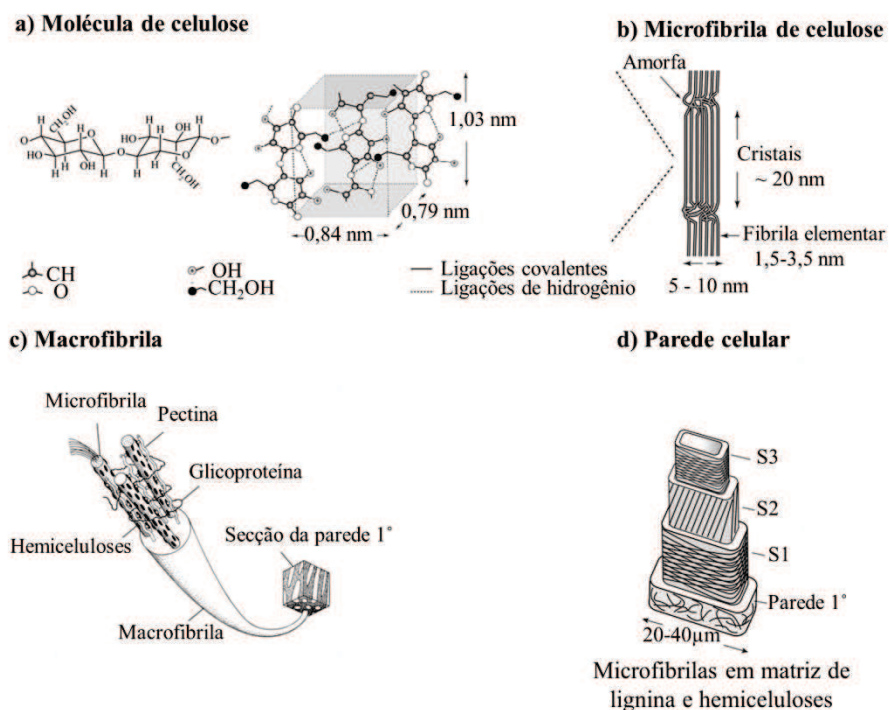


Figura 2 Disposição e forma de ocorrência da celulose na parede celular. Fonte: Adaptado de Ali e Gibson (2012).

Dessa forma, a celulose é classificada como um polímero semicristalino composto de regiões cristalinas ordenadas e regiões amorfas. A celulose I é a forma de celulose cristalina mais abundante na natureza, sendo constituída de cadeias paralelas que se mantêm por forças de *van der Waals* fracas. As cadeias são unidas por ligações de hidrogênio e apresentam seção transversal aproximadamente quadrada (LITIÄ; MAUNU; HORTLING, 2000; MÓRAN et al., 2008; NISHIYAMA, 2003; OKSMAN et al., 2006; PÄÄKO et al., 2007).

A celulose II é formada quando o tratamento álcali é realizado na celulose I de forma a mudar as conformações hidroximetil e polaridade das cadeias. A celulose II apresenta cadeias monocíclicas arranjadas de forma antiparalela (CORREA et al., 2010; KOLPACK; BLACKWELL, 1976; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009).

2.4 Nanofibras de celulose: métodos de obtenção

Nanofibras de celulose podem ser obtidas por procedimentos químicos ou mecânicos. No primeiro tipo ocorre hidrólise parcial das cadeias de celulose. Inicialmente são hidrolisadas àquelas presentes nas regiões amorfas devido à maior acessibilidade química das mesmas. O processo resulta na formação de estruturas puramente cristalinas chamadas na literatura de *whiskers* ou nanocristais (CORREIA et al., 2010; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009; TONOLI et al., 2012).

Refino ou cisalhamento (SYVERUD et al., 2011), microfluidização (ZIMMERMANN; BORDEANU; STRUB, 2010), sonificação (CHEN et al., 2011b), homogeneizador de alta pressão (PÄÄKO et al., 2007), agitação mecânica (CHERIAN et al., 2008) e maceração a baixas temperaturas (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005) podem ser citados como exemplos de métodos mecânicos para obtenção de nanofibras. Esses procedimentos resultam na obtenção de estruturas de nanocelulose contendo regiões cristalinas e amorfas.

Um trabalho na literatura comparou nanofibras de celulose produzidas pelo método químico e mecânico. Os *whiskers* gerados por hidrólise ácida se apresentam como cristais menores e bem definidos, mas muito sensíveis a baixas temperaturas. Já o método mecânico teve como principal desafio a degradação da estrutura cristalina da celulose (TONOLI et al., 2012). Quando nanofibras de

celulose de ambas as naturezas foram aplicadas como reforço de filmes de policaprolactona (PCL), aquelas obtidas pelo método mecânico resultaram em maior rigidez dos compósitos em relação aos *whiskers*. Entretanto, efeito contrário foi observado para alongação na ruptura (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009).

Apesar de se tratarem de procedimentos de consumo intenso de energia (SPENCE et al., 2011), os métodos mecânicos se apresentam como uma alternativa mais limpa em relação aos químicos, em que nanofibras podem ser obtidas a partir de suspensões aquosas sem o uso de reagentes químicos e, portanto, se relaciona melhor com o caráter do trabalho.

2.5 Celulose microfibrilada: matéria-prima, isolamento da celulose e mecanismo de obtenção

O termo celulose microfibrilada (*CMF*) refere-se aos agregados de microfibrilas, que normalmente apresentam diâmetro entre 20 e 40 nm (SVAGAN; SAMIR; BERGLUND, 2007). Uma das possíveis formas de geração dessas nanoestruturas é por meio de um moinho microfibrilador especializado denominado *grinder*, cujo mecanismo consiste na quebra de ligações de hidrogênio por meio de forças de cisalhamento e conseqüentemente ocasiona a individualização de feixes de microfibrilas da estrutura em multicamadas da parede celular (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Os materiais mais utilizados na literatura, para a geração de *CMF*, certamente consistem em polpas kraft, branqueadas comerciais provenientes da madeira de coníferas e/ou folhosas (SPENCE et al., 2010; SYVERUD et al., 2010; SYVERUD; STENIUS, 2009; VIANA, 2013). Entretanto, alguns trabalhos na literatura demonstraram o potencial de outras fontes vegetais para essa finalidade. Como exemplo pode-se citar fibra de arroz e tubérculo de batata

(ABE; YANO, 2009), fibras provenientes da banana (ELANTHIKKAL et al., 2010; ZULUAGA et al., 2009) e do trigo (ALEMDAR; SAIN, 2008). Trabalhos que avaliaram a utilização de espécies alternativas de madeira a partir da condição *in natura*, como *Populus* sp. (CHEN et al., 2011a) e *Pseudotsuga menziesii* (OKAHISA et al., 2009) são mais escassos.

Quando parte-se de matérias-primas, na condição prévia a qualquer tipo de tratamento químico ou mecânico, em detrimento de polpas comerciais, é necessário realizar o isolamento da celulose, por meio do processo de passos múltiplos previamente à produção de nanofibras (WANG; SAIN, 2007). A qualidade da execução de tais pré-tratamentos é fundamental e os materiais obtidos normalmente são avaliados pelas mesmas técnicas utilizadas para as nanofibras.

Dois tipos de tratamentos principais são apresentados na literatura: tratamento alcalino e branqueamento. Esses visam à remoção dos componentes não celulósicos em geral, como extrativos, pectina, lignina e hemiceluloses (CORRÊA et al., 2010; EL SEOUD et al., 2008; ISHIKURA; ABE; YANO, 2010; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). No que se refere à morfologia, a separação das fibras também é desejável (EL SEOUD et al., 2008).

Os tratamentos alcalinos normalmente são realizados sob agitação mecânica e podem ser considerados amenos no que se refere à temperatura de reação, entre 50 e 80°C, e concentração do reagente, usualmente NaOH ou KOH, entre 1 e 5% (CHEN et al., 2011b; CORRÊA et al., 2010; ; EL SEOUD et al., 2008; HASSAN; HASSAN; OKSMAN, 2011; ISHIKURA; ABE; YANO, 2010; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009).

Portanto, deve-se levar em conta a diferença na transformação química quando se parte de polpas comerciais e matérias-primas *in natura*. A polpação kraft é um processo mais forte, realizado na presença de pressão, temperatura mais alta (170°C) e com NaOH e Na₂S (QUEIROZ et al., 2004). Para madeiras

de angiospermas, verificou-se que o tratamento alcalino na ausência de pressão foi ineficiente na remoção de componentes não celulósicos (BUFALINO et al., 2013). Dessa forma, em etapas seguintes do trabalho, uma metodologia similar à polpação kraft, porém com utilização de baixo teor de NaOH será proposta.

Como a presença da lignina dificulta a obtenção de nanofibras da madeira, o branqueamento pode ser realizado visando aperfeiçoar sua remoção (NEUTELINGS, 2011; ROSA et al., 2012).

2.6 Aplicações da celulose microfibrilada

Nanofibras do tipo *CMF* são destinadas para duas finalidades principais na área de engenharia de biomateriais. A primeira refere-se a sua aplicação como reforço de compósitos (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011; SIRÓ; NAKAGAITO; YANO, 2005; PLACKET, 2010) em função de características como alta razão de aspecto, grau de cristalinidade e módulo de Young. Sua aptidão em formar redes entrelaçadas, confere aos compósitos além de alta resistência mecânica, a possibilidade em se obter materiais transparentes em função do seu diâmetro manométrico inferior aos comprimentos de luz visíveis (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011).

Suspensões de *CMF* também podem ser utilizadas para a obtenção de filmes de nanocelulose (SYVERUD; STENIUS, 2009; VIANA, 2013; WANG; ZHANG, 2013). Esses são objeto de estudo do presente trabalho e podem ser produzidos pela simples secagem das suspensões após filtração, ou pelo método *casting*. Algumas aplicações dos filmes de nanocelulose incluem dispositivos eletrônicos orgânicos flexíveis como e papéis eletrônicos (*e-papers*) produzidos com subcamadas de filmes de *CMF* (ZHANG et al., 2012) e substratos transparentes para células solares (EICHHORN et al. 2010).

Os filmes podem ainda ser utilizados como papéis especiais com resistência (principalmente à tração) superior em relação a papéis convencionais (HENRIKSSON et al., 2007), ou como revestimento dos mesmos para melhorar a qualidade da impressão e propriedades de permeabilidade (NYGÅRDS, 2011).

Por se tratar de estruturas densas e coesas, filmes de nanocelulose apresentam potencial para aplicações como embalagens transparentes de alta resistência mecânica e baixa permeabilidade a gases e gorduras, especialmente na condição seca (AULIN; STRÖM, 2013; BESBES; VILAR; BOUFI, 2011; SYVERUD; STENIUS, 2009). Se não forem diretamente utilizados como embalagens podem também ser adicionados como recobrimento das mesmas melhorando, por exemplo, propriedades de permeabilidade do papelão (AULIN; STRÖM, 2013).

As suspensões de *CMF* também apresentam aplicações diretas. No caso da *CMF* microbiana foi comprovado o potencial para aplicações biomédicas. Na forma de membranas é possível promover a regeneração de tecidos danificados ou substituir vasos danificados (CZAJA et al., 2007). O material pode ainda ser aplicado como modificador reológico em alimentos, tintas, cosméticos e produtos farmacêuticos (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção aborda os procedimentos utilizados desde a coleta dos materiais até a obtenção dos filmes de nanocelulose. Em seguida, o planejamento das análises é elucidado, de forma a esclarecer àquelas que foram específicas e comuns a cada etapa. Finalmente, as análises em questão são descritas.

As etapas apresentadas nos subitens 3.1, 3.2 e 3.3 foram desenvolvidas nos Laboratórios de Ciência e Tecnologia da Madeira e de Nanotecnologia da Universidade Federal de Lavras em Lavras, MG. As análises dos materiais foram realizadas nos seguintes locais: 1) Laboratório de Biomateriais (subitem 3.5.1) e de Ciência dos Alimentos (subitem 3.5.8) da Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG; 2) Laboratório de Construções Rurais e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP (subitem 3.5.2); e 3) Laboratórios da Unidade Instrumentação da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, São Carlos, SP (demais análises).

3.1 Coleta e preparo das madeiras de estudo

As espécies madeireiras nativas da floresta Amazônica utilizadas no trabalho foram *C. goeldiana*, *B. parinarioides*, e *P. gigantocarpa* coletadas na área de manejo florestal da fazenda Rio-Capim que possui 140.658 ha, pertencente à empresa Cikel Brasil Verde S.A., localizada no município de Paragominas, no estado do Pará. As toras foram laminadas em um torno laminador de escala industrial pela própria empresa. As toras foram previamente aquecidas a 96°C durante 24 h pelo processo de cozimento a vapor, com exceção da espécie *P. gigantocarpa* que foi laminada sem tratamento prévio devido à sua

baixa densidade básica. As lâminas contínuas foram obtidas com espessura de 2 mm, que por sua vez foram guilhotinadas nas dimensões finais de 110 X 120 mm e secas ao ar livre até 12% de umidade. Nessa condição, o material foi transportado para Universidade Federal de Lavras e as lâminas sem defeitos foram utilizadas por Lima (2011) para produção de painéis compensados e LVL. As lâminas desconsideradas para essa finalidade foram selecionadas para o presente trabalho.

Adicionalmente, uma árvore de *E. grandis* foi coletada em um plantio experimental na cidade de Lavras, Minas Gerais, e laminada em um torno laminador de escala laboratorial. Para todas as espécies, lâminas residuais de qualidade inadequada para a produção de painéis compensados foram selecionadas e transformadas em serragem em um desintegrador. Para melhorar a eficiência dos tratamentos químicos o material foi peneirado e a fração que passou pela peneira de 60 mesh foi selecionada de forma a garantir maior área superficial.

3.2 Pré-tratamentos químicos da madeira: da serragem *in natura* à fibra branqueada

O pré-tratamento químico das serragens *in natura* foi realizado por dois tratamentos consecutivos: 1) Tratamento alcalino em digestor sob pressão; 2) Branqueamento sob agitação mecânica. Anteriormente ao segundo tratamento, as fibras foram imersas em água por 24 h e então submetidas à forte agitação mecânica com intuito de propiciar seu inchamento e facilitar o ataque químico. Os parâmetros utilizados nos procedimentos estão descritos na Figura 3.

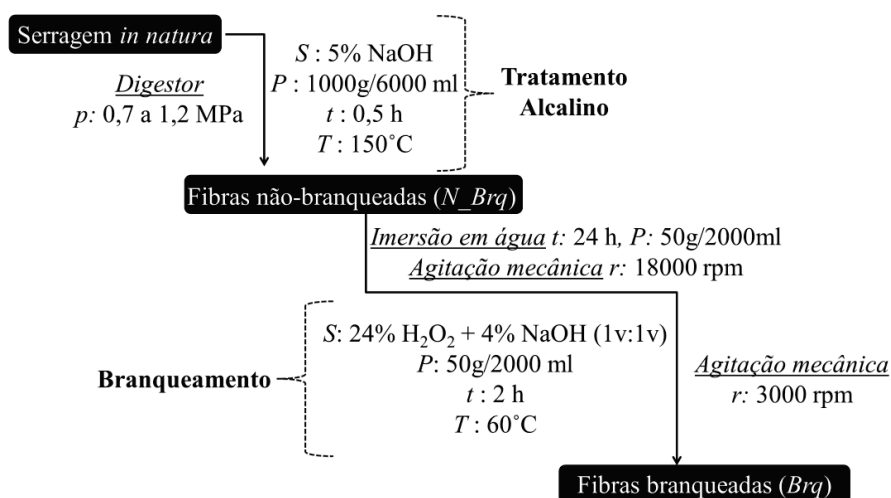


Figura 3 Parâmetros utilizados para pré-tratamento químico das serragens *in natura* para obtenção de fibras branqueadas: *p*: pressão; *S*: solução; *P*: proporção de material em relação à solução ou água destilada; *t*: tempo de reação após atingir temperatura máxima ou tempo de imersão; *T*: temperatura de reação (variação de $\pm 10^{\circ}\text{C}$); *r*: rotação

Após ambos os tratamentos químicos, as fibras foram continuamente lavadas em um filtro de pano com água destilada até pH neutro (verificado com papel indicador de pH) e secas em estufa a $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 48 h. O aspecto das serragens *in natura* e fibras está representado na Figura 4.

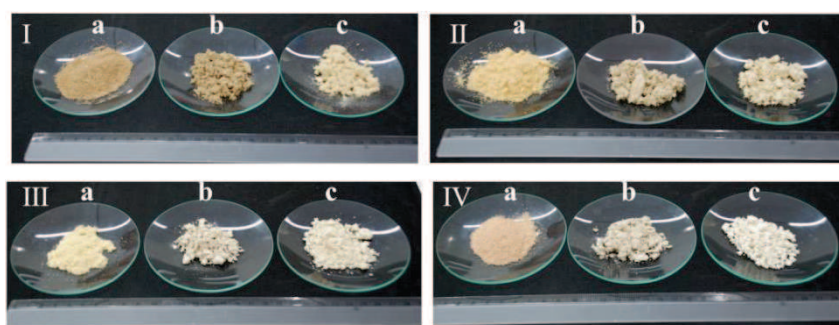


Figura 4 Aspecto das serragens *in natura* (a), não branqueadas (b) e branqueadas (c) das espécies *C. goeldiana* (I), *B. parinarioides* (II), *P. gigantocarpa* (III) e *E. grandis* (IV).

3.3 Processamento mecânico das fibras: da microescala à nanoescala

Inicialmente, folhas de fibras branqueadas foram produzidos para possibilitar sua comparação com filmes nanocelulósicos. As suspensões foram sonificadas com um ultrassom de ponteira para garantir sua homogeneização. Em seguida, as folhas foram formadas pelo método *casting* (evaporação de água) vertendo-se 100 ml de suspensão em placas de Petri de 15 cm de diâmetro mantidas em estufa a 50°C por 24 h. Para cada espécie essas amostras consistiram no tratamento “0” de processamento mecânico (Figura 5).

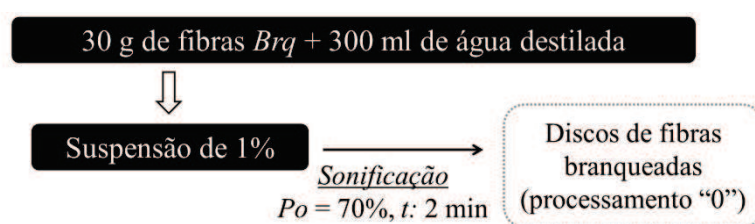


Figura 5 Fluxograma da obtenção de fibras branqueadas na forma de folhas – tratamento “0”: *Po*: potência; *t*: tempo.

As nanofibras do tipo *CMF* foram produzidas pelo método mecânico em um moinho microfibrilador modelo Super Masscoloider (Masuko®) que consiste de duas pedras de moagem com diâmetro 150 mm (Figura 6).

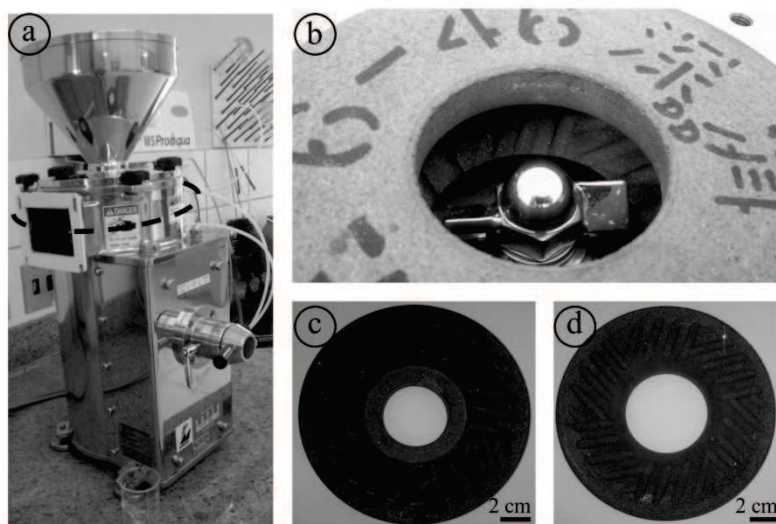


Figura 6 Vista geral do moinho microfibrilador (a), com destaque para a região onde os discos de moagem ficam encaixados (b), disco inferior (c) e disco superior (d).

A distância entre as pedras foi ajustada para 0,01 mm com o equipamento desligado e esse ponto foi marcado como zero no controlador de distância entre as pedras do moinho. Em seguida, o moinho foi fechado e sua regulagem foi realizada utilizando água. Esse procedimento consiste em separar as pedras progressivamente no regulador do equipamento até ocorrer movimento de rotação a 160 rpm. Durante o processo de produção da *CMF*, a cada vez que as suspensões eram vertidas, as pedras eram novamente aproximadas na marca zero para garantir constante a distância entre as pedras de 0,01 mm.

Para cada espécie, quatro níveis de processamento correspondentes ao número de passagens no moinho microfibrilador foram avaliados: 10 ciclos, 20 ciclos, 30 ciclos e 40 ciclos. Para tanto, partiu-se de uma suspensão aquosa de 1% fibras branqueadas e homogêneas por meio de agitação mecânica em um agitador de hélices. As análises das suspensões foram conduzidas nos pontos extremos, ou seja, após 10 e 40 ciclos, enquanto que três alíquotas de 40 ml foram obtidas de todos os ciclos para a confecção de filmes denominados filmes de nanocelulose (Figura 7).

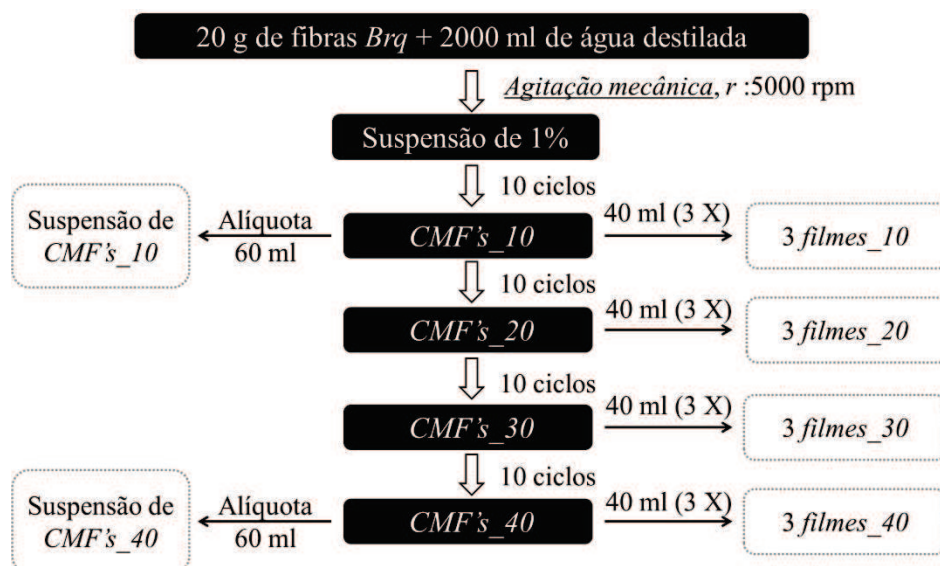


Figura 7 Fluxograma do processamento mecânico para obtenção de *CMF* e filmes de nanocelulose para análise.

De forma similar ao realizado para as fibras branqueadas na forma de folhas, os filmes de nanocelulose foram obtidos por *casting* a partir das suspensões de 40 ml de *CMF* vertidas em Placas de Petri de acrílico de 15 cm de

diâmetro. Entretanto, a secagem foi realizada em ambiente climatizado a $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e $65 \pm 3\%$ UR para evitar retração excessiva dos filmes de nanocelulose.

3.4 Planejamento das análises

As análises realizadas abrangeram amostras de todas as etapas do trabalho para as quatro espécies madeireiras de estudo, partindo da serragem *in natura* até a *CMF* e filmes de nanocelulose, conforme Figura 8.

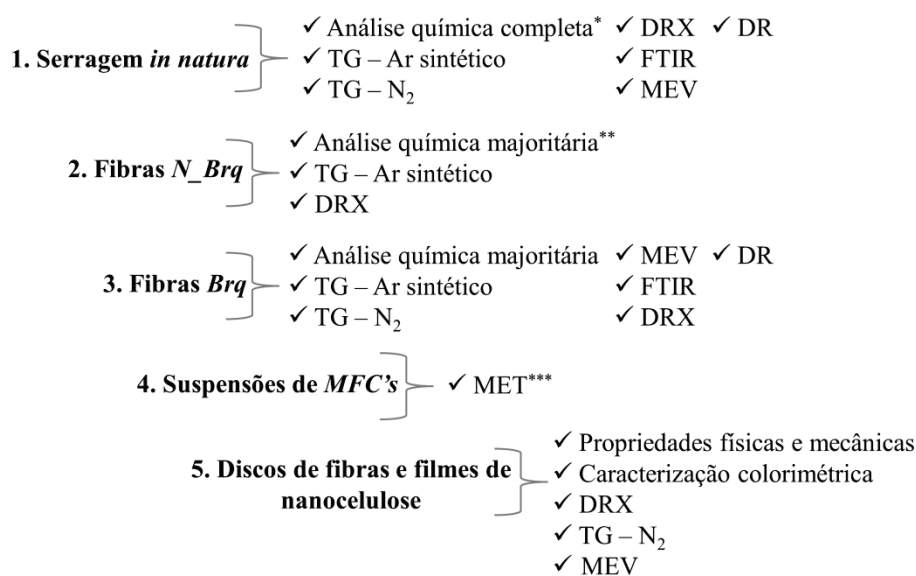


Figura 8 Distribuição das análises para as amostras de diferentes etapas do trabalho. *Teor de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e minerais; **Teor de celulose, hemiceluloses e lignina; ***Realizado para as suspensões *CMF's_10* e *CMF's_40*.

Foi realizada a amostragem das fibras branqueadas na forma de folhas e filmes de nanocelulose de acordo com o esquema da Figura 9.

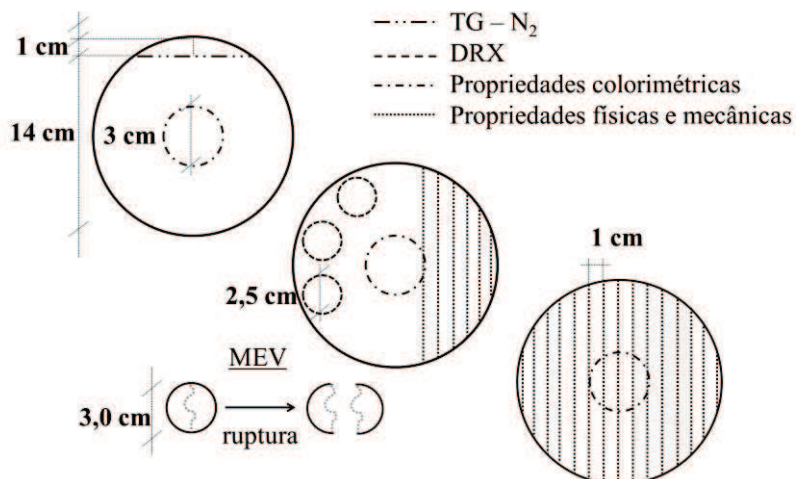


Figura 9 Esquema para amostragem das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose.

O esquema acima demonstra que foram selecionados corpos de prova para testes físicos e mecânicos adicionais em relação ao recomendado para os testes que serão detalhados no próximo item. Essa medida foi tomada para permitir a seleção de pelo menos cinco corpos de prova com comprimento acima de 8 cm e sem defeitos para condução dos referidos testes.

3.5 Descrição das análises

Os parâmetros e procedimentos adotados para os testes e análises são apresentados a seguir.

3.5.1 Análise química

O teor de extrativos totais (base massa total) foi determinado de acordo com a norma NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2010b). Para tanto, foram utilizados extratores *soxhlet* e uma sequência de reagentes para arraste de tolueno/etanol na proporção de 1:1 (v:v) por 5 h, seguido de etanol por 4 h e posteriormente água quente por 2 h. Mesmo para as fibras não branqueadas e branqueadas, para as quais o teor de extrativos não foi determinado, o procedimento foi realizado para garantir a remoção de resíduos de reagentes que pudessem ocasionar erros nas demais análises químicas.

O teor de lignina insolúvel (base massa livre de extrativos) foi obtido por hidrólise ácida conforme as recomendações da norma NBR 7989 (ABNT, 2010a).

Um forno do tipo mufla foi utilizado para quantificar o teor de minerais na forma de cinzas (base massa total) pelos procedimentos dispostos na norma NBR 13999 (ABNT, 2003).

O teor holocelulose (base massa livre de extrativos) foi determinado por extração da lignina com clorito de sódio e ácido acético de acordo com a metodologia apresentada por Browning (1963). Em seguida, a partir da holocelulose, o teor de celulose (base massa de holocelulose) foi obtido pela metodologia proposta por Kennedy, Phillips e Williams (1987) com o uso de hidróxido de potássio. O valor foi corrigido para ser apresentado com base na massa livre de extrativos.

A diferença entre os valores de holocelulose e de celulose corrigidos forneceu os teores de hemiceluloses. Três repetições de cada amostra foram utilizadas para todas as análises.

3.5.2 Densidade real

Para análise de densidade real, os materiais foram previamente secos a 50°C até remoção total da umidade. As amostras foram então pesadas diretamente em um cilindro (porta-amostra) de 149 cm³ para obtenção de sua massa. Oito leituras para determinação do volume real, equivalentes às repetições da análise, foram efetuadas em um multipicnômetro de gás hélio modelo Ultrapycnometer 100 (Quantachrome®). O volume e a densidade real foram determinados pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$V_{real} = V_{pa} - (V_{ref}((P_2/P_1) - 1)) \quad (1)$$

$$DR = (M/V_{real}) 100 \quad (2)$$

Onde: V_{real} é o volume real (cm³); V_{pa} é o volume do porta-amostras (cm³); V_{ref} é o volume de referência do picnômetro (cm³); P_2 é a pressão medida após pressurização do volume referência (PSI); P_1 é a pressão medida após pressurização da amostra (PSI); DR é a densidade real (g/cm³); e M é a massa da amostra (g).

3.5.3 Análise térmica por termogravimetria (TG)

As análises térmicas foram conduzidas em um analisador térmico modelo TGA Q500 (TA Instruments®) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Dependendo da amostra e etapa do trabalho, as condições da análise foram: 1) atmosfera inerte de N₂ da temperatura ambiente até 600°C para os filmes de nanocelulose e fibras branqueadas e 700°C para serragens *in natura*; 2) Atmosfera oxidativa de ar sintético composto de 80% de N₂ e 20% de O₂ desde a

temperatura ambiente até 600°C para as serragens *in natura*, fibras não branqueadas e fibras branqueadas.

O percentual de voláteis foi obtido pela diferença entre a massa total percentual das amostras e a massa percentual adquirida na primeira região constante da curva. A temperatura de início de degradação foi determinada pela intersecção da linha de extrapolação da região constante da curva (sem perda de massa) com a tangente à curva do primeiro estágio de degradação térmica. A quantidade de resíduos minerais foi determinada a temperaturas constantes após estabilização das curvas. Para obtenção desses parâmetros foi utilizado o *Software Origin Pro8*.

3.5.4 Espetroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia FTIR por transmitância foi realizada com os materiais previamente secos a 50°C até remoção total da umidade. As amostras foram incorporadas ao KBr na proporção de 1:100 (m:m), trituradas e homogeneizadas. A mistura foi compactada para formação de pastilhas aptas para leitura em um espectrômetro modelo Spectrum 1000 (Perkim Elmer®). Os espectros foram obtidos utilizando 32 *scans* por amostra entre 400 e 4000 cm⁻¹ e uma resolução de 2 cm⁻¹.

3.5.5 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram captados em um difratômetro modelo XRD 600 (Rigaku®) operando com 30 kV, 30 mA e radiação CuK α ($\lambda = 1540 \text{ \AA}$). As serragens e fibras foram compactadas nos sulcos de porta-amostras de alumínio, enquanto que para a análise dos filmes de nanocelulose, três amostras foram

sobrepostas nos sulcos. O escaneamento foi realizado a uma taxa de $2\theta/\text{min}$ de 5 a $37,5^\circ$. O índice de cristalinidade foi calculado a partir da intensidade máxima obtida no pico de cristalinidade principal do difratograma e da intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos pela Equação 3 sugerida por Segal (1959).

$$IC = (1 - (I_{am}/I_c)) 100 \quad (3)$$

Onde: IC é o índice de cristalinidade (%); I_c é a intensidade máxima do pico cristalino localizado a $2\theta = 22,6$; e I_{am} é intensidade mínima obtida entre os picos localizados a $2\theta = 16,5$ e a $2\theta = 22,6$.

3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram espalhadas sobre fitas adesivas de carbono dupla-face, previamente coladas sobre porta-amostras de alumínio (*stubs*), e recobertas com ouro. As micrografias de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com uma voltagem de 10 kV. Os diâmetros das estruturas foram medidos com o auxílio do *Software ImageJ*.

3.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Duas gotas de cada amostra de suspensão de *CMF* foram diluídas em 50 ml de água e sonificadas em ultrassom de banheira durante 20 minutos. Uma gota de cada diluição foi depositada sobre uma grade de cobre, com filme de Formvar (400 mesh – Ted Pella) e armazenados até sua secagem. As análises foram então conduzidas em um microscópio de transmissão EM 109 (Zeiss®). O

contraste das amostras foi obtido com imersão em citrato de chumbo e acetato de uranila. Os diâmetros das estruturas foram medidos com o auxílio do *Software ImageJ*.

3.5.8 Caracterização colorimétrica das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose

As análises colorimétricas foram conduzidas em um colorímetro modelo CR 300 (Minolta®) equipado com uma abertura de diâmetro de 3 cm. Três leituras foram realizadas para cada tratamento, sendo uma em cada repetição. Como o teste é não destrutivo, essa análise foi realizada primeiro. Os parâmetros cor e opacidade no modo refletância foram determinados de acordo com as Equações 4 e 5, respectivamente, segundo recomendações da literatura (GENNADIOS et al., 1996; PASCOACHOLICK et al., 2003).

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0.5} \quad (4)$$

$$Y = (L_{preto}/L_{branco})100 \quad (5)$$

Onde: ΔE é a diferença total em cor; ΔL é a diferença em luminosidade; Δa é a diferença de cor na região localizada entre o vermelho e o verde; Δb é a diferença de cor na região localizada entre o amarelo e o azul; Y é a opacidade (%); L_{preto} é a luminosidade obtida no padrão preto; e L_{branco} é a luminosidade obtida no padrão branco.

3.5.9 Caracterização física das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose

Foram determinados os valores de espessura, gramatura (Equação 6) e densidade das fibras branqueadas na forma de folhas e filmes de nanocelulose (Equação 7). Para tanto, foi utilizada uma balança de precisão de 0,0001 g para pesagem, um paquímetro com precisão de 0,01 mm para mensuração da largura e comprimento dos corpos de prova e um micrômetro para determinação das espessuras com precisão 0,001 μm . A largura e a espessura foram medidas em três pontos (extremidades e meio) dos corpos de prova.

$$Da = m/V \quad (6)$$

$$Gr = m/A \quad (7)$$

Onde: Da é a densidade aparente (g/cm^3); m é a massa (g); Gr é a gramatura (g/m^2); e A é a área (m^2).

3.5.10 Resistência mecânica à tração das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose

O ensaio de resistência mecânica foi realizado de acordo com os procedimentos da norma ASTM D882 – 12 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM, 2013) para filmes finos com espessura abaixo de 1 mm. Para tanto, foi utilizada uma máquina universal modelo DL 3000 (EMIC®). A distância entre garras foi de 6 mm e a velocidade de ensaio foi de 5 mm/min. Foram testados cinco corpos de prova de cada fibra branqueada na forma de folhas e filme de nanocelulose. Três propriedades foram obtidas: tensão máxima de tração, módulo secante com as retas delimitadas por

0,002 mm/mm e a elongação na ruptura. Os cálculos foram realizados segundo as Equações 8, 9, 10 e 11, respectivamente.

$$\sigma_{max} = F/A_0 \quad (8)$$

$$\mathcal{E} = \Delta L/L_0 \quad (9)$$

$$E_{sec} = \sigma/\mathcal{E} \quad (10)$$

$$\mathcal{E}_{rup} = L_{rup}/L_0 \quad (11)$$

Onde: σ_{max} é a tensão máxima de tração (MPa); F é força máxima aplicada no corpo de prova (N); A_0 é a área inicial do corpo de prova (mm²); \mathcal{E} é a deformação (mm/mm) na faixa delimitada para o cálculo de E_{sec} ; ΔL é a variação no comprimento do corpo de prova (mm) na faixa delimitada para o cálculo de E_{sec} ; L_0 é o comprimento inicial do corpo de prova (mm); E_{sec} é o módulo secante (MPa); \mathcal{E}_{rup} é a elongação na ruptura (mm/mm); e L_{rup} é o comprimento do corpo de prova na ruptura (mm).

Os valores de resistência das três propriedades foram divididos pelos respectivos valores de gramatura para normalização dos resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi subdividida em quatro etapas: 1) caracterização das matérias-primas e suas aptidões para geração do produto final; 2) pré-tratamento químico da madeira e qualidade das fibras; 3) modificação mecânica das fibras: da micro à nanoescala; 4) caracterização dos filmes de nanocelulose e comparação com as fibras branqueadas.

4.1 Caracterização das matérias-primas e suas aptidões para geração do produto final

A caracterização química completa das serragens *in natura* compreende os teores de extrativos totais, inorgânicos, lignina insolúvel e holocelulose que, por sua vez, inclui a celulose e as hemiceluloses (Tabela 1).

Tabela 1 Composição das serragens *in natura* das espécies de estudo

Análise	Espécie			
	<i>C. goeldiana</i>	<i>B. parinarioides</i>	<i>P. gigantocarpa</i>	<i>E. grandis</i>
	-----%-----			
Extrativos*	7 (0,39)	4 (0,04)	7 (0,11)	4 (0,16)
Inorgânicos*	0,25 (0,01)	0,35 (0,04)	0,86 (0,04)	0,10 (0,01)
Lignina**	29 (1,53)	28 (0,68)	28 (0,28)	27 (0,29)
Holocelulose**	78 (0,37)	77 (0,94)	82 (1,24)	82 (0,16)
Celulose**	53 (0,21)	54 (0,35)	51 (0,51)	53 (0,12)
Hemiceluloses**	25 (0,21)	23 (0,35)	31 (0,51)	29 (0,12)

*base massa total de madeira; **base massa de madeira livre de extrativos; desvio padrão entre parênteses.

Os componentes químicos secundários da madeira são os extrativos orgânicos e os minerais obtidos na forma de cinzas. Extrativos são componentes diversificados tanto em natureza química quanto em quantidade. Eles podem ocorrer em teores ínfimos ou significativos e dependem da espécie de madeira e localização geográfica das plantas (BALLESTEROS et al., 2011; BRÉMAUD et al., 2011; KASSENEY; DENG; MO, 2011). *P. gigantocarpa* e *C. goeldiana* apresentaram quantidade relativamente maior desses componentes em relação às outras duas folhosas estudadas.

Quanto aos minerais, baixos teores foram observados para todas as espécies. Na literatura, cálcio, sílica, potássio e cloro são mencionados como os principais elementos que normalmente ocorrem na madeira na forma de sais (BAXTER et al., 1998; GALLIGAN; STERN; HOHENSCHU, 1965).

O teor de lignina insolúvel foi similar entre as espécies. Esse componente é essencial para as plantas. Além de responsável por fornecer resistência mecânica e biológica, apresenta propriedades hidrofóbicas necessárias para o funcionamento das células condutoras de água do xilema (NEUTELINGS, 2011; SAKAGAMI et al., 2010). Para alguns processos industriais em que se deseja obter a celulose, porém, a presença da lignina aumenta os custos de produção (VANHOLME et al., 2010).

O teor de celulose variou pouco entre as espécies, tendo sido um pouco superior para serragem de *B. parinarioides*. A celulose ocorre nas plantas na forma de microfibrilas que apresentam diâmetro na nanoescala (EICHHORN et al., 2010). Esse componente confere alta resistência à tração axial da madeira (LAN; LIU; SUN, 2011).

P. gigantocarpa e *E. grandis* apresentaram maiores teores de hemiceluloses. Esses componentes são polissacarídeos de estrutura basicamente amorfa compostas de monossacarídeos cuja natureza e quantidade variam entre espécies (LAN; LIU; SUN, 2011; MÓRAN et al., 2008).

A análise geral da composição química demonstrou que a madeira de *B. parinarioides* consiste de maior teor de celulose e menor teor de componentes não celulósicos (considerando a soma de lignina e hemiceluloses), similar à espécie comercial de estudo *E. grandis*, o que pode ser vantajoso do ponto de vista de rendimento e facilidade no isolamento da celulose após tratamentos químicos prévios à produção de nanofibras.

A média ponderada da densidade dos três componentes majoritários da madeira, ou seja, da celulose, das hemiceluloses e da lignina determinam a densidade da parede celular, normalmente chamada de densidade real (Tabela 2).

Tabela 2 Densidade real (DR) das serragens *in natura* das espécies de estudo

Espécie	DR (g/cm ³)
<i>C. goeldiana</i>	1,431 ^(0,002)
<i>B. parinarioides</i>	1,440 ^(0,006)
<i>P. gigantocarpa</i>	1,408 ^(0,013)
<i>E. grandis</i>	1,441 ^(0,002)

Desvio padrão entre parênteses.

Se fosse possível eliminar todos os espaços vazios da madeira, valores de densidade real deveriam variar de 1,497 a 1,517 g/cm³ para diferentes espécies de folhosas. Entretanto, microcavidades na parede das células que compõe a serragem aumentam seu volume, o que conseqüentemente diminui a densidade em relação ao que seria esperado para substância madeira (SARANPÄÄ, 2009).

A celulose apresenta a maior densidade dentre os componentes majoritários da madeira. Assim, a menor densidade obtida para *P. gigantocarpa* pode estar relacionada com o teor inferior desse componente apresentado por

essa espécie. Por outro lado, microcavidades em maior quantidade e tamanho nas células de sua serragem também podem ter afetado o resultado.

As curvas TG e DTG das serragens *in natura* obtidas em atmosfera inerte de N₂ e atmosfera oxidativa estão representadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

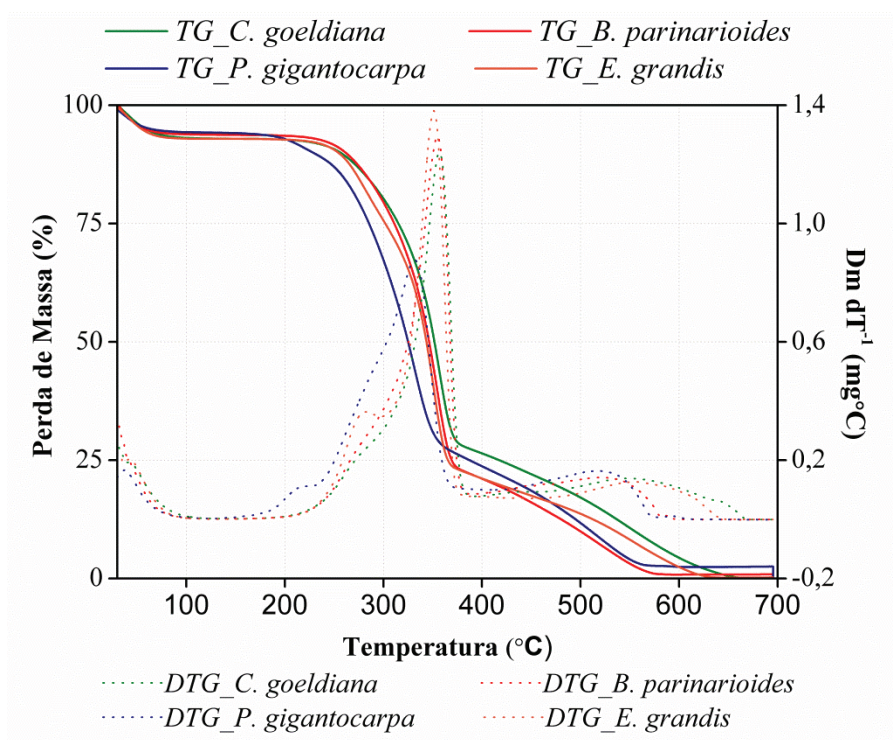


Figura 10 Curvas TG e DTG das serragens *in natura* em atmosfera de N₂.

A perda de massa inicial em ambas as curvas corresponde à volatilização de alguns componentes da madeira, principalmente água, uma vez que as amostras não foram previamente secas.

Após determinado aumento de temperatura, as amostras atingem a temperatura de início de degradação. Esse ponto indica o início da degradação

irreversível da biomassa e pode ser considerada a temperatura máxima de trabalho para processamento de materiais lignocelulósicos (SENA NETO et al., 2013).

Na atmosfera de N_2 , a temperatura de início de degradação é maior em relação à obtida na atmosfera de ar sintético devido à proteção do material lignocelulósico nessa condição (RUVOLO FILHO; MARCONCINI, 2007). O processo de degradação ocorre pela pirólise que consiste num processo lento e irreversível. O carvão formado apresenta materiais inorgânicos que se transformam em cinzas juntamente com os resíduos orgânicos não convertidos. A degradação acontece principalmente abaixo de $400^\circ C$, enquanto acima dessa temperatura, ocorre aromatização da biomassa (YAMAN, 2004).

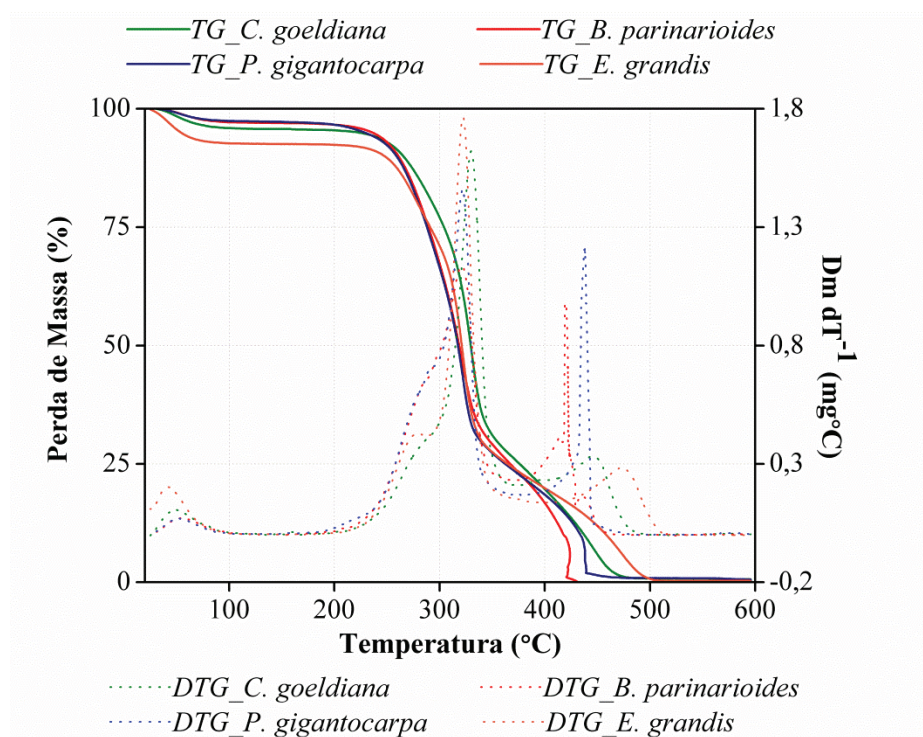


Figura 11 Curvas TG e DTG das serragens *in natura* em atmosfera de ar sintético.

Quando a decomposição do material é realizada em atmosfera oxidativa, várias complexidades adicionais ocorrem em relação à atmosfera inerte: 1) A degradação do material é mais eficiente a baixas temperaturas; 2) ocorrem reações na fase gás entre os componentes voláteis liberados e o oxigênio; 3) quando a temperatura é alta o suficiente, o oxigênio consegue promover a combustão do resíduo carbonáceo gerado nos estágios iniciais de degradação sólida. Conseqüentemente, a combustão e a pirólise podem coexistir (CHANDRASEKARAN; HOPKE, 2012; GARCÍA-MARAEVER et al., 2013).

Na atmosfera oxidativa, o primeiro pico se dá devido à liberação de voláteis e sua ignição levando à formação de carvão por meio de pirólise. O segundo pico é a carbonização do carvão. Nesse estágio, a lignina é o componente que mais contribui por ser termicamente mais estável (LÓPEZ-GONZÁLES et al., 2013).

Com o contínuo aumento de temperatura, as curvas TG estabilizam devido à formação de resíduos inorgânicos. Os parâmetros obtidos das análises térmicas estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros das curvas TG obtidas para as serragens *in natura* nas duas atmosferas.

Espécies	Voláteis (%)		Temperatura de Início de Degradação (°C)		Resíduos (%)	
	Ar Sintético	N ₂	Ar Sintético	N ₂	Ar Sintético*	N ₂ **
<i>C. goeldiana</i>	7	4	296,0	312,1	0,1	0,6
<i>B. parinarioides</i>	6	3	296,2	308,9	0,8	0,0
<i>P. gigantocarpa</i>	6	3	274,0	280,7	2,5	0,6
<i>E. grandis</i>	7	7	296,0	311,9	0,2	0,3

*a 690°C; **a 590°C.

Independente da atmosfera, a menor temperatura de início de degradação foi observada para a espécie *P. gigantocarpa*. Os valores, porém, foram maiores em relação aos reportados na literatura para fibras de banana, de folha de abacaxi e de trigo (ALEMDAR; SAIN, 2008; DEEPA et al., 2011; SENA NETO et al., 2013).

Enquanto as curvas TG demonstram a perda de massa em função da temperatura, os dois estágios de degradação principais de materiais lignocelulósicos são mais facilmente observados pelas curvas DTG. Os picos se formam devido à adição da decomposição primária de seus principais componentes. Esses apresentam comportamentos de degradação térmica diferentes e diretamente relacionados à sua estrutura química (CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012; GARCÍA-MARAEVER et al., 2013; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013).

Em ambas as atmosferas, o primeiro pico é atribuído à degradação das hemiceluloses, celulose, lignina e pectina. O segundo pico é formado principalmente devido à degradação da lignina (GARCÍA-MARAEVER et al., 2013; LÓPEZ-GONZÁLES et al., 2013; SENA NETO et al., 2013)

De forma geral, a caracterização química das diferentes espécies ajuda na análise do seu potencial para aplicação final, nanofibras e filmes de celulose. A princípio maiores teores de celulose e menores teores de hemiceluloses e lignina são desejáveis visando ao rendimento do processo.

A densidade real das serragens está relacionada principalmente a sua composição química, mas microvidades em maior quantidade nas partículas, como ocorreu para *P. gigantocarpa* podem beneficiar a efetividade de tratamentos químicos, devido à maior área superficial para ocorrência das reações. A análise térmica por termogravimetria está diretamente relacionada aos limites de processamento dos materiais *in natura*, que devem mudar após tratamentos químicos e processamento mecânico para obtenção do produto final.

4.2 Pré-tratamentos químicos da madeira: isolamento da celulose e qualidade das fibras

Após os tratamentos alcalino e de branqueamento, o teor de celulose de todas as espécies de estudo aumentou consideravelmente, enquanto o teor de lignina e hemiceluloses diminuiu (Figura 12). Em condições alcalinas, as hemiceluloses de estrutura amorfa são facilmente hidrolisadas. A rede tridimensional da lignina, por sua vez, é decomposta em fragmentos solúveis e de baixo peso molecular (BARNETO; VILA; ARIZA, 2011).

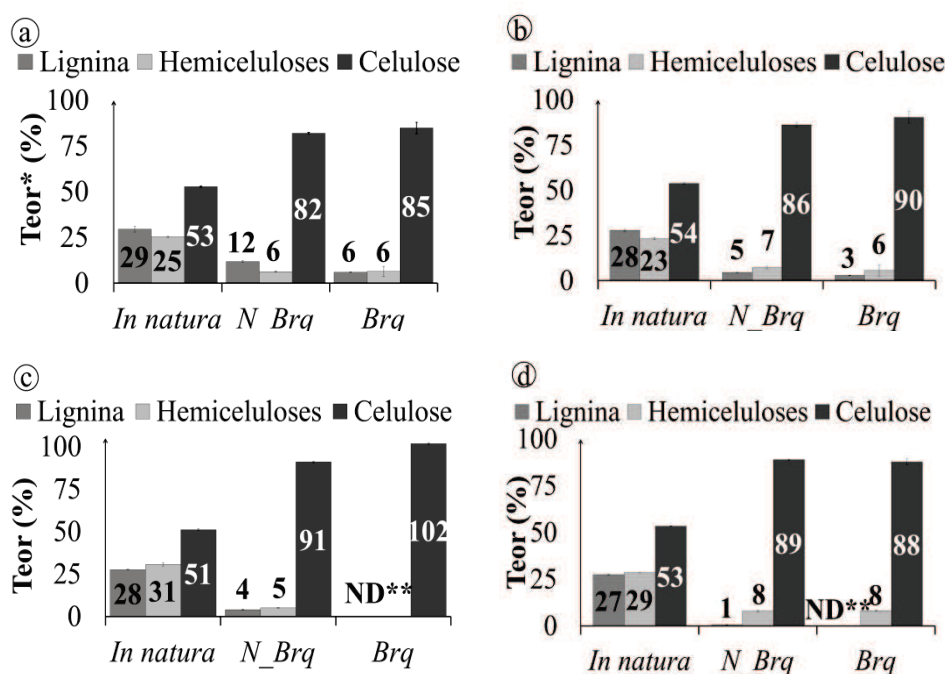


Figura 12 Modificações dos componentes químicos majoritários de: a) *C. goeldiana*; b) *B. parinarioides*; c) *P. gigantocarpa*; e d) *E. grandis* nas condições *in natura*, não branqueadas (*N_Brq*) e branqueadas (*Brq*). *Todos os valores foram calculados com base na massa livre de extrativos; **Não detectado na análise analítica.

Comparações entre as fibras não branqueadas demonstram que menores teores de lignina foram removidos das espécies *C. goeldiana* e *B. parinarioides* em relação à *P. gigantocarpa* e *E. grandis*. Eventualmente apenas uma remoção parcial desse componente decorre de tratamentos químicos com NaOH. Esse fato é atribuído à redistribuição e condensação dos monômeros da lignina nas paredes das fibras por meio de várias ligações químicas quando o sistema é resfriado (BEUKES; PLETSCHKE, 2001).

Na literatura, tratamentos alcalinos prévios à produção de nanofibras de celulose são tipicamente realizados com agitação mecânica para a remoção de uma determinada fração de lignina. Entretanto, em alguns casos, o teor reduzido desse componente é muito baixo e as reações são realizadas de 2 a 6 vezes até as fibras se tornarem aptas a essa finalidade (CHEN et al., 2011b; DEEPA et al., 2011; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). Os resultados deste trabalho, demonstram que um isolamento efetivo da celulose pode ser atingido com a presença de pressão e alta temperatura no sistema, mesmo com a utilização de baixos teores de NaOH.

O branqueamento com H₂O₂ tem por finalidade maximizar a remoção da lignina residual que permanece nas fibras após tratamento alcalino (LÓPEZ et al., 2003); efeito que foi observado para todas as espécies. Entretanto, com exceção de *P. gigantocarpa*, após modificações químicas, resíduos de componentes não celulósicos ainda foram detectados nas fibras branqueadas.

Além das mudanças nos teores dos componentes químicos majoritários, é possível comparar a estrutura química da madeira *in natura* na forma de serragem com a das fibras branqueadas por meio dos espectros obtidos na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 13a).

Dois picos largos podem ser observados no início do espectro. O grupamento OH absorve a aproximadamente 3500 cm⁻¹, onde apresenta uma banda larga e intensa, devido à sua deformação axial (ROSA et al., 2010; SENA

NETO et al., 2013; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2000). A absorção correspondente à deformação axial assimétrica de C-H é típica de materiais orgânicos e sua banda de alta intensidade pode ser observada à aproximadamente 2890 cm^{-1} (ALEMDAR; SAIN, 2008; SILVERSTEIN et al., 2000).

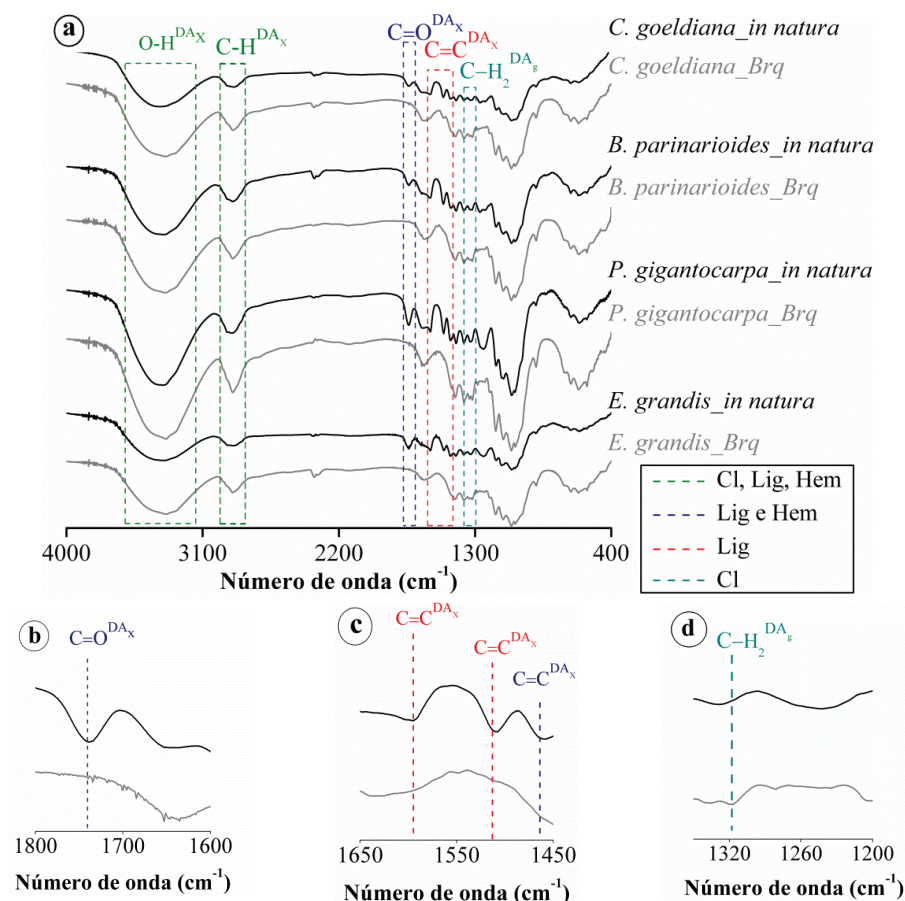


Figura 13 Espectros das fibras *in natura* e branqueadas (*Brq*): a) todos os materiais; b) destaque para os espectros de *P. gigantocarpa*; c) destaque para os espectros de *B. parinarioides*; d) destaque para os espectros de *E. grandis*; Cl: celulose; Lig: lignina; Hem: hemiceluloses.

Após remoção de componentes não celulósicos, a banda se torna mais evidente. Esse efeito foi mais intenso para a espécie *P. gigantocarpa*, para a qual não foi possível detectar a presença de celulose e lignina após tratamentos de químicos. Já para *C. goeldiana* e *B. parinarioides*, as diferenças entre os picos nas condições *in natura* e branqueada se apresentam menos perceptíveis.

O pico que pode ser observado à aproximadamente 1740 cm^{-1} nos espectros das serragens *in natura* corresponde à absorção de deformação axial de C=O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2000), que é atribuída aos grupos éster-urônicos e acetil das hemiceluloses ou às ligações éster do grupo carboxílico da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; PANTHAPULAKKAL; ZERESHKIAN; SAIN, 2006; SENA NETO et al., 2013; SUN et al., 2005). Para todas as espécies esses picos desapareceram após tratamento alcalino e subsequente branqueamento (exemplificado na Figura 13b).

Entre 1598 e 1462 cm^{-1} , ocorrem picos que refletem a deformação axial de C=C dos anéis aromáticos da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; PANTHAPULAKKAL; ZERESHKIAN; SAIN, 2006; ROSA et al., 2010), conforme destacado na Figura 13c. Diferentemente das demais espécies, no espectro das fibras branqueadas de *C. goeldiana*, os picos localizados próximos a 1507 e 1440 cm^{-1} foram menos intensos em relação ao observado para a serragem *in natura*, porém não desapareceram. Esse resultado corrobora com a análise química que comprovou maior dificuldade de deslignificação dessa espécie.

No número de onda em torno de 1317 cm^{-1} , um pico é formado nos espectros das fibras branqueadas, mas não ocorre para as serragens *in natura* (Figura 13d). Essa mudança é correspondente à deformação angular de CH_2 da celulose (ROSA et al., 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2000) que é concentrada após branqueamento. Bandas características da celulose que

ocorrem entre 1170 e 1150 cm^{-1} e entre 1050 e 103 cm^{-1} (CORRÊA et al., 2010) se tornam mais intensas nos espectros das fibras branqueadas pela mesma razão.

Além das mudanças observadas na composição e estrutura química da madeira, os tratamentos alcalinos e de branqueamento resultam em alterações morfológicas irreversíveis dos materiais (EL SEOUD et al., 2008). Micrografias de MEV permitem visualizar esses efeitos pela comparação da serragem *in natura* com as fibras branqueadas (Figura 13). Para as espécies *C. goeldiana* e *B. parinarioides*, feixes de fibras foram separados em fibras de maior área superficial (Figuras 14a e 14b₁; Figuras 14c e 14d₁ e 14d₂, respectivamente). Entretanto, resíduos de materiais amorfos ainda podem ser observados na parede celular dessas espécies, especialmente *C. goeldiana*, para qual uma quantidade de lignina superior em relação às demais espécies foi mantida após tratamentos químicos.

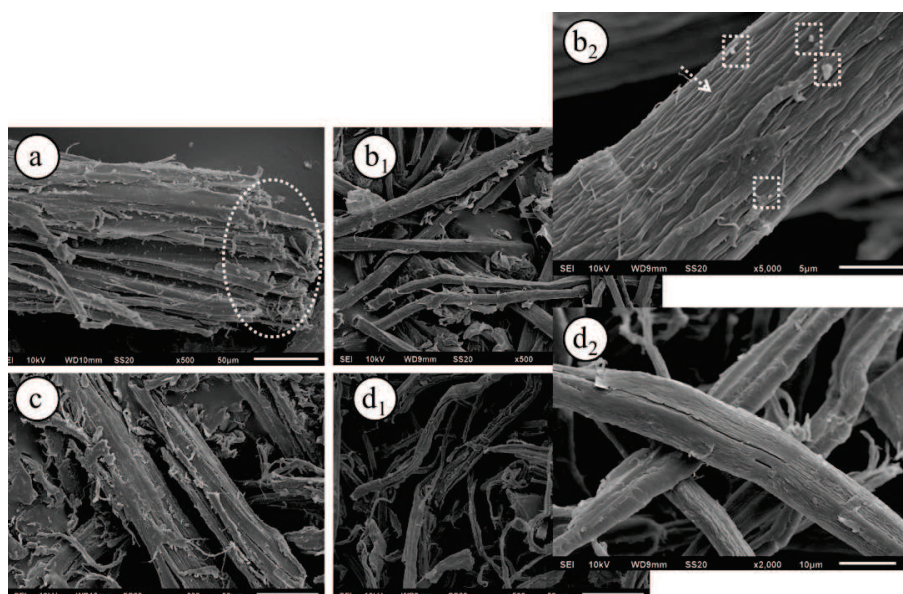


Figura 14 Micrografias de MEV I: a) *C. goeldiana in natura* (500x); b₁) *C. goeldiana* branqueada (500x); b₂) *C. goeldiana* branqueada (5000x); c) *B. parinarioides in natura* (500x); d₁) *B. parinarioides* branqueada (500x); d₂) *B. parinarioides* branqueada (2000x). O círculo, a flecha e os retângulos destacam feixes de fibras, microfibrilas e resíduos amorfos, respectivamente.

A separação das fibras resulta em maior exposição da celulose na forma de microfibrilas, conforme destacado na Figura 14b₂. A camada mais espessa da parede celular é a S2, que contém feixes de nanofibrilas dispostos paralelamente uns aos outros e orientados em ângulo agudo em relação ao eixo vertical da madeira (IOELOVICH, 2008).

Micrografias das serragens *in natura* e fibras branqueadas de *P. gigantocarpa* e *E. grandis* estão representadas na Figura 15.

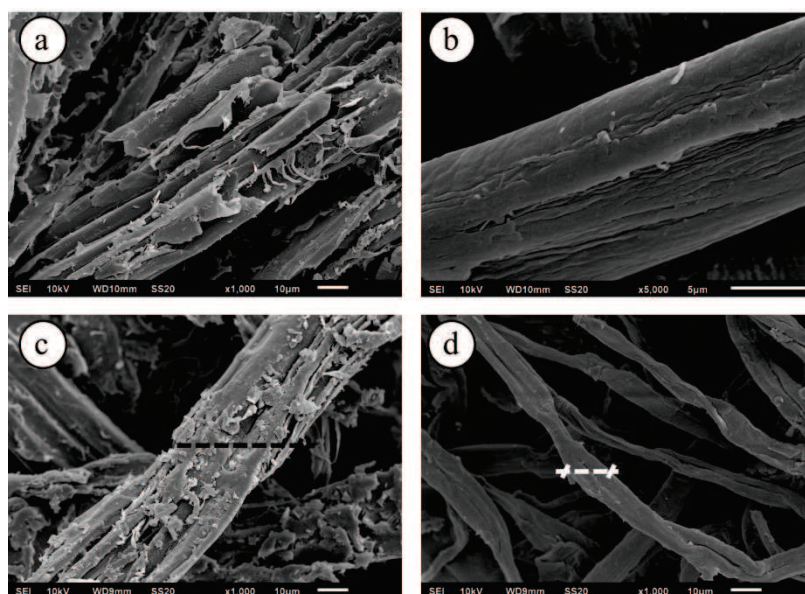


Figura 15 Micrografias de MEV II: a) *P. gigantocarpa in natura* (1000x); b) *P. gigantocarpa* branqueada (5000x); c) *E. grandis in natura* (1000x); d) *E. grandis* branqueada (1000x).

Pela observação da parede celular das fibras branqueadas é possível inferir que, em relação às demais espécies, houve uma remoção mais efetiva de componentes amorfos para *E. grandis* e *P. gigantocarpa* quando as serragens *in natura* são comparadas com as fibras branqueadas (Figuras 15a e 15b; Figuras 15c e 15d). Com a parede celular livre de recobrimento, os polissacarídeos da celulose estão mais expostos para facilitar tratamentos adicionais (ALEMDAR; SAIN, 2008), como aqueles necessários para a produção de nanofibras.

Outro fato que comprova a separação dos feixes em fibras é a redução óbvia do diâmetro dos elementos, conforme destacado nas Figuras 15c e 15d. Na literatura é mencionado que o diâmetro que inclui o lume das fibras de várias plantas mede entre 15 e 30 μm (IOELOVICH, 2008). A dimensão dos diâmetros dos materiais branqueados provenientes de todas as espécies é compatível com

esse valor. Portanto, pode-se assumir que a geração de fibras de fato ocorreu, e que os tratamentos químicos propostos foram eficientes na transformação de feixes de fibras das serragens *in natura* em fibras de madeira branqueadas.

Além de promover a remoção de componentes amorfos e transformar a serragem em fibras celulósicas é de suma importância, para a produção de nanofibras, que os tratamentos químicos não resultem na modificação do polimorfismo da celulose. Essa análise pode ser realizada por meio de difratogramas obtidos por DRX (Figuras 16 e 17).

A celulose é um biopolímero estruturado em microfibrilas semicristalinas com regiões cristalinas organizadas conectadas por regiões amorfas que ocorrem em menor quantidade (IOELOVICH, 2008; MÓRAN et al., 2008; OKSMAN et al., 2006). O comprimento dos cristais e regiões amorfas varia de 50 a 150 nm e de 25 a 50 nm, respectivamente (IOELOVICH, 2008).

Os picos que ocorreram em todos os difratogramas a 16,5° e 22,6° são representativos da celulose nativa I (NISHIYAMA, 2003). Quando o tratamento alcalino resulta na transformação da celulose I em celulose II, uma dualidade proeminente pode ser observada no pico cristalino que ocorre a aproximadamente 22,6° (CORRÊA et al., 2010). Esse efeito não ocorreu para nenhuma das espécies, conforme destacado para as fibras não branqueadas de *C. goeldiana*. Mesmo com aplicação de alta temperatura e pressão no sistema, a manutenção de baixos teores de NaOH é essencial para manter o polimorfismo da celulose (ERONEN et al., 2009; JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

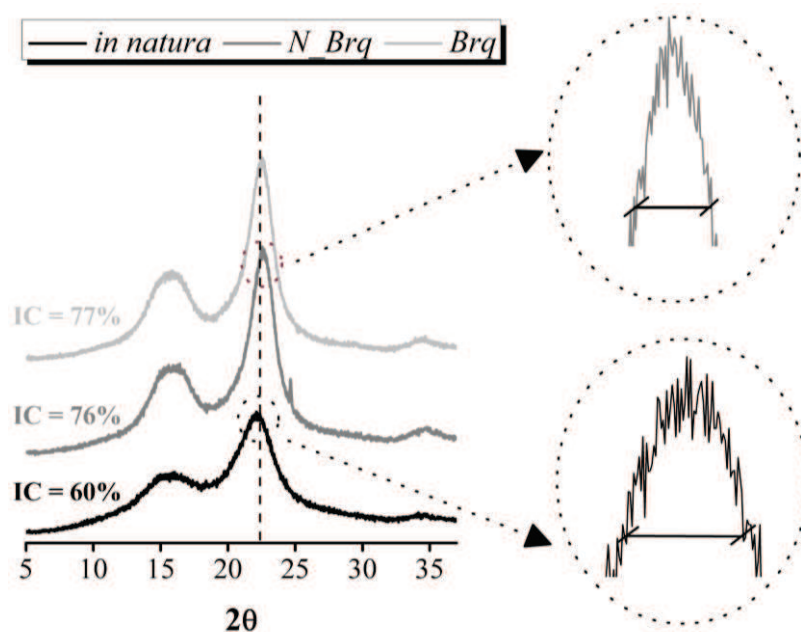


Figura 16 Difratoogramas de *C. goeldiana* nas condições *in natura*, não branqueada (*N_Brq*) e branqueada (*Brq*).

As modificações químicas que promovem a remoção da lignina e hemiceluloses tendem a ocasionar o aumento progressivo do índice de cristalinidade das fibras (CORRÊA et al., 2010), conforme observado para *C. goeldiana*. No entanto, para as demais espécies, esse efeito foi observado apenas após tratamento alcalino, mas não após branqueamento. Dessa forma, é possível que branqueamento tenha ocasionado a deterioração das fibras e consequente diminuição do índice de cristalinidade nas espécies *P. gigantocarpa* e *E. grandis*.

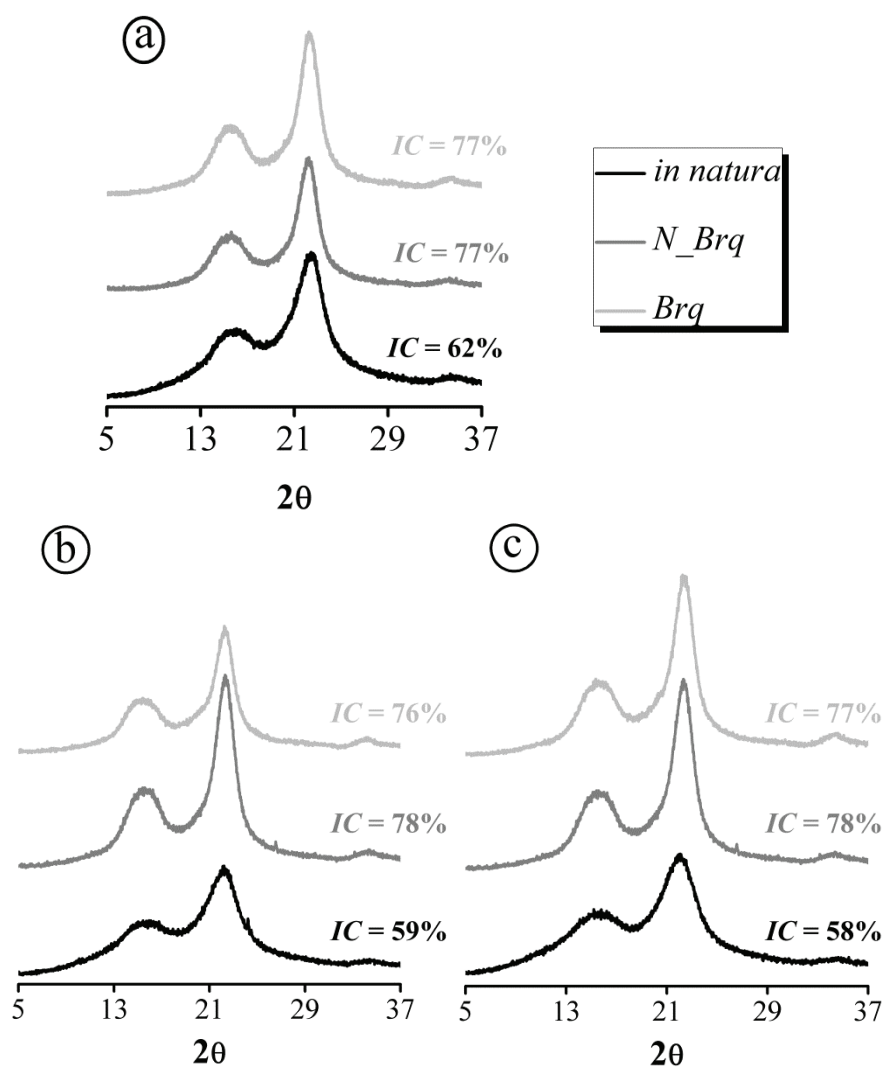


Figura 17 Difractogramas das serragens *in natura*, fibras não branqueadas e fibras branqueadas: a) *B. parinarioides*; b) *P. gigantocarpa* e c) *E. grandis* nas condições *in natura*, branqueada (*Brq*) e não branqueada (*N_Brq*).

De forma geral, os índices de cristalinidades foram similares entre as espécies independente da condição. Esse parâmetro varia de 60 a 80% em materiais

lignocelulósicos (IOELOVICH, 2008). A maior cristalinidade está relacionada com maior resistência dos materiais (CHEN et al., 2011b), portanto o aumento desse parâmetro pode ser considerado vantajoso na produção de nanofibras.

Modificações químicas da madeira ocasionam mudanças nas suas propriedades térmicas. As curvas TG e DTG das serragens *in natura* e fibras das espécies *C. goeldiana* e *B. parinarioides* estão representadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

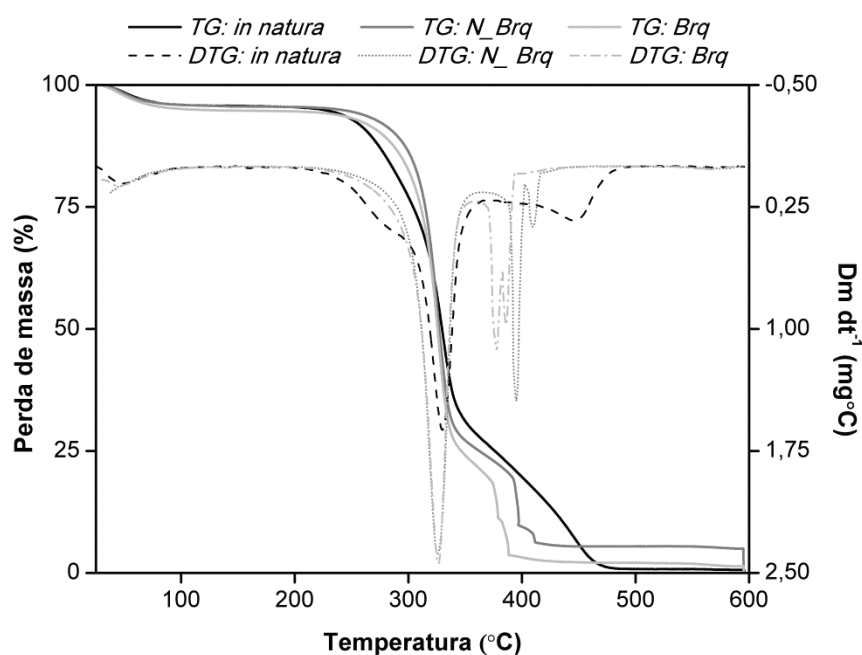


Figura 18 Curvas TG e DTG da espécie *C. goeldiana* em atmosfera de ar sintético nas condições *in natura*, não branqueada (*N_Brq*) e branqueada (*Brq*).

Para ambas as espécies as curvas TG das fibras tratadas apresentam padrão similar ao da serragem *in natura*. Entretanto, nas curvas DTG pode-se notar que o “ombro” que ocorre próximo a 275°C na serragem *in natura* não

aparece nas curvas das fibras tratadas no primeiro estágio de degradação. Na literatura esse efeito é atribuído à remoção de hemiceluloses (ROSA et al., 2010, 2012). Adicionalmente, com a remoção parcial dos componentes não celulósicos, o primeiro estágio, no qual ocorre a taxa máxima de degradação da celulose aproximadamente 340°C (ROSA et al., 2012) é intensificado, enquanto o segundo estágio de degradação é antecipado.

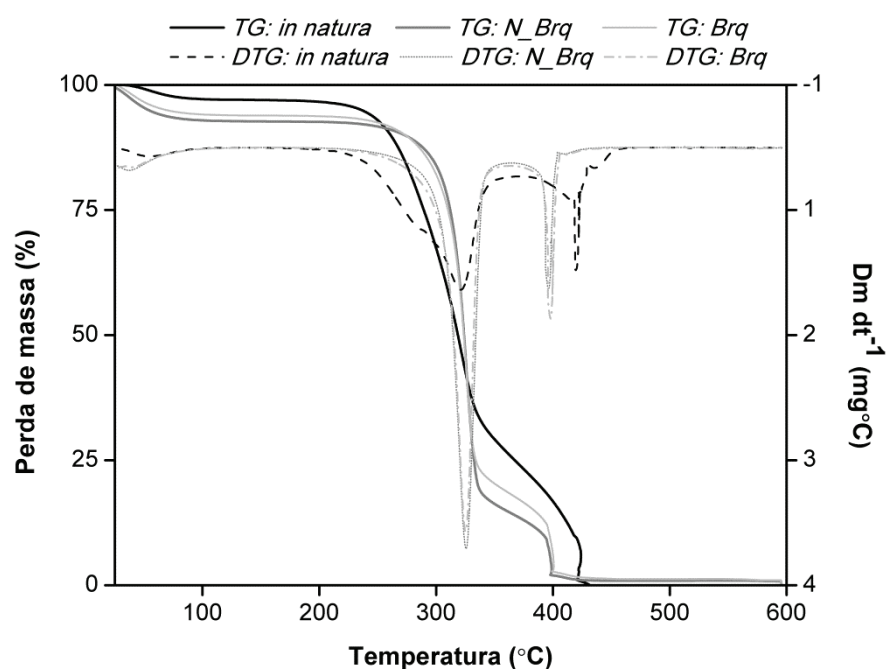


Figura 19 Curvas TG e DTG da espécie *B. parinarioides* em atmosfera de ar sintético nas condições *in natura*, não branqueada (*N_Brq*) e branqueada (*Brq*).

A remoção parcial ou total da lignina e hemiceluloses que iniciam seu processo de degradação a temperaturas mais baixas que a celulose (ROSA et al., 2012; ROSLI; AHMAD; ABDULLAH, 2003), resultaram no aumento da temperatura de início de degradação. Adicionalmente, o teor de

resíduos observado foi maior nas fibras tratadas, o que possivelmente ocorreu devido à incorporação de produtos químicos pelas fibras (Tabela 4).

Tabela 4 Parâmetros da análise térmica de *C. goeldiana* e *B. parinarioides*

Espécie	Condição	Temperatura de Início de Degradação (°C)	Resíduos (%)
<i>C. goeldiana</i>	<i>In natura</i>	296	0,6
	<i>N_Brq</i>	296	5
	<i>Brq</i>	307	1,4
<i>B. parinarioides</i>	<i>In natura</i>	296	0,4
	<i>N_Brq</i>	301	0,8
	<i>Brq</i>	301	1

* a 590°C.

De forma similar ao observado para *C. goeldiana* e *B. parinarioides*, as espécies *P. gigantocarpa* e *E. grandis* apresentam maior intensidade no primeiro estágio de degradação devido à maior concentração de celulose e ausência do “ombro” referente às hemiceluloses (Figuras 19 e 20).

Entretanto, para a espécie *P. gigantocarpa* é notável também que nas curvas DTG das fibras não branqueadas e branqueadas, o pico referente ao segundo estágio de degradação não ocorreu. Esse comportamento é atribuído à remoção quase total da lignina que apresenta taxa de degradação térmica lenta e é o principal componente a degradar acima de 350°C (ASHORI et al., 2006; GARCÍA-MARAEVER et al., 2013).

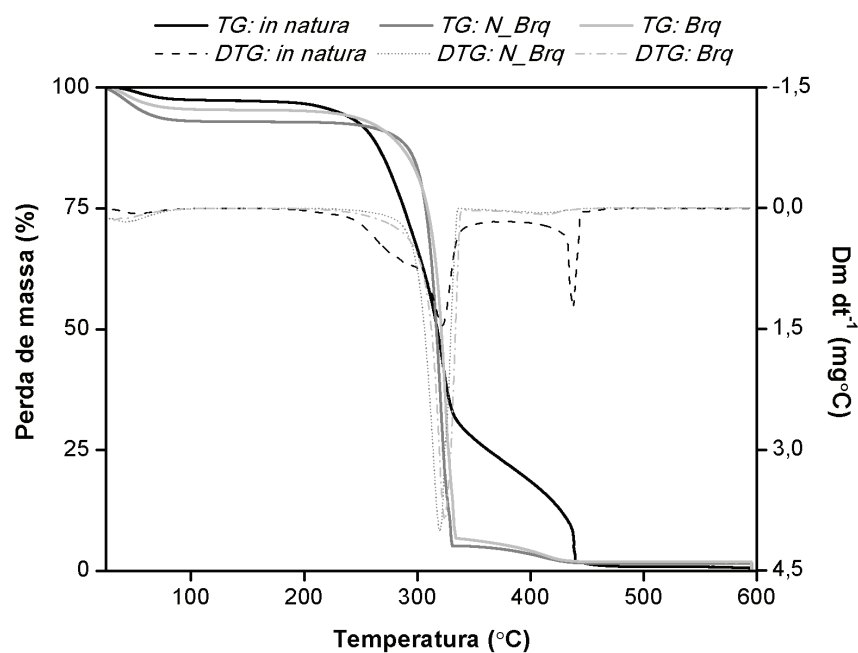


Figura 20 Curvas TG e DTG da espécie *P. gigantocarpa* em atmosfera de ar sintético nas condições *in natura*, não branqueada (*N_Brq*) e branqueada (*Brq*).

De forma similar, na espécie *E. grandis*, o pico do segundo estágio não ocorreu para as fibras não branqueadas. Entretanto, diferente do esperado, esse pode ser observado nas fibras branqueadas. Uma possível explicação está relacionada à volatilização da celulose cristalina que aumenta após o branqueamento de fibras com peróxido de hidrogênio (BARNETO; VILA; ARIZA, 2011).

Outro efeito notável do branqueamento trata-se da diminuição da temperatura de início de degradação (Tabela 5). Na literatura, menciona-se que o comportamento de degradação térmica de materiais lignocelulósicos está relacionado não só com sua composição química, mas também com a cristalinidade (FISHER et al., 2002). Para as espécies *P. gigantocarpa* e *E.*

grandis foi observado que o branqueamento diminui o índice de cristalinidade da celulose.

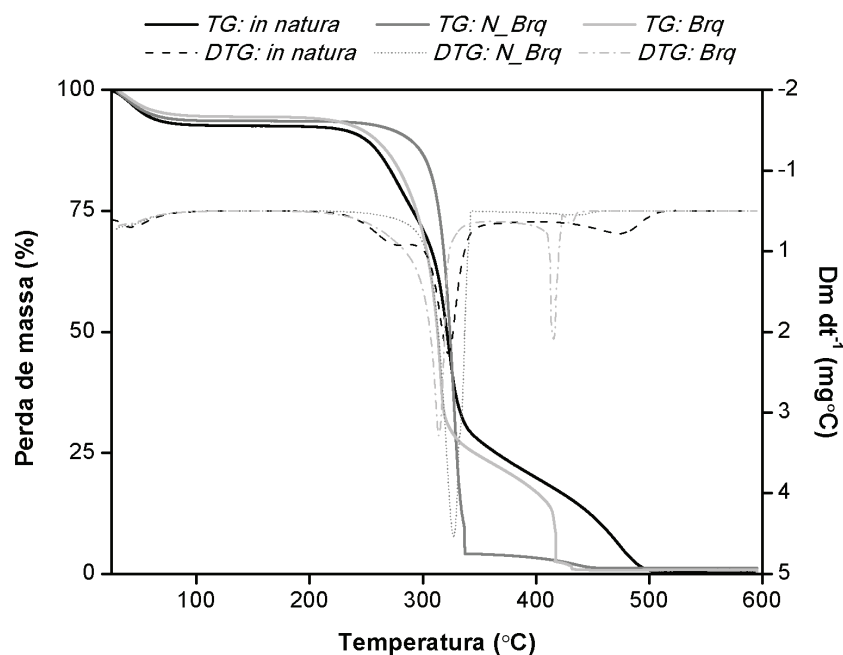


Figura 21 Curvas TG e DTG da espécie *E. grandis* em atmosfera de ar sintético nas condições *in natura*, não branqueada (*N_Brq*) e branqueada (*Brq*).

Tabela 5 Parâmetros da análise térmica de *P. gigantocarpa* e *E. grandis*.

Espécie	Condição	Temperatura de Início de Degradação (°C)	Resíduos* (%)
<i>P. gigantocarpa</i>	<i>In natura</i>	281	0,6
	<i>N_Brq</i>	309	1,6
	<i>Brq</i>	306	1,8
<i>E. grandis</i>	<i>In natura</i>	296	0,3
	<i>N_Brq</i>	314	1,1
	<i>Brq</i>	293	0,8

* a 590°C.

De forma geral, o isolamento da celulose foi mais eficiente para *P. gigantocarpa*, inclusive se comparada à *E. grandis*, comumente submetida a processos similares na indústria de papel e celulose. Ambas apresentaram mais susceptibilidade de remoção de componentes não celulósicos em relação às espécies *C. goeldiana* e *B. parinarioides*. Entretanto, a diminuição na cristalinidade das primeiras após branqueamento sugere uma possível degradação da celulose referente à diminuição do grau de polimerização. O tratamento alcalino ameno não ocasionou mudança do polimorfismo da celulose.

4.3 Modificação mecânica das fibras: da micro à nanoescala

A produção de *CMF* a partir de fibras na geração de elementos com dimensões na nanoescala requer intenso processamento mecânico. Os discos do moinho microfibrilador apresentam barras e sulcos contra os quais as fibras são submetidas a ciclos sequenciais de stress (SIRÓ; PLACKET, 2010).

Inicialmente, as camadas celulares externas, ou seja, a camada primária e a S1 são desagregadas, o que resulta na exposição da camada S2 (NAKAGAITO; YANO, 2005). As nanofibras de celulose são geradas então por fibrilação e consistem principalmente de agregados de microfibrilas que são removidos da superfície (SIRÓ; PLACKET, 2010; SYVERUD et al., 2011). As suspensões aquosas resultantes consistem de redes entrelaçadas e desordenadas de nanofibras celulósicas (SIRÓ; PLACKET, 2010) que podem ser observadas facilmente por MET (Figura 22).

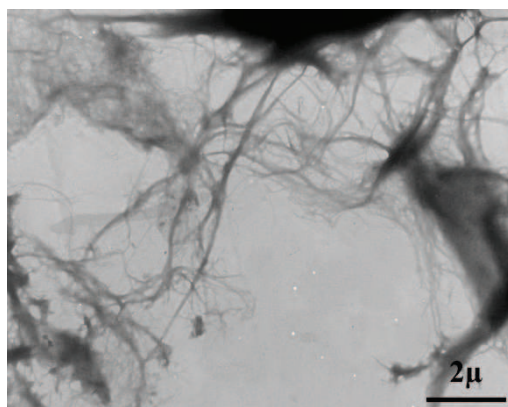


Figura 22 Micrografia de MET de *CMF's_10* de *B. parinarioides*.

Coutts (2005) enumera e explica quatro mecanismos envolvidos na produção nanofibras de celulose pelo método mecânico de cisalhamento e refino. O primeiro consiste na fibrilação interna. Apesar de ser de difícil observação por técnicas de microscopia, o autor sugere o entendimento do fenômeno pela comparação com uma corda. Essa consiste de um emaranhado helicoidal de fitas que, se torcida na direção em que foi enlaçada, ganha resistência. Entretanto, se torcida na direção oposta terá sua estrutura afrouxada, o que pode ser comparado à fibrilação interna. A ocorrência desse efeito também foi relatada por Nakagaito e Yano (2005).

O segundo mecanismo é a fibrilação externa da superfície da fibra. De forma análoga, a comparação pode ser feita com a remoção das fibras individuais da corda sem, no entanto, seu destacamento completo. Esse efeito é desejável e pode ser observado pela técnica MET (Figura 23). As alterações das fibras são irreversíveis, com o aumento do seu potencial de ligação química por modificação de sua morfologia e tamanho (NAKAGAITO; YANO, 2004).

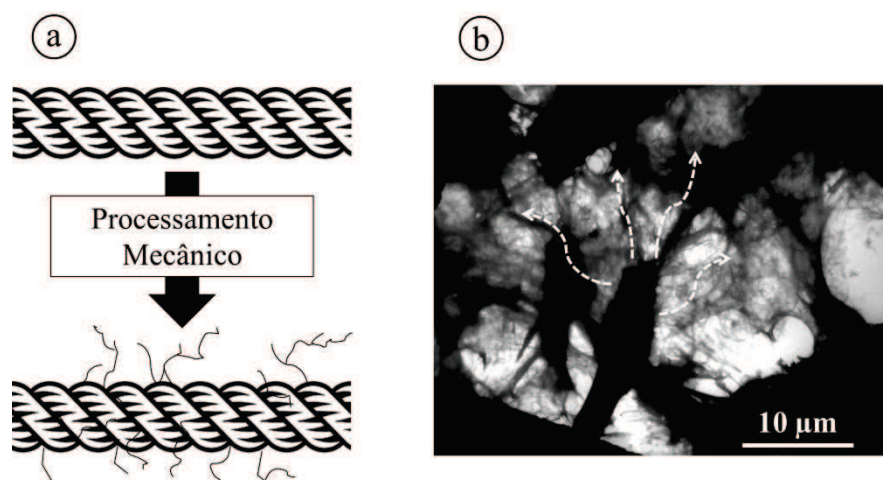


Figura 23 Representação esquemática do modelo da corda proposto por Coutts (2005) e micrografia de MET de *CMF's_10* de *E. grandis* – aumento de 3000 X - com destaque para nanofibras de celulose unidas a uma superfície de maior diâmetro.

Os demais mecanismos parecem estar relacionados com a fibrilação excessiva da polpa. A formação de finos, na qual as nanofibras são removidas da superfície, e a indesejável quebra das fibras ao longo do comprimento e, conseqüentemente, diminuição da razão de aspecto também podem ser demonstradas utilizando a analogia da corda (Figuras 24 e 25). Esses danos resultam no decréscimo da massa molar, do índice de cristalinidade e conseqüentemente, da resistência mecânica das nanofibras do tipo *CMF's* (HENRIKSSON et al., 2007).

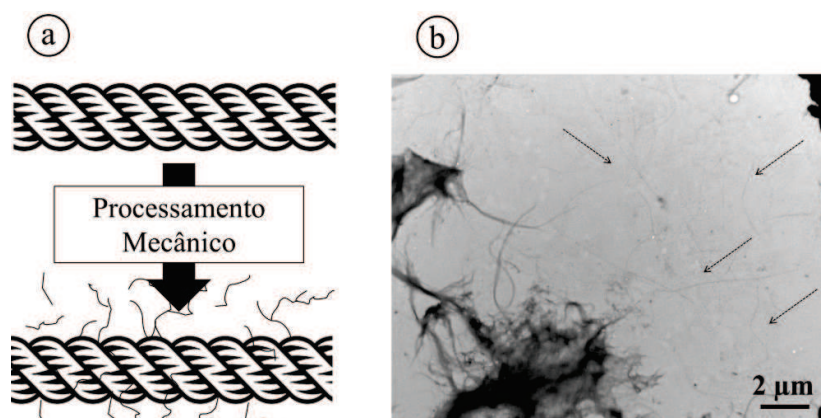


Figura 24 Representação esquemática do modelo da corda proposto por Coutts (2005) e micrografia de MET de *CMF's_40* de *B. parinarioides* – aumento de 7000 X - com destaque para finos de celulose aparentemente desconectados de uma superfície.

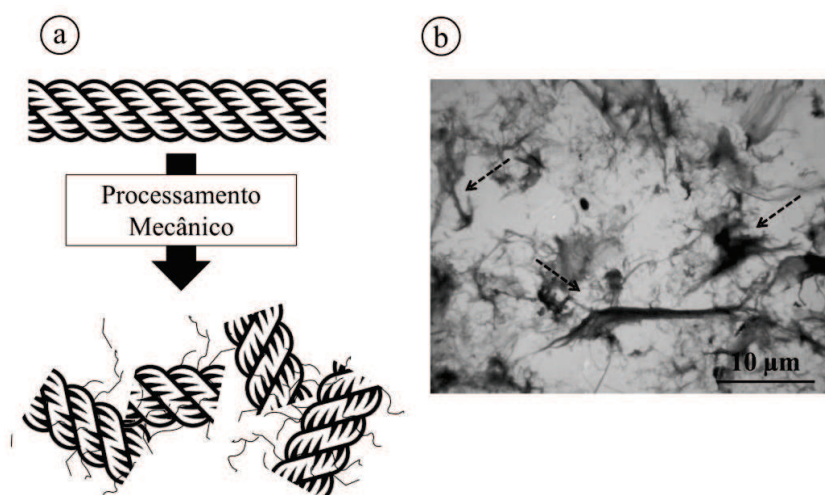


Figura 25 Representação esquemática do modelo da corda proposto por Coutts (2005) e micrografia de MET de *CMF's_10* de *P. gigantocarpa* – aumento de 3000 X - com destaque para possíveis pedaços grandes de fibras aparentemente oriundos de deterioração.

Além do tipo do equipamento e dos parâmetros definidos no processo (como, por exemplo, a velocidade de rotação, distância entre discos, número de ciclos de passagem no moinho microfibrilador), a origem e qualidade das fibras vão influenciar diretamente na qualidade das suas respectivas nanofibras (COUTTS, 2005; SIRÓ; PLACKET, 2010).

O processo de geração de nanofibras a partir de fibras é um processo de passos múltiplos. Neste trabalho a matéria-prima consistiu de resíduos do processamento da madeira, especificamente lâminas de baixa qualidade para produção de compensados e, portanto, o material teve que ser previamente processado em um desintegrador para a geração da serragem *in natura*.

Com o uso da análise de microscopia eletrônica verificou-se que a serragem consiste essencialmente de feixes de fibras com diâmetro em escala micrométrica. Em seguida, o tratamento alcalino e subsequente branqueamento resultaram na individualização das fibras e notável remoção de materiais não celulósicos da superfície. As fibras também apresentam dimensões na escala micrométrica e suas propriedades (Tabela 6) podem influenciar diretamente o processo de fibrilação. Esse, por sua vez, realizado com 10 ou 40 ciclos de passagens no moinho microfibrilador, resultou na geração das nanofibras.

A evolução da diminuição do diâmetro das estruturas elucidada o efeito da sequencia de tratamentos químicos e mecânicos para geração de materiais com dimensões na nanoescala a partir de materiais com dimensões na microescala (Figuras 26 a 29).

Tabela 6 Caracterização das fibras branqueadas.

Espécie	Hemiceluloses (%)	DR (g/cm ³)
<i>C. goeldiana</i>	6	1,494 ^{(0,010)**}
<i>B. parinarioides</i>	6	1,479 ^(0,011)
<i>P. gigantocarpa</i>	nd*	1,461 ^(0,013)
<i>E. grandis</i>	8	1,492 ^(0,011)

* não detectado na análise; **desvio padrão entre parênteses.

A espécie *C. goeldiana* apresentou serragem *in natura* mais homogênea em relação às demais, o que fica evidenciado pelo menor desvio padrão. Entretanto, após tratamentos, foi verificada a ocorrência de feixes de fibras com mais frequência para essa espécie, implicando em maior variação do diâmetro nessa condição.

As medidas realizadas nas nanofibras *CMF's_10* e *CMF's_40* indicam eficiência do processo de fibrilação e as dimensões são mais facilmente visualizadas na nanoescala. O diâmetro médio não diminuiu após mais passagens no moinho microfibrilador. Entretanto, o valor máximo obtido para esse parâmetro foi menor, o que sugere a desagregação de elementos de maior diâmetro. Suspensões de *CMF* são consideravelmente heterogêneas e podem conter fragmentos não fibrilados e compridos (SIRÓ; PLACKET, 2010).

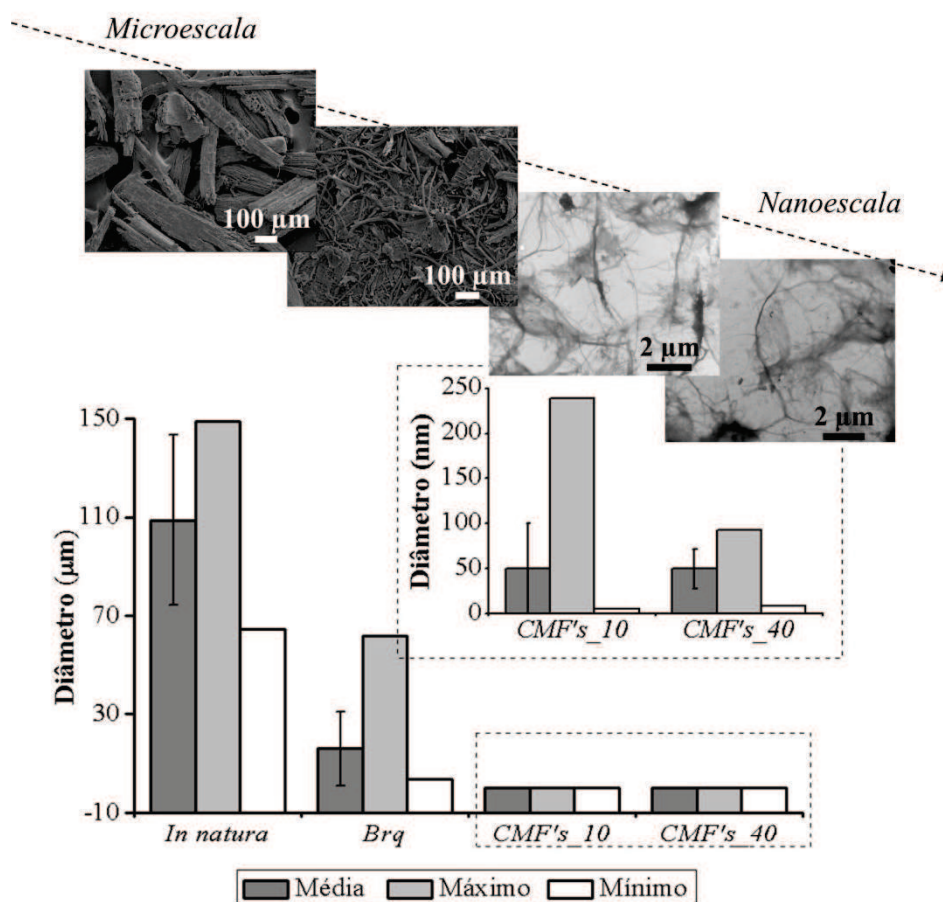


Figura 26 Estatística descritiva das medidas de diâmetro das micro e nanoestruturas e micrografias de MEV e MET de *C. goeldiana*: *in natura* e Branqueada (*Brq*) – aumento de 100 X; *CMF's_10* e *CMF's_40* – aumento de 12000 X.

É importante mencionar que o termo “microfibrila” descreve as subestruturas primárias da parede celular que apresentam diâmetros entre 2 e 10 nm e comprimento de vários micrômetros formadas durante a biossíntese da celulose em plantas superiores (KRÄSSIG, 1993). Na madeira, especificamente, essa dimensão varia entre 3 e 5 nm. Dessa forma, a princípio a espessura dos

nano elementos obtidos da fibrilação poderiam ser tão pequenos quanto 3 a 5 nm. Entretanto, normalmente essa faixa de diâmetro é de 20 e 40 nm e refere-se aos agregados de microfibrilas com diâmetro muito variável (SYVERUD et al., 2011). Esse fenômeno ocorre devido à alta quantidade de grupos de hidroxilas livres na superfície das microfibrilas que podem interagir intensamente (ZIMMERMANN; POHLER; GEIGER, 2004).

De acordo com Syverud et al. (2011), as microfibrilas de celulose apresentam diâmetro de menos de 100 nm. Os valores médios de diâmetro obtidos para as nanofibras são, portanto, coerentes. No entanto, alguns fragmentos com dimensões bem superiores foram detectados, o que é elucidado pelo desvio padrão.

O efeito do processamento sobre o diâmetro das estruturas de *B. parinarioides* foi similar ao observado para *C. goeldiana*. De forma análoga, os valores médios verificados para *CMF's_10* e *CMF's_40* foram similares. Entretanto, se comparadas às nanofibras provenientes das outras espécies do estudo, as estruturas de *B. parinarioides* apresentaram os maiores valores médios desse parâmetro.

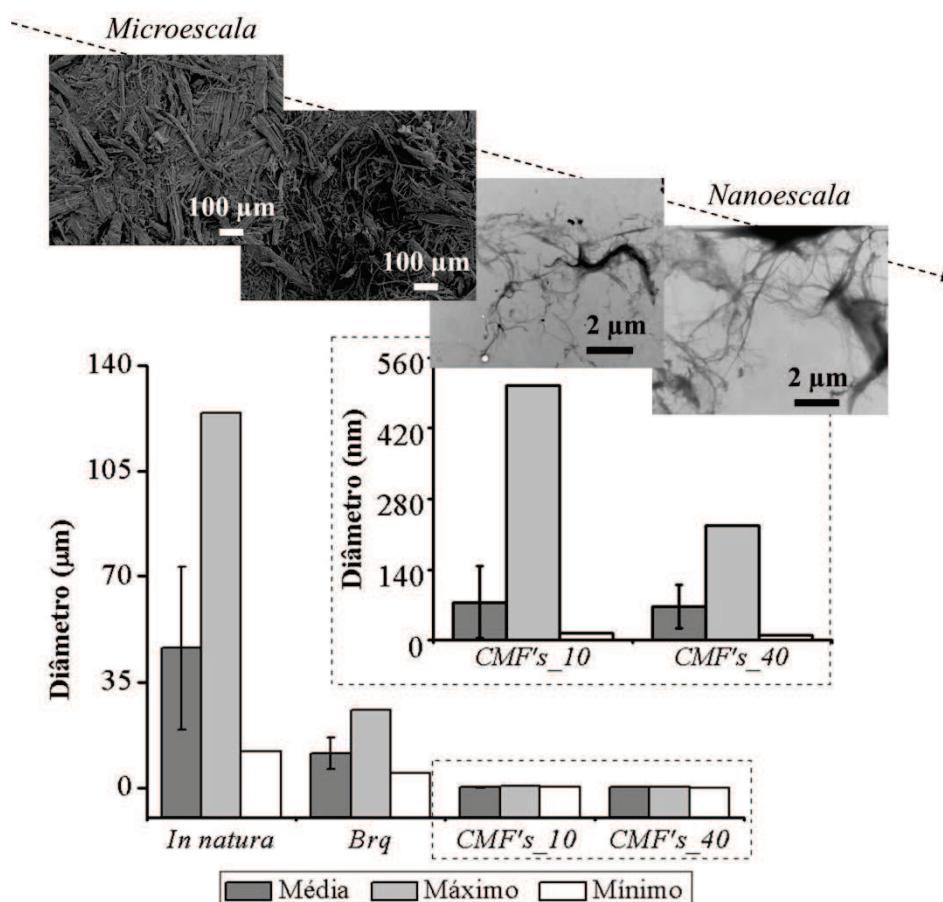


Figura 27 Estatística descritiva das medidas de diâmetro das micro e nanoestruturas e micrografias de MEV e MET de *B. parinarioides*: *in natura* e *Brq* – aumento de 100 X; *CMF's_10* e *CMF's_40* – aumento de 12000 X.

As nanofibras de *P. gigantocarpa* apresentaram diâmetro médio menor em relação à *C. goeldiana* e *B. parinarioides*. Após branqueamento, as fibras dessa espécie apresentaram menor densidade real, o que indica a presença de mais microcavidades na parede. Essa propriedade pode ter influenciado na fragilidade das fibras ao processo de fibrilação.

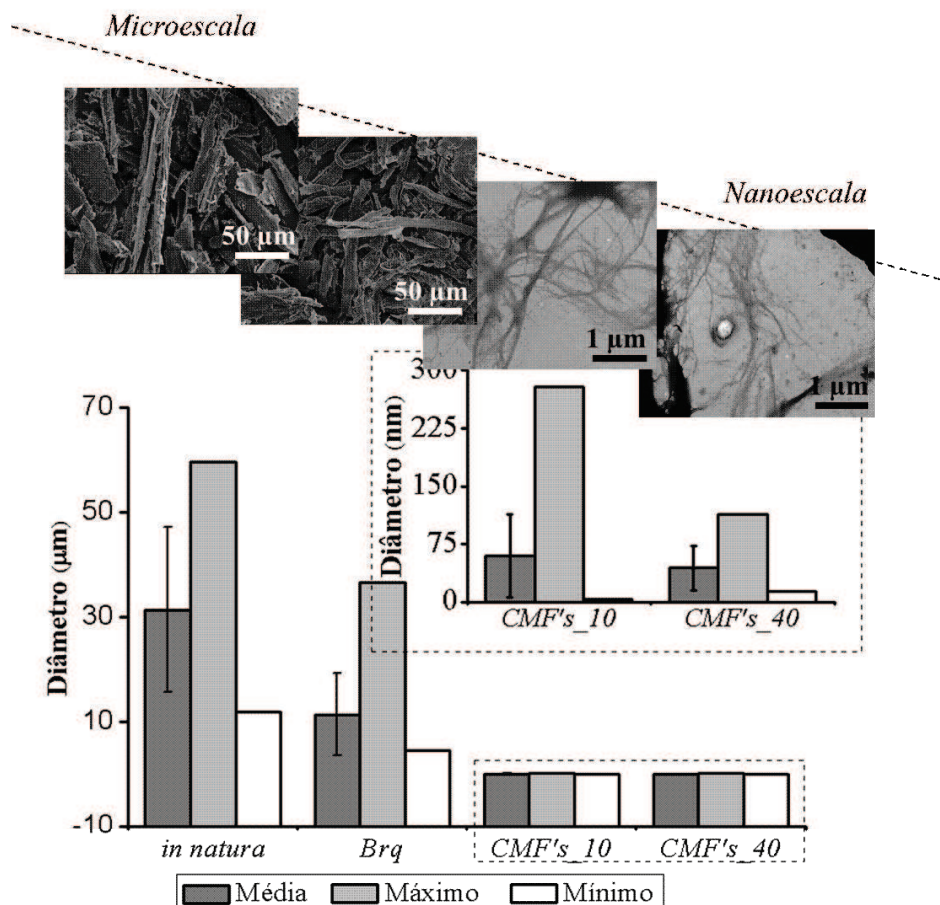


Figura 28 Estatística descritiva das medidas de diâmetro das micro e nanoestruturas e micrografias de MEV e MET de *P. gigantocarpa*: *in natura* e *Brq* – aumento de 50 X; *CMF's_10* e *CMF's_40* – aumento de 20000 X.

O diâmetro médio mensurado nas nanofibras de *E. grandis* foi consideravelmente inferior em relação aos valores obtidos para as demais espécies. Apesar das fibras de *E. grandis* apresentarem maior densidade real, o teor de hemiceluloses pós-tratamento deve ser considerado no processo

mecânico de produção de nanofibras. As hemiceluloses agem como inibidores da coalescência das microfibrilas durante o processo de secagem (realizado neste trabalho após branqueamento), o que posteriormente facilita o processo de fibrilação (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008; VIRTANEM et al., 2008; ZHANG; TONG, 2008).

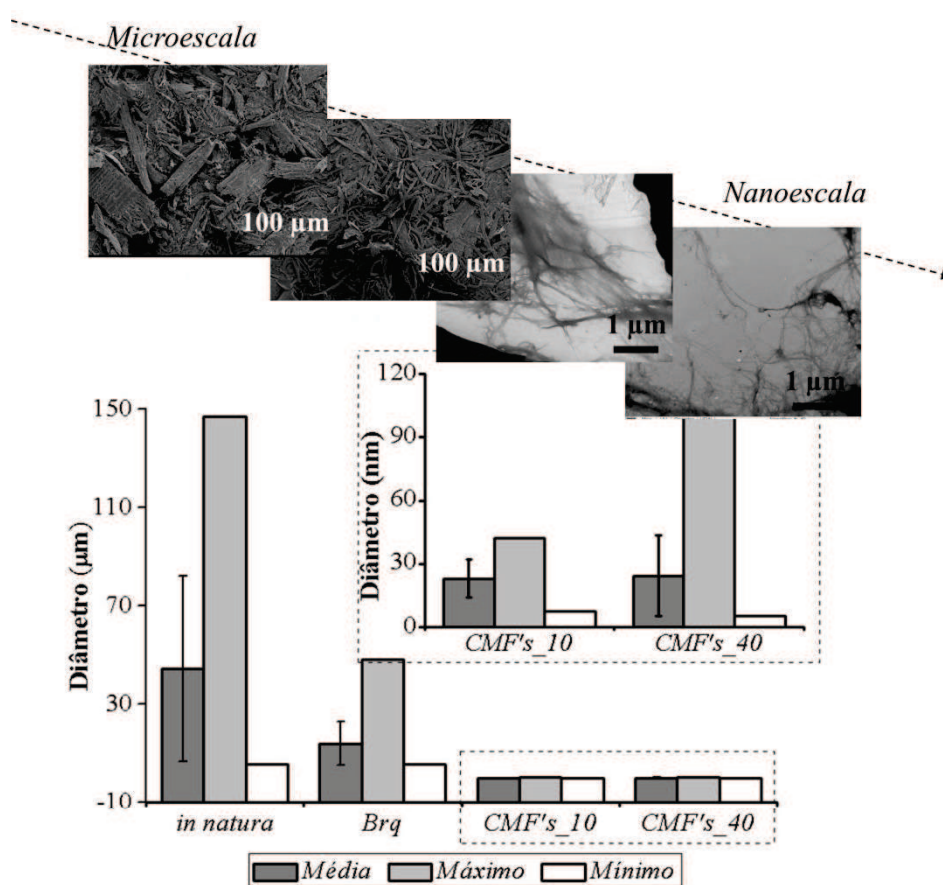


Figura 29 Estatística descritiva das medidas de diâmetro das micro e nanoestruturas e micrografias de MEV e MET de *E. grandis*: *in natura* e *Brq* – aumento de 100 X; *CMF's_10* e *CMF's_40* – aumento de 20000 X.

O comprimento das nanofibras é um parâmetro difícil de avaliar devido ao seu entrelaçamento excessivo, entretanto sabe-se que é da ordem de alguns milímetros. Dessa forma, nanofibras obtidas por processo mecânico geralmente apresentam alta razão de aspecto (SIRÓ; PLACKET, 2010).

Além do diâmetro, o grau de fibrilação também pode ser avaliado pela opacidade dos filmes. As ligações de hidrogênio que as nanofibras podem formar justificam a obtenção de uma suspensão aquosa similar a um gel mesmo a baixas concentrações. Assim, após secagem, as nanofibras se entrelaçam umas nas outras formando uma rede nanoporosa (BARDET; BELGACEM; BRAS, 2013). Não se espera que diâmetros de menos de um décimo do comprimento da luz visível ocasionem espalhamento a luz (YANO et al., 2005). Como a dimensão típica de nanofibras está nessa faixa, espera-se a obtenção de filmes transparentes (HASSAN et al., 2012; SIRÓ; PLACKET, 2010; SPENCE et al., 2011).

A Figura 30 ilustra a correlação entre o diâmetro das nanofibras e opacidade determinado por análise em colorímetro. Conforme mencionado na literatura, a presença de grandes fragmentos de fibras ou agregados aumenta essa propriedade (SIRÓ et al., 2011).

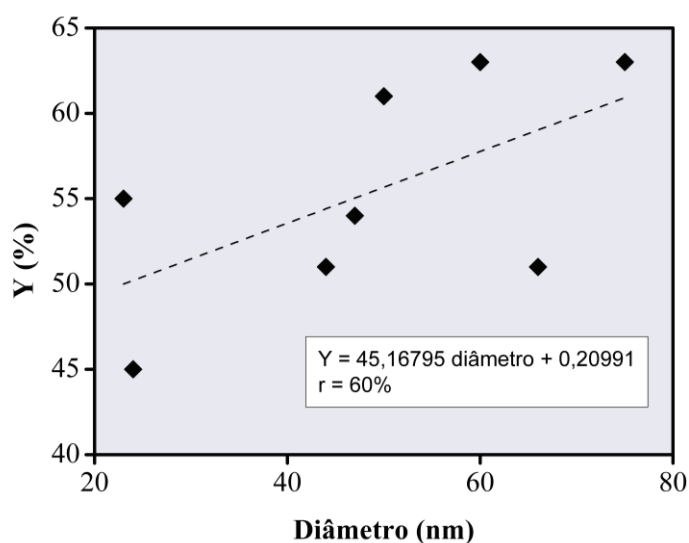


Figura 30 Relação entre diâmetro das nanofibras e opacidade (Y) dos filmes.

Dessa forma, a progressiva diminuição do diâmetro após consecutivos tratamentos químicos e mecânicos assegura a obtenção de nanoestruturas de celulose a partir de serragem de madeira residual. Já a relação entre diâmetro e opacidade conferem fibrilação mais eficiente com mais ciclos de processamento no moinho microfibrilador.

4.4 Caracterização de filmes de nanocelulose e comparação com fibras branqueadas

A qualidade dos filmes de nanocelulose, nesse estágio do estudo, é feita em função de dois fatores de variação. O primeiro refere-se ao número de ciclos de processamento mecânico da celulose para obtenção de nanofibras, ou seja, número de passagens no moinho microfibrilador (10, 20, 30 e 40). O segundo fator está relacionado às diferentes espécies de madeira. O ponto zero de

processamento corresponde às fibras branqueadas na forma de polpa ou folhas formados por *casting*, em função da análise.

O aspecto visual das folhas gerados a partir das fibras branqueadas e dos filmes de nanocelulose (Figura 31) permite a inferir que a variação de cor ocorreu principalmente entre espécies, enquanto o número de ciclos de transformação mecânica teve efeito, principalmente, transparência/opacidade dos filmes.

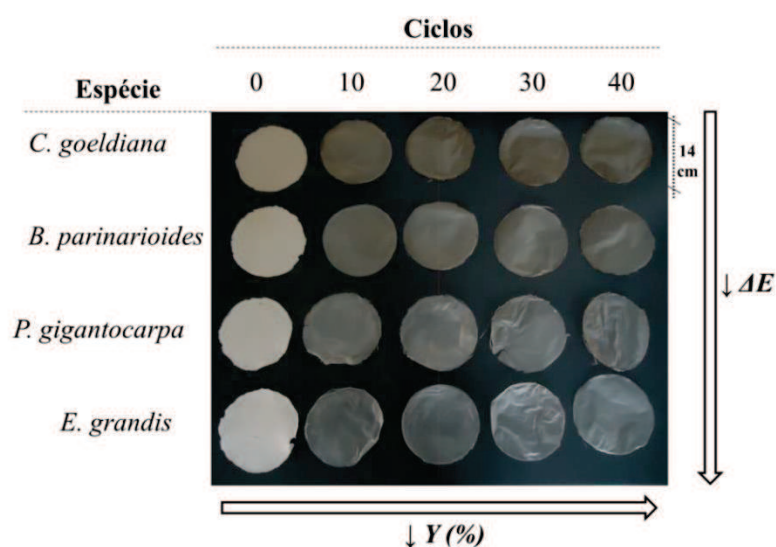


Figura 31 Aspecto de cor (E) e opacidade (Y) das fibras branqueadas na forma de folhas e filmes de nanocelulose.

A opacidade dos materiais pode ser quantificada por análise colorimétrica (Figura 32).

A tendência observada para a opacidade, que é muito próxima a 100% para as fibras branqueadas que apresentam dimensões na microescala, indica a diminuição drástica dessa propriedade após apenas 10 ciclos de processamento no moinho microfibrilador para os filmes de nanocelulose provenientes de todas

as matérias-primas. A tendência de diminuição da opacidade continuou de 10 para 20 ciclos para os materiais de todas as espécies, sendo menos expressiva para *C. goeldiana*. Entretanto, com mais passagens no moinho microfibrilador, ou seja, 20 ou 30 ciclos, a opacidade não diminuiu significativamente, o que sugere que a fibrilação máxima é atingida após esses níveis de processamento.

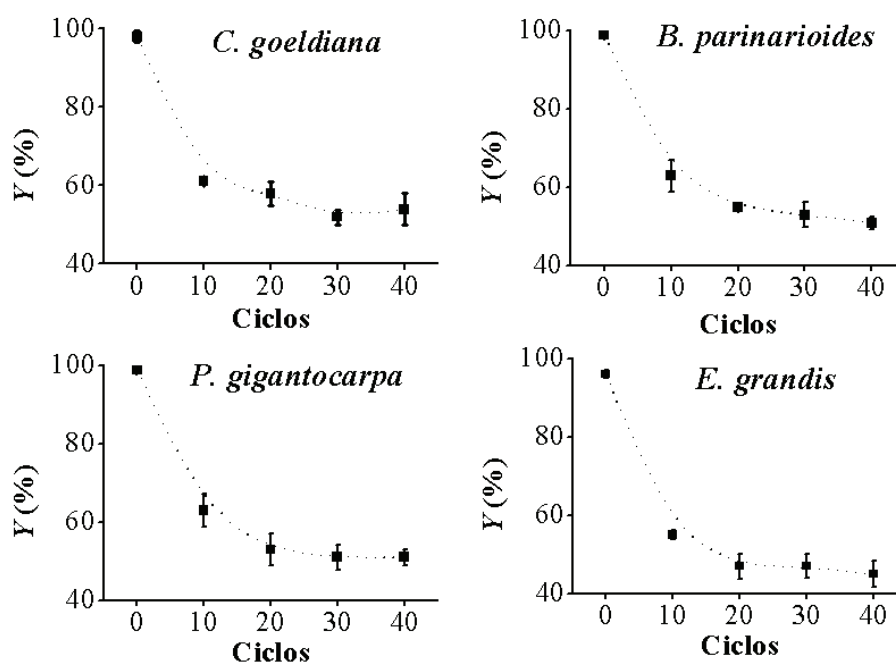


Figura 32 Evolução da opacidade (Y) em função do número de ciclos.

Em relação ao fator espécie, observa-se que maiores valores de transparência foram obtidos para os filmes de nanocelulose de *E. grandis*, enquanto para os materiais das demais espécies, os valores foram similares. A alta transparência pode estar relacionada não só com menores diâmetros das nanofibras (BARDET; BELGACEM; BRAS, 2013; HASSAN et al., 2012; SIRÓ et al., 2011; YANO et al., 2005), mas também com maior uniformidade dessa propriedade morfológica (WANG; ZHANG, 2013). As micrografias de

MET elucidam nanofibras de *E. grandis* de diâmetro menor e mais uniforme em relação às outras espécies, para as quais fragmentos maiores e/ou pouco microfibrilados estão presentes (Figura 33).

Se os pontos extremos forem considerados, ou seja, de 10 para 40 ciclos de processamento, a opacidade reduziu de 61 para 54% para *C. goeldiana*, de 63 para 51% para *B. parinarioides*, de 63 para 51% para *P. gigantocarpa* e de 55 para 45% para *E. grandis*. Esse resultado contrasta com a literatura que menciona que acima de 5 passagens, a fibrilação passa a ser irrelevante. Deve-se mencionar, entretanto, que neste trabalho foram utilizados resíduos madeireiros e não polpas comerciais como a maior parte das pesquisas na área (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007).

A opacidade/transparência também se relaciona com a aplicação de filmes de nanocelulose. Na indústria alimentícia, por exemplo, embalagens mais opacas podem ser desejáveis para proteção dos produtos (BARDET; BELGACEM; BRAS, 2013). Entretanto para a aplicação desses materiais na indústria de aparatos eletrônicos, a alta transparência é vantajosa (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Os resultados representados pela Figura 31 demonstram que essa propriedade pode ser manipulada por meio do número de passagens no moinho microfibrilador, desde que outras propriedades de interesse não sejam prejudicadas.

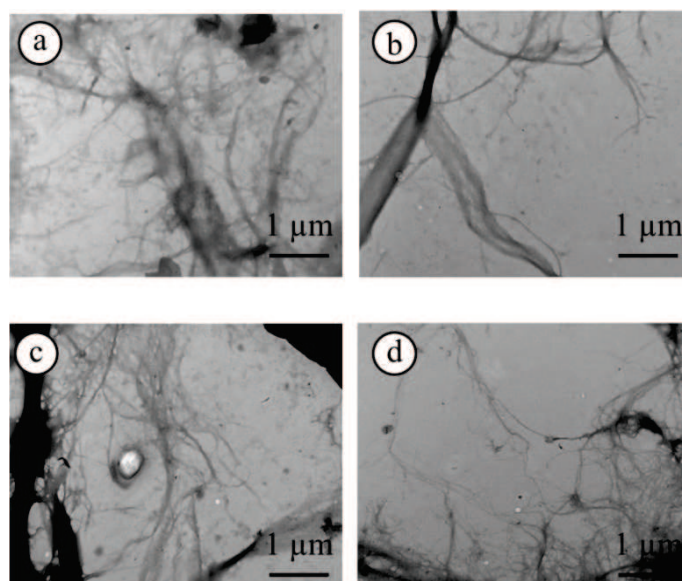


Figura 33 Micrografias de MET das suspensões *CMF's_40* com aumento de 20000 vezes de: a) *C. goeldiana*; b) *B. parinarioides*; d) *P. gigantocarpa*; e d) *E. grandis*.

Além da opacidade é possível determinar um parâmetro relacionado à cor de filmes por meio da análise colorimétrica (Figura 34). Os valores demonstram que fibras branqueadas contendo mais lignina residual, ou seja, de *C. goeldiana* (6%) e *B. parinarioides* (3%), resultaram em filmes de nanocelulose consideravelmente mais coloridos em relação aos provenientes de *P. gigantocarpa* e *E. grandis* (teor de lignina não detectado).

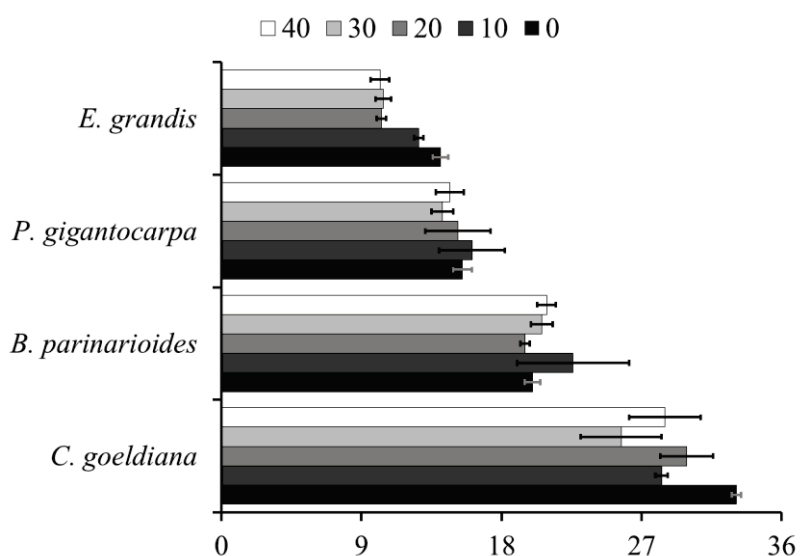


Figura 34 Parâmetro de cor (ΔE) das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose.

A análise da difração de raios-X é importante para verificar possíveis danos ocasionados à cristalinidade da celulose durante o processo de fibrilação, uma vez que essa é diretamente relacionada com outras propriedades, como as térmicas e mecânicas. O padrão dos difratogramas dos filmes de nanocelulose é típico da celulose I e não difere do obtido para as fibras branqueadas, conforme exemplificado nas amostras de *B. parinarioides* (Figura 35).

A influência dos níveis de fibrilação no moinho microfibrilador e das diferentes matérias-primas lenhosas no índice de cristalinidade está representada na Tabela 8. Para filmes de nanocelulose obtidos de *P. gigantocarpa* e *E. grandis* não houve decréscimo da cristalinidade após 10 ciclos de processamento. Foi mencionado na literatura que é improvável que poucas passagens no moinho microfibrilador afetem a fase cristalina da celulose (ABE; YANO, 2009). Para as nanofibras de *P. gigantocarpa* foram necessários 30

ciclos para que uma diminuição ínfima desse parâmetro fosse observada, enquanto para *E. grandis* foram necessários 20 ciclos.

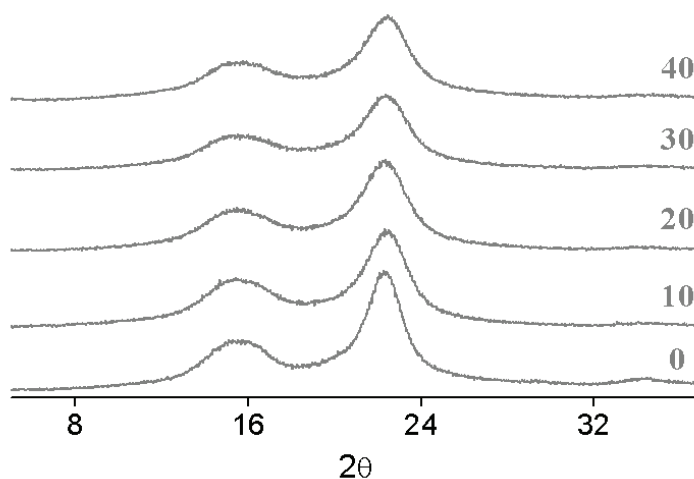


Figura 35 Difratogramas das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose de *B. parinarioides*.

Para as os filmes de nanocelulose das demais espécies, os resultados foram diferentes. Após primeiro estágio de fibrilação, o decréscimo na cristalinidade para madeira de *C. goeldiana* foi de 10% e similar ao já demonstrado na literatura (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007; UETANI; YANO, 2011). A cristalinidade dos filmes de nanocelulose de *B. parinarioides* também diminui em relação às fibras branqueadas dessa espécie. Deve-se notar que as fibras branqueadas provenientes de *C. goeldiana* e *B. parinarioides* apresentavam componentes não celulósicos residuais em maior quantidade em relação às de *P. gigantocarpa* e *E. grandis*. O método *casting* faz com que os componentes amorfos que foram degradados permaneçam na estrutura dos filmes de nanocelulose. Na literatura é mencionado que esse problema pode ser amenizado pela filtragem das nanofibras (ABE;

YANO, 2009). Outra possibilidade para a redução do índice de cristalinidade está relacionada à degradação da fase cristalina da celulose devido à fibrilação excessiva ocasionada pelas forças de cisalhamento no moinho microfibrilador (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008).

Tabela 8 Índice de cristalinidade das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose.

Espécie \ Ciclos	0	10	20	30	40
<i>C. goeldiana</i>	77	69	70	73	68
<i>B. parinarioides</i>	77	72	71	68	70
<i>P. gigantocarpa</i>	76	76	76	74	74
<i>E. grandis</i>	74	74	72	72	72

Na Tabela 9 estão representados os valores de espessura, densidade e gramatura das folhas de fibras branqueadas e filmes de nanocelulose. A espessura das fibras branqueadas na forma de discos é muito superior em relação a dos filmes de nanocelulose. Suspensões microfibriladas podem formar filmes tão delgados quanto a espessura de uma fibra (SYVERUD; STENIUS, 2009). De acordo com Ioelovich (2008), fibras da madeira de angiospermas apresentam espessura entre 15 e 30 μm , portanto esse efeito também ocorreu para os filmes de nanocelulose deste trabalho. Quando uma dispersão de nanofibras seca, elas se empacotam densamente por ação de capilaridade durante a evaporação da água (ABE; YANO, 2009). A estrutura então apresentada por filmes de nanocelulose é descrita na literatura como lamelar e homogênea (CHUN et al., 2011; WANG; ZHANG, 2013), o que pode ser observado nas Figuras 36 e 37.

Um aumento considerável da densidade pode ser observado das fibras branqueadas para os filmes de nanocelulose. Com exceção dos materiais provenientes de *C. goeldiana*, a densidade tende a aumentar com as progressivas passagens no moinho microfibrilador devido à degradação de fragmentos

grandes. Efeito similar foi verificado na literatura (CHUN et al., 2011; IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007). Independente do número de passagens no moinho microfibrilador, a maior densidade foi observada para os filmes de nanocelulose de *E. grandis*.

Os ciclos progressivos de processamento mecânico apresentam efeito contrário ao observado para densidade na gramatura dos materiais. Esse resultado é atribuído ao processo que não permite que a mesma massa de celulose componha as fibras na forma de folhas e os filmes de nanocelulose. No primeiro caso optou-se pela quantidade mínima pela qual fosse possível obter folhas. Já na segunda foi mantida uma alíquota fixa de 40 ml de suspensão por filme.

Tabela 9 Espessura, densidade e gramatura das folhas de fibras branqueadas e filmes de nanocelulose.

Espécie	Ciclos	Espessura (μm)	Densidade (g/cm^3)	Gramatura (g/m^2)
<i>C. goeldiana</i>	0	290 ^(14*)	0,207 ^(0,025)	60,0 ^(6,9)
	10	27 ⁽⁵⁾	0,871 ^(0,089)	23,6 ^(6,0)
	20	27 ⁽³⁾	1,008 ^(0,093)	27,3 ^(5,3)
	30	20 ⁽³⁾	0,949 ^(0,066)	19,3 ^(4,1)
	40	22 ⁽¹⁾	0,979 ^(0,072)	21,4 ^(0,8)
<i>B. parinarioides</i>	0	225 ⁽⁷⁾	0,235 ^(0,007)	53,1 ^(2,2)
	10	26 ⁽⁴⁾	0,967 ^(0,036)	25,1 ^(4,6)
	20	21 ⁽¹⁾	0,975 ^(0,050)	20,0 ^(0,9)
	30	22 ⁽²⁾	1,107 ^(0,101)	23,9 ^(4,3)
	40	21 ⁽²⁾	1,026 ^(0,142)	21,1 ^(4,3)
<i>P. gigantocarpa</i>	0	272 ⁽⁶⁾	0,262 ^(0,009)	71,2 ^(1,9)
	10	22 ⁽²⁾	0,951 ^(0,129)	21,2 ^(1,5)
	20	21 ⁽¹⁾	1,074 ^(0,059)	22,2 ^(0,9)
	30	19 ⁽³⁾	1,128 ^(0,074)	21,0 ^(2,9)
	40	23 ⁽⁹⁾	1,173 ^(0,146)	28,0 ^(15,3)
<i>E. grandis</i>	0	290 ⁽⁵⁰⁾	0,229 ^(0,016)	66,0 ^(9,3)
	10	23 ⁽¹⁾	0,995 ^(0,054)	22,9 ^(1,6)
	20	26 ⁽⁰⁾	1,211 ^(0,015)	31,1 ^(0,3)
	30	21 ⁽¹⁾	1,164 ^(0,017)	24,2 ^(1,1)
	40	24 ⁽³⁾	1,317 ^(0,094)	31,4 ^(5,5)

*Desvio padrão entre parênteses.

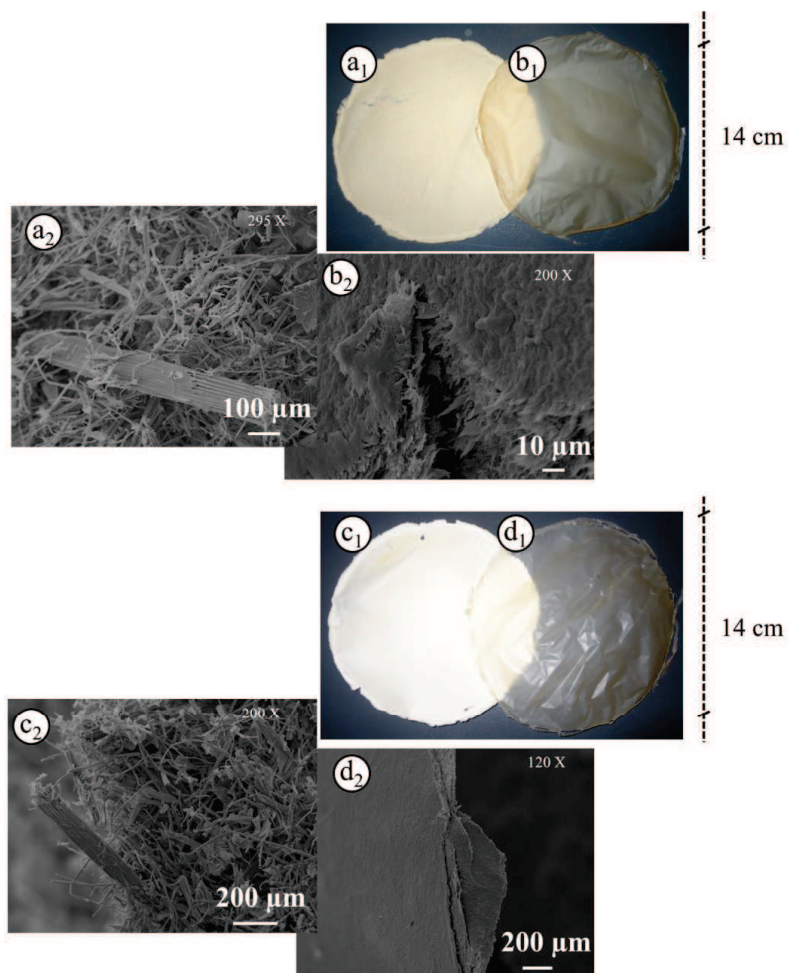


Figura 36 Aspecto visual e microscópico de: (a₁) folha de fibras branqueadas de *C. goeldiana*; (a₂) micrografia de MEV da folha de fibras branqueadas de *C. goeldiana*; (b₁) filme de nanocelulose após 30 ciclos de processamento de *C. goeldiana*; (b₂) micrografia de MEV do filme de nanocelulose de *C. goeldiana* após 30 ciclos de processamento; (c₁) folha de fibras branqueadas de *B. parianarioides*; (c₂) micrografia de MEV da folha de fibras branqueadas de *B. parianarioides*; (d₁) filme de nanocelulose após 30 ciclos de processamento de *B. parianarioides*; (d₂) micrografia de MEV do filme de nanocelulose após 30 ciclos de processamento de *B. parianarioides*.

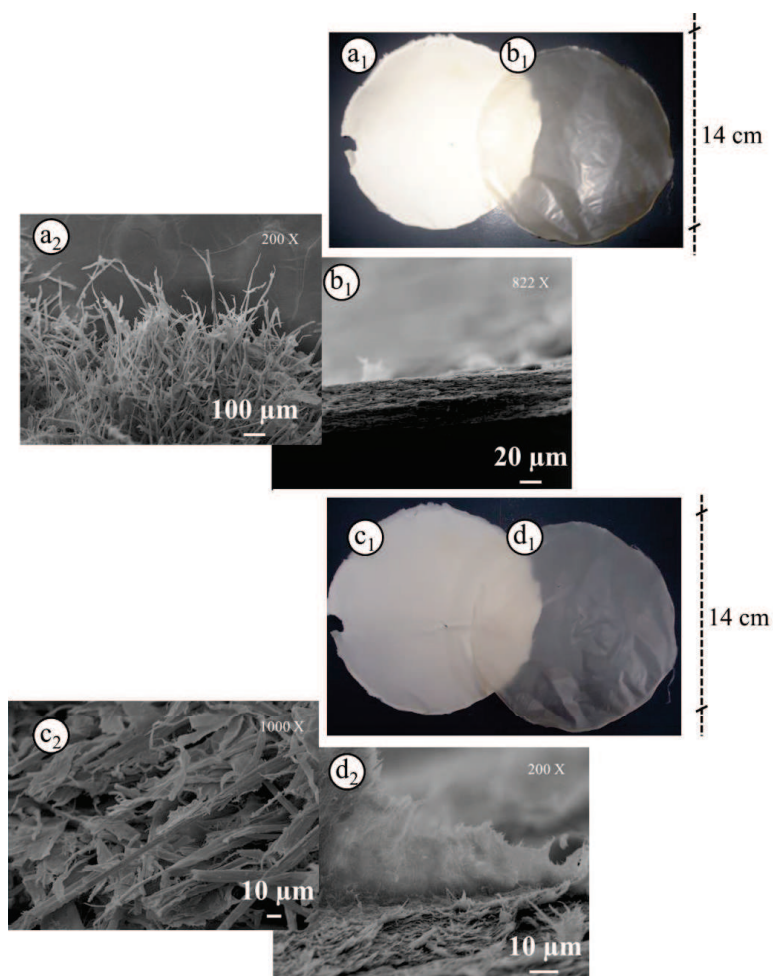


Figura 37 Aspecto visual e microscópico de: (a₁) folha de fibras branqueadas de *P. gigantocarpa*; (a₂) micrografia de MEV da folha de fibras branqueadas de *P. gigantocarpa*; (b₁) filme de nanocelulose após 30 ciclos de processamento de *P. gigantocarpa*; (b₂) micrografia de MEV do filme de nanocelulose de *P. gigantocarpa* após 30 ciclos de processamento; (c₁) folha de fibras branqueadas de *E. grandis*; (c₂) micrografia de MEV da folha de fibras branqueadas de *E. grandis*; (d₁) filme de nanocelulose após 30 ciclos de processamento de *E. grandis*; (d₂) micrografia de MEV do filme de nanocelulose após 30 ciclos de processamento de *E. grandis*.

As curvas TG para as fibras branqueadas e filmes de nanocelulose (10 e 40 ciclos) estão representadas na Figura 38 para os materiais de *C. goeldiana* e *B. parinarioides*.

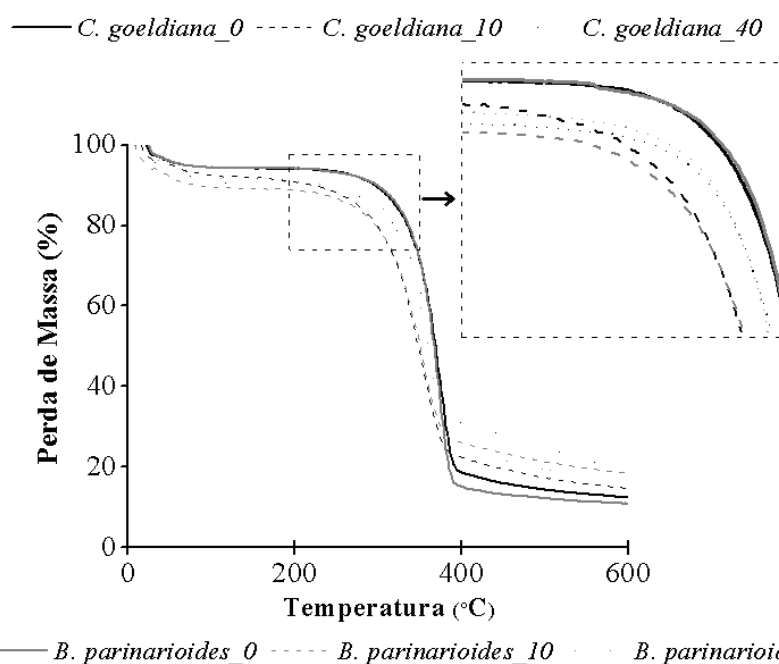


Figura 38 Curvas TG das fibras branqueadas e filmes de nanocelulose de *C. goeldiana* e *B. parinarioides* em atmosfera inerte de N_2 .

Para os materiais de ambas as espécies observa-se uma diminuição da estabilidade térmica dos filmes de nanocelulose obtidos após 10 ciclos de processamento mecânico no moinho microfibrilador. Esse resultado pode ser atribuído à diferença entre os índices de cristalinidade das fibras e filmes de nanocelulose, diretamente relacionados à estabilidade térmica (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007). Entretanto, após 40 ciclos de processamento mecânico, os filmes de nanocelulose produzidos apresentaram melhora da estabilidade térmica. Uma possível explicação para esse fato baseia-se na

fibrilação mais efetiva após 20 ciclos, confirmada pela análise de opacidade, que gera mais pontos de ligação entre as nanofibras e possivelmente aumenta a temperatura de degradação.

Para as fibras branqueadas e filmes de nanocelulose de *P. gigantocarpa*, as tendências foram similares aos materiais provenientes das duas espécies acima descritas. Entretanto, para *E. grandis*, as curvas TG de todas as amostras apresentaram comportamentos similares entre si, o que pode estar relacionado com poucas mudanças no seu índice de cristalinidade (Figura 39).

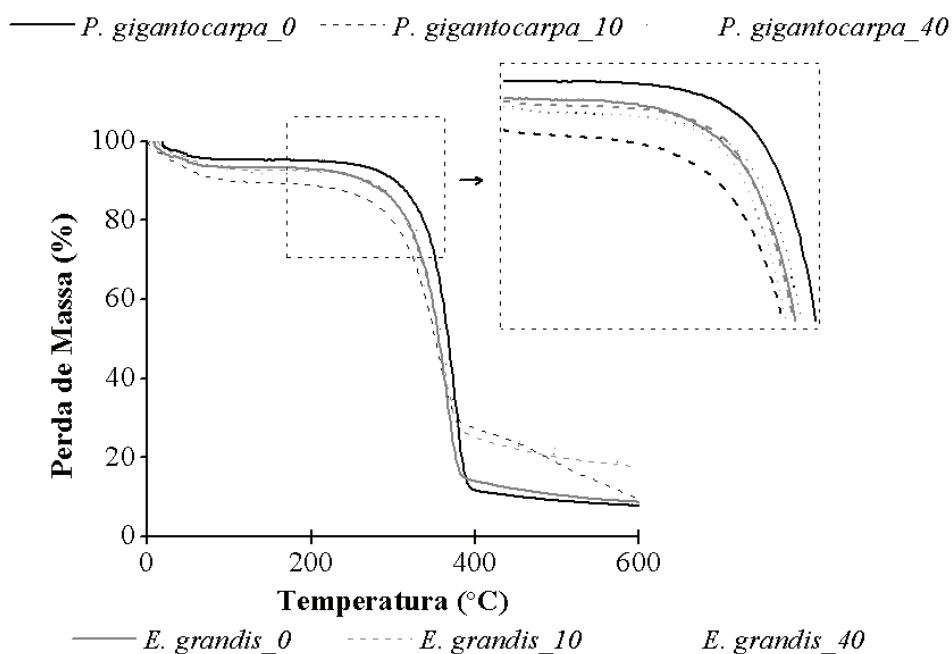


Figura 39 Curvas TG das fibras branqueadas (processamento 0) e filmes de nanocelulose de *P. gigantocarpa* e *E. grandis* em atmosfera inerte de N_2 .

A Tabela10 representa os valores de temperatura de início de degradação obtidos das curvas TG dos filmes de nanocelulose.

Tabela 10 Temperatura de início de degradação dos filmes de nanocelulose.

Filme de nanocelulose	Temperatura de Início de Degradação (°C)
<i>C. goeldiana_0</i>	334,8
<i>C. goeldiana_10</i>	298,0
<i>C. goeldiana_40</i>	313,3
<i>B. parinarioides_0</i>	324,4
<i>B. parinarioides_10</i>	314,8
<i>B. parinarioides_40</i>	336,6
<i>P. gigantocarpa_0</i>	336,6
<i>P. gigantocarpa_10</i>	305,7
<i>P. gigantocarpa_40</i>	327,5
<i>E. grandis_0</i>	326,5
<i>E. grandis_10</i>	323,8
<i>E. grandis_40</i>	312,9

Para aplicações em dispositivos eletrônicos, a utilização de temperatura de processamento de 150°C é inevitável (NOGI et al., 2013). Dessa forma, a estabilidade térmica de todos os filmes de nanocelulose desenvolvidos no trabalho é suficiente para esse propósito.

Espera-se que as propriedades mecânicas dos filmes de nanocelulose estejam intimamente relacionadas com outras propriedades e fatores avaliados até o momento, como grau de fibrilação, diâmetro das nanofibras e índice de cristalinidade.

Os resultados de tensão na ruptura normalizada demonstram um claro aumento de resistência dos filmes de nanocelulose após 10 ciclos de processamento em relação aos correspondentes às fibras, independente da material de origem (Figura 40). A gramatura foi selecionada para normalização (divisão dos valores de resistência por Gr) das propriedades mecânicas, conforme sugerido na literatura (VIANA, 2013).

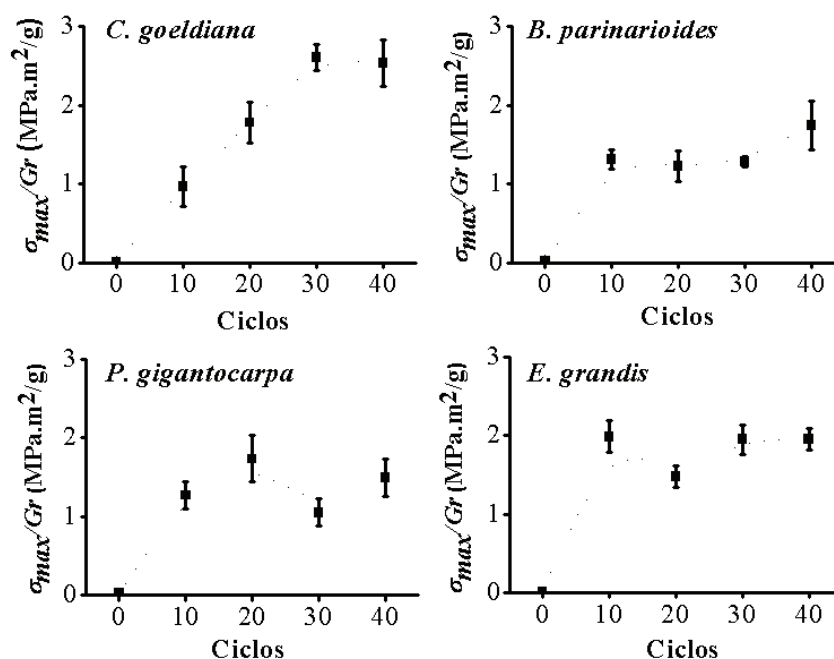


Figura 40 Tensão máxima na ruptura (σ_{max}) normalizada pela gramatura (Gr).

As propriedades mecânicas, em especial a tensão máxima na ruptura, estão relacionadas diretamente com as ligações de hidrogênio formadas entre as estruturas e não necessariamente com a resistência da fibra branqueada ou da nanofibra em si (ABE; YANO, 2009). Dessa forma, menores diâmetros resultarão em maior área superficial e mais possibilidades para ligações de hidrogênio. Assim, a notável resistência adquirida do processamento 0 para o ponto de apenas 10 ciclos, quando é justificada pela estrutura coesa dos filmes de nanocelulose, em relação às fibras branqueadas formadas por estruturas individualizadas, conforme demonstrado anteriormente. Presume-se então que a distribuição do stress é melhorada quando as nanofibras apresentam estrutura de rede devido aos diâmetros em escala manométrica (CHUN et al., 2011).

Com a realização dos consecutivos ciclos de processamento no moinho microfibrilador, o comportamento de resistência dos filmes de nanocelulose

variou de acordo com a matéria-prima de origem. Para os filmes provenientes de *C. goeldiana* um aumento progressivo foi observado até 30 ciclos, após o qual a resistência foi similar e pouco inferior numericamente. Se as fibras branqueadas forem desconsiderados, uma clara relação pode ser realizada com os valores de índice de cristalinidade.

Os filmes de nanocelulose de *B. parinarioides* apresentaram resistência similar entre 10 e 30 ciclos, porém um aumento na tração máxima na ruptura pode ser observado para os filmes de nanocelulose provenientes de 40 ciclos. A relação com índice de cristalinidade é pouco evidente. Dessa forma, o aumento poderia possivelmente ser atribuído ao maior grau de fibrilação representado na tendência de opacidade.

Os filmes de nanocelulose de *P. gigantocarpa* e *E. grandis* não apresentaram tendências claras de aumento da resistência em função do número de ciclos de processamento. Para essas espécies o índice de cristalinidade também variou pouco com o número de passagens no moinho microfibrilador.

O módulo de elasticidade é a propriedade relacionada à rigidez dos materiais e a da celulose depende principalmente da sua cristalinidade (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007). Para os materiais provenientes de *C. goeldiana*, *P. gigantocarpa* e *E. grandis*, as tendências de resistência foram similares às observadas para tensão máxima na ruptura. Entretanto, filmes de nanocelulose de *B. parinarioides* exibiram tendência de aumento do módulo de elasticidade médio em função do aumento do número de ciclos similar aos obtidos de *C. goeldiana* (Figura 41).

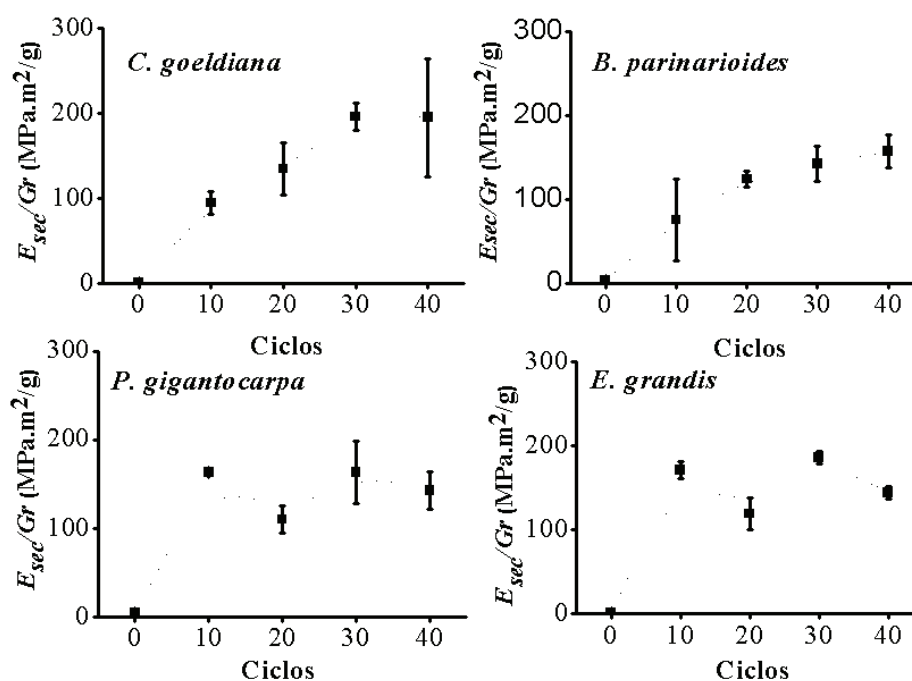


Figura 41 Módulo secante (E_{sec}) normalizado pela gramatura (Gr)

As tendências para a propriedade alongação na ruptura com a realização de mais ciclos de processamento mecânico são similares aos comportamentos observados para tensão máxima na ruptura e módulo secante. Entretanto, os filmes de nanocelulose oriundos de *P. gigantocarpa* e *B. parinarioides* apresentaram mais discrepância de resistência em relação aos provenientes de outras espécies (Figura 42).

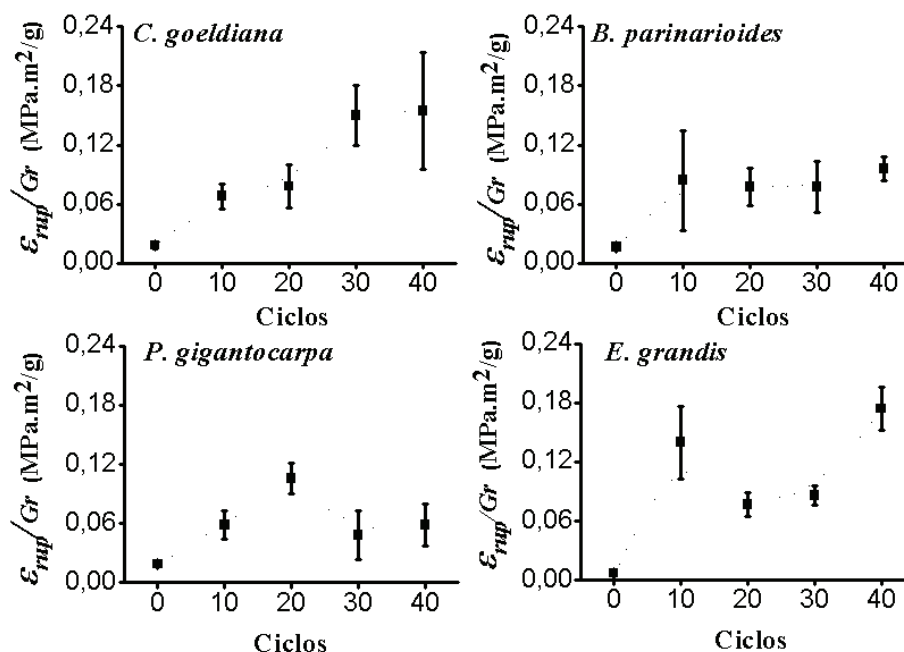


Figura 42 Elongação na ruptura (ϵ_{sec}) normalizada pela gramatura (Gr).

Conforme demonstrado nas etapas anteriores do trabalho, as madeiras de *B. parinarioides* e *P. gigantocarpa* se mostraram mais susceptíveis à degradação desde o primeiro processamento aplicado, a simples moagem das lâminas residuais. Um estudo com mesmas espécies, inclusive com amostras oriundas das mesmas árvores verificou que as madeiras de *B. parinarioides* e *P. gigantocarpa* apresentaram densidade básica de 0,417 e 0,281 g/cm³, as quais são inferiores ao valor de 0,504 g/cm³ à *C. goeldiana* (LIMA, 2013).

Dessa forma, a maior fragilidade, especialmente da madeira de *P. gigantocarpa*, ao processamento mecânico pode resultar em quebras das fibras ao longo do seu comprimento, o que afetará diretamente sua razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) que, por sua vez, influenciará na qualidade da celulose microbrilada e dos filmes produzidos a partir das mesmas. Esse efeito pode ser claramente observado por MEV e MET das serragens *in natura* e

nanofibras para comparação entre *C. goeldiana* e *P. gigantocarpa* (Figura 43). A primeira exhibe elementos da serragem *in natura* mais preservados e de dimensões mais homogêneas. Após tratamentos químicos e processamento mecânico, o desejável efeito de fibrilação é observado para as nanoestruturas de *C. goeldiana*. Já *P. gigantocarpa in natura* apresenta-se degradado e bastante heterogêneo na condição *in natura*. Apesar da fibrilação certamente ocorrer, se dá na forma de fragmentos grandes e curtos.

Fibras com baixa razão de aspecto são rígidas e fáceis de serem arrancadas dos agregados (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007), o que explica a menor resistência à tração dos filmes de nanocelulose de *P. gigantocarpa*, especialmente para a propriedade de alongação na ruptura.

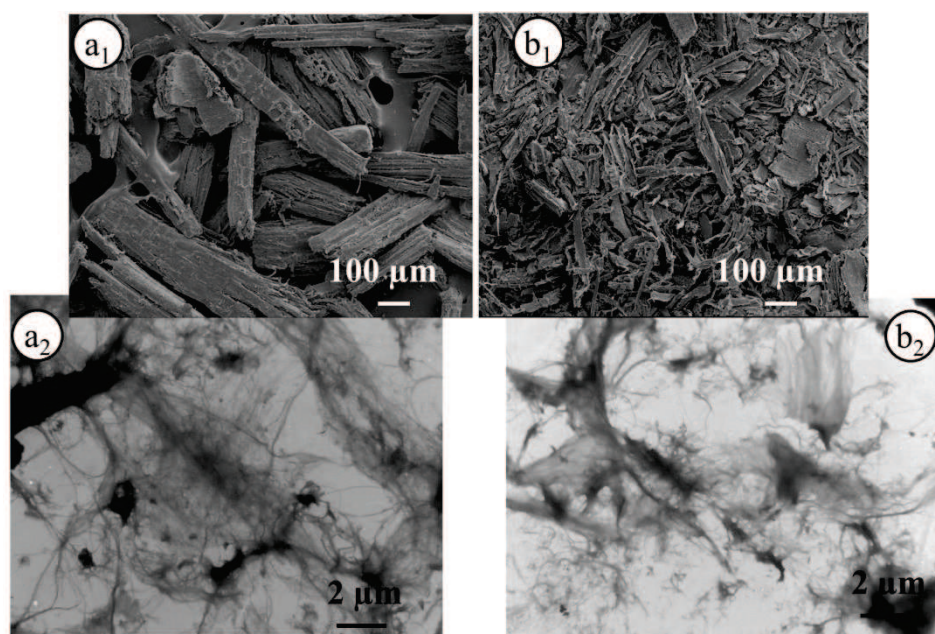


Figura 43 Serragem *in natura* de *C. goeldiana* (a₁) e *P. gigantocarpa* (b₁) – aumento de 100 X - e correspondentes nanofibras (a₂ e b₂) – aumento de 1200.

Além da morfologia da matéria-prima de origem, a maior resistência de filmes de nanocelulose obtidos de *C. goeldiana* e *E. grandis* corrobora com os menores diâmetros médios das respectivas nanofibras observados na seção anterior do trabalho. Comenta-se na literatura que a presença de hemiceluloses melhora a fibrilação durante o tratamento mecânico. Esse fato é atribuído aos seus grupos carboxílicos que ocasionam repulsão entre as microfibrilas na água. Adicionalmente, esses componentes podem funcionar como aglutinante das nanofibras (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008). As fibras branqueadas de *E. grandis* e *C. goeldiana* apresentaram hemiceluloses residuais em sua composição.

Alguns trabalhos na literatura afirmam que muitas passagens no moinho microfibrilador podem ocasionar degradação excessiva, diminuição da razão de aspecto das nanoestruturas e, conseqüentemente, perda de resistência mecânica (CHUN et al., 2011; IWAMOTO; ABE; YANO, 2008; IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007). Para filmes de nanocelulose gerados de polpas de *C. goeldiana*, até 30 ciclos ocorreu ganho considerável de resistência com o aumento do número de passagens. Entretanto, de 30 para 40 ciclos, não houve aumento da resistência. Já para *B. parinarioides*, os valores de resistência de todos os filmes de nanocelulose entre 10 e 40 ciclos são similares. Os materiais das espécies *P. gigantocarpa* e *E. grandis* exibiram oscilações nos valores de resistência de acordo com o número de passagens e mais estudos seriam interessantes para tentar encontrar o ponto crítico de fibrilação.

Deve-se mencionar que apesar de *C. goeldiana* ter gerado filmes de nanocelulose de maior resistência normalizada dentre as matérias-primas estudadas, aqueles obtidos de *E. grandis* apresentaram maiores valores absolutos de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongação que podem ser comparados com a literatura (Tabela 11).

A discrepância de resistência entre os filmes de nanocelulose desenvolvidos neste trabalho e os apresentados na literatura deve levar em consideração um fator muito importante; a matéria-prima. Usualmente, polpas comerciais, principalmente provenientes da madeira de coníferas, são utilizadas para geração de filmes de nanocelulose. Dessa forma, durante a polpação industrial há um controle efetivo para manter a integridade das fibras, que são obtidas de cavacos de madeira pré-selecionados e homogêneos. Por outro lado, a utilização de uma lâmina residual não permite esse mesmo nível de controle, principalmente no que se refere ao comprimento das fibras, e a própria moagem inicial se constitui num fator de degradação, conforme discutido acima. Assim, a utilização de resíduos em detrimento de polpas comerciais para produção de filmes de nanocelulose de alta qualidade trata-se certamente de um desafio.

Tabela 11 Resistência de filmes de nanocelulose do trabalho e apresentados na literatura.

Matéria-prima	MOE (GPa)	Elongação (mm/mm)	Tensão na ruptura (MPa)
Resíduo de <i>C. goeldiana</i>	3 a 4	0,026 a 0,035	25,17 a 50,73
Resíduo de <i>B. parinarioides</i>	2 a 4	0,015 a 0,033	24,62 a 36,98
Resíduo de <i>P. gigantocarpa</i>	3 a 4	0,011 a 0,020	27,01 a 41,98
Resíduo de <i>E. grandis</i>	4	0,021 a 0,055	44,43 a 61,55
Polpa comercial de <i>Pinus radiata</i> ^a	~ 7 a 8	0,023 a 0,065	60 a 95
Polpa de papel residual ^b	~ 7	-	140
Polpa comercial de <i>spruce</i> ^c	~ 15,7 a 17,5	0,053 a 0,086	100 a 154

^a Iwamoto, Nakagaito e Yano (2007); ^b Wang e Zhang (2013); ^c Syverud e Stenius (2009).

5 CONCLUSÕES

Os tratamentos químicos alcalino e de branqueamento propostos foram eficientes no isolamento da celulose sem resultar na sua degradação.

Os resíduos de *P. gigantocarpa* apresentaram remoção mais efetiva de componentes não celulósicos, enquanto o oposto foi observado para a serragem de *C. goeldiana*.

A fibrilação aumenta com mais ciclos de passagem no moinho microfibrilador e foi mais efetiva para os resíduos madeireiros de *C. goeldiana* e *E. grandis*.

Resíduos da espécie *E. grandis* resultaram em filmes de nanocelulose mais transparentes, menos coloridos, de maior índice de cristalinidade e maior resistência mecânica absoluta em relação aos provenientes de todas as madeiras tropicais alternativas.

Filmes de nanocelulose gerados a partir de resíduos de *C. goeldiana* apresentaram maior resistência mecânica em relação aos obtidos das demais espécies Amazônicas.

Foi possível produzir filmes de nanocelulose a partir dos resíduos madeireiros independente do número de passagens no moinho microfibrilador.

Para resíduos de *C. goeldiana*, 30 passagens no moinho microfibrilador resultaram em filmes de nanocelulose de melhor qualidade.

Para resíduos de *B. parinarioides*, 20 passagens no moinho microfibrilador resultaram em filmes de nanocelulose de melhor qualidade.

Para resíduos de *P. gigantocarpa*, 20 passagens no moinho microfibrilador resultaram em filmes de nanocelulose de melhor qualidade.

REFERÊNCIAS

- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, Bucharest, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.
- ALBAGLI, S. Amazônia: fronteira geopolítica da biodiversidade. **Parcerias Estratégicas**, Brasília, v. 421, n. 12, p. 5-19, set. 2001.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.
- ALI, Z. M.; GIBSON, L. J. The structure and mechanics of nanofibrillar cellulose foams. **Soft Matter**, Les Ulis, v. 9, n. 5, p. 1580-1588, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D-882-12**: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2013.
- ASHORI, A. et al. Chemical and morphological characteristics of Malaysian cultivated kenaf (*Hibiscus cannabinus*) fiber. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Berlin, v. 45, n. 1, p. 131-134, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE CELULOSE E PAPEL. 2007. Disponível em: <www.abimci.org.br>. Acesso em: 18 mar. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE CELULOSE E PAPEL. 2014. Disponível em: <<http://www.abimci.com.br/>>. Acesso em: 10 fev. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. 2014. Disponível em: <www.bracelpa.org.br/>. Acesso em: 18 mar. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira - determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010b.

AULIN, C.; STRÖM, G. Multilayered alkyd resin/nanocellulose coatings for use in renewable packaging solutions with a high level of moisture resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Washington, v. 52, n. 7, p. 2582-2589, 2013.

BALLESTEROS, I. et al. Effect of water extraction on sugars recovery from steam exploded olive tree pruning. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 11, p. 6611-6616, 2011.

BARDET, R.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO₂ pigments. **Cellulose**, Bucharest, v. 20, n. 6, p. 3025-3037, 2013.

BARNETO, A. G.; VILA, C.; ARIZA, J. Eucalyptus Kraft pulping production: thermogravimetry monitoring. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 520, n. 1-2, p.110-120, 2011.

BAXTER, L. L. et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 54, n. 1-3, p. 47-78. 1998.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, n. 3, p. 1198-1206, 2011.

BEUKES, N.; PLETSCHKE, B. I. Effect of alkaline pre-treatment on enzyme synergy for efficient hemicellulose hydrolysis in sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 8, p. 5207-5213, 2011.

BREMAUD, I. et al. Effect of extractives on vibrational properties of African Pedauk (*Pterocarpus soyauxii* Taub.). **Wood Science and Technology**, New York, v. 45, n. 3, p. 461-472, 2011.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. Warrenvile: Interscience, 1963. 689 p.

- BUFALINO, L. et al. Isolamento da celulose de madeiras amazônicas: análise preliminar. In: WORKSHOP DA REDE AGRONANO, 7., São Carlos, 2013. **Resumos...** São Carlos: EMBRAPA, 2013. 1 CD ROM.
- CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, Berlin, v. 59, n. 1, p. 102-107, 2005.
- CHANDRASEKARAN, S. R.; HOPKE, P. K. Kinetics of switch grass pellet thermal decomposition under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, Essex, v. 125, p. 52-58, 2012.
- CHEN, W. S. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011a.
- CHEN, W. S. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, Bucharest, v. 18, n. 2, p. 433-442, 2011b.
- CHENG, K.; WINTER, W. T.; STIPANOVIC, A. J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 97, n. 9, p. 1606-1615, 2012.
- CHERIAN, B. M. et al. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, n. 14, p. 5617-5627, 2008.
- CHUN, S. et al. Preparation of ultrastrong nanopapers using cellulose nanofibrils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 17, n. 3, p. 521-526, 2011.
- CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. **Cement and concrete composites**, Barking, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.
- CZAJA, W. K. et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 1, p. 1-12, 2007.

- DEEPA, B. et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 1988-1997, 2011.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- ELANTHIKKAL, S. et al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 80, n. 3, p. 852-859, 2010.
- EL SEOUD, O. A. et al. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? **Cellulose**, Bucharest, v. 15, n. 3, p. 371-392, 2008.
- ERONEN, P.; ÖSTEBERG, M.; JÄÄSKEÄINEN, A. Effect of alkaline treatment on cellulose supramolecular structure studied with combined confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Cellulose**, Bucharest, v. 66, n. 2, p. 2776-2784, 2009.
- FISHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Ravenna, v. 62, n. 2, p. 331-349, 2002.
- GALLIGAN, W. L.; STERN, H.; HOHENSCHU, P. Manganese distribution in wood by neutron activation analysis. **Forest Products Journal**, Madison, v. 15, n. 5, p. 185-189, 1965.
- GARCIA-MARAEVER, A. et al. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 2245-2249, 2013.
- GENNADIOS, A. et al. Mechanical properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, Oxford, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.
- GOETZ, L. et al. A novel composite film prepared from crosslinked cellulose whiskers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 75, n. 1, p. 85-89, 2009.

GOMIDE, J. L. et al. Calidad de las maderas para la producción de celulosa Kraft. In: COLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSA DE EUCALIPTO, 2., Concepción, 2005. **Resumos...** Concepción: UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN, 2005. 1 CD ROM.

HASSAN, M. L. et al. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, n. 1-3. p. 193-205, 2012.

HASSAN, M. L.; HASSAN, E. A.; OKSMAN, K. N. Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 46, n. 6, p. 1732-1740, 2011.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 8, p. 3434-3441, 2007.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Informações sobre madeiras**. 2014. Disponível em: <http://www.ipt.br/consultas_online/informacoes_sobre_madeira/busca>. Acesso em: 10 fev. 2014.

IOELOVICH, M. Cellulose as nanostructured polymer: short review. **BioResources**, Kurashiki, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

ISHIKURA, Y.; ABE, K.; YANO, H. Bending properties and cell wall structure of alkali-treated wood. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 1, p. 47-55, 2010.

IWAKIRI, S. et al. Produção de painel compensado estrutural de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus dunnii*. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 37, n. 3, p. 363-367, 2007.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1022-1026, 2008

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, Berlin, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2007.

- KASSENEY, B. D.; DENG, T. F.; MO, J. C. Effect of wood hardness and secondary compounds on feeding preference of *Odontotermes formosanus* (Isoptera: Termitidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 104, n. 3, p. 862-867, 2011.
- KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulosic: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. New York: Halsted, 1987. 1130 p.
- KOLLMANN, F. R.; COTÉ, W. A. **Principles of wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1968. 592 p.
- KOLPACK, F. J.; BLACKWELL, J. Determination of the structure of cellulose II. **Macromolecules**, Easton, v. 9, p. 273-278, 1976.
- KRÄSSIG, H. A. **Cellulose: structure, accessibility and reactivity**. 2nd ed. Amsterdam: Gordon and Breach Science, 1993. 49 p.
- LAN, W.; LIU, C. F.; SUN, R. G. Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, n. 16, p. 8691-8701, 2011.
- LIITIÄ, T.; MAUNU, S. L.; HORTLING, B. Solid state NMR studies on cellulose crystallinity in fines and bulk fibres separated from refined kraft pulp. **Holzforschung**, Berlin, v. 54, n. 6, p. 618-624, 2000.
- LIMA, N. N. et al. Propriedades físico-mecânicas de painéis LVL produzidos com três espécies amazônicas. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 407-413, 2013.
- LIMA, N. N. **Painéis laminados e particulados à base de madeiras tropicais da Amazônia**. 2011. 207 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- LÓPEZ, F. et al. Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive tree residues. **Bioresource Technology**, Essex, v. 87, n. 3, p. 255-261, 2003.
- LÓPEZ-GONZALES, D. et al. Thermogravimetric mass spectrometric analysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 143, p. 562-574, 2013.

- LORENZI, H. **Árvores brasileiras**. 4. ed. Nova Odessa: Instituto Platarum de Estudos da Flora, 2002. 384 p.
- MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia**: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006. p. 13-29.
- MÓRAN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A**, Berlin, v. 80, n. 1, p. 155-159, 2005.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A**, Berlin, v. 78, n. 4, p. 547-552, 2004.
- NEUTELINGS, G. Lignin variability in plant cell walls: contribution of new models. **Plant Science**, Limerick, v. 181, n. 4, p. 379-386, 2011.
- NISHIYAMA, Y. et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.
- NOGI, M. et al. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper. **Applied Physics Letters**, New York, v. 102, n. 108, p. 102-106, 2013.
- NYGÅRDS, S. **Nanocellulose in pigment coatings**: aspects of barrier properties and printability in offset. 2011. 42 p. Dissertation (Master's in Physics, Chemistry) – Linköping University, Linköping, 2011.
- OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.
- OKAHISA, Y. et al. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 11-12, p. 1958-1961, 2009.

PÄÄKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

PANTHAPULAKKAL, S.; ZERESHKIAN, A.; SAIN, M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 2, p. 256-272, 2006.

PASCHOALICK, T. M. et al. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile tilapia. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 17, n. 4, p. 419-427, 2003.

PIO, N. S. **Produção de painéis estruturais de lâminas paralelas (PLP) de Eucalyptus grandis Hill ex-Maiden**. 2002. 168 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

QUEIROZ, S. C. S. et al. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da Polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake1. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 6, p. 901-909, 2004.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

ROSA, S. M. L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, n. 2, p. 1131-11138, 2012.

ROSLI, N. A.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Agave angustifolia* Fibre. **BioResource**, Kurashiki, v. 8, n. 2, p. 1891-1908, 2003.

RUVOLO FILHO, A.; MARCONCINI, J. M. Selection criteria for recycled polyolefins from urban wastes by using TG analysis. **Materials Research**, São Carlos, v. 10, n. 4, p. 341-345, 2007.

SAKAGAMI, H. et al. Distribution of lignin-carbohydrate complex in plant kingdom and its functionality as alternative medicine. **Pharmacology and Therapeutics**, Oxford, v. 128, n. 1, p. 91-105, 2010.

- SALES-CAMPOS, C.; ANDRADE, M. C. N. Aproveitamento de resíduos madeireiros para o cultivo do cogumelo comestível *Lentinus strigosus* de ocorrência na Amazônia. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 41, n. 1, p. 1-8, 2011.
- SARANPÄÄ, P. Wood density and growth. In: BARNETT, J. R.; JERONIMIDS, G. (Ed.). **Wood quality and its biological basis**. Oxford: Blackwell, 2003. p. 87-113.
- SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- SENA NETO, A. R. et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, St Martin d'Herès, v. 43, p. 529-537, 2013.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 122 p.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.
- SIRÓ, I. et al. Highly transparent Films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 119, n. 5, p. 2652-2660, 2011.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 459-464, 2010.
- SOUZA, M. H. **Incentivo ao uso de novas madeiras para fabricação de móveis**. Brasília: IBAMA, 1997. 70 p.
- SPENCE, K. L. et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, Bucharest, v. 18, n. 4, p. 1097-1111, 2011.

- SUN, X. F. et al. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 340, n. 1, p. 97-106, 2005.
- SVAGAN, A. J.; SAMIR, M. A. S. A.; BERGLUND, L. A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 8, p. 2556–2563, 2007.
- SYVERUD, K. et al. A comparative study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, 2011.
- SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, Bucharest, v. 16, n. 1, p. 75-86, 2009.
- THE INTERNATIONAL TROPICAL TIMBER ORGANIZATION. 2014. Disponível em: <<http://www.itto.int/>>. Acesso em: 10 fev. 2014.
- TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 89, n. 1, p. 8-88, 2012.
- UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, Washington, v. 12, n. 2, p. 348-353, 2011.
- VANHOLME, R. et al. Lignin biosynthesis and structure. **Plant Physiology**, Minneapolis, v. 153, n. 3, p. 895-905, 2010.
- VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir de fibras de *Pinus* sp.** 2013. 124 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- VIRTANEN, T. et al. Changes in fiber ultrastructure during various kraft pulping conditions evaluated by C-13 CPMAS NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, n.1, p. 156–163, 2008.
- WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. **BioResources**, Kurashiki, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

- WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, 2007.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstock. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 651-671, 2004.
- YANO, H. et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 17, n. 2, p. 153-155, 2005.
- ZHANG, H. R.; TONG, M. W. Influence of hemicelluloses on the structure and properties of lyocell fibers. **Polymer Engineering Science**, Oxford, v. 47, n. 5, p. 702-706, 2007.
- ZHANG, W. et al. Flexible and Transparent Paper-Based Ionic Diode Fabricated from Oppositely Charged Microfibrillated Cellulose. **The Journal of Physical Chemistry C**, Evanston, v. 116, n. 16, p. 9227-9234, 2012.
- ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.
- ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.
- ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 76, n. 1, p. 51-59, 2009.