

WALTER TOREZANI NETO BOSCHETTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS E
MICROCRISTAIS DE CELULOSE E SUA APLICAÇÃO EM ADESIVOS DE
UREIA-FORMALDEÍDO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T Boschetti, Walter Terezani Neto, 1987-
B742p Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de
2017 celulose: aplicação em adesivos de ureia-formaldeído / Walter
Terezani Neto Boschetti. – Viçosa, MG, 2017.

 xiv, 113f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

 Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
 Inclui bibliografia.

 1. Rendimento. 2. Madeira de Reação. 3. Resistência ao
 Cisalhamento. 4. Índice de Cristalinidade. 5. Hidrólise
 Ácida. 6. Carboximetil Celulose. I. Universidade Federal de
 Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa
 de Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 676.4

WALTER TOREZANI NETO BOSCHETTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS E
MICROCRISTAIS DE CELULOSE E SUA APLICAÇÃO EM ADESIVOS DE
UREIA-FORMALDEÍDO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 18 de dezembro de 2017.

Cláudia Márcia Gomes

Graziela Baptista Vidaurre Dambroz

Fernando José Borges Gomes

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)

Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

*“... Hoje somos o sonho
e a realidade, junto de um pensamento só.
Vamos sempre atrás do desejar,
e se podemos realizar,
somos gratos pelos sonhos,
e pela existência nossa de cada dia.”*

Chiquinho da Floresta.

AGRADECIMENTOS

Esta tese faz parte de alguns dos resultados dos trabalhos que foram realizados durante a minha passagem pela Universidade Federal de Viçosa. A realização, excepcionalmente desta tese, se fez através do apoio de vários departamentos e pessoas envolvidas, o qual expresso os meus sinceros agradecimentos.

A minha orientadora, Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, por todo ensinamento transmitido, disposição, oportunidades, amizade, pelo apoio na realização deste e outros projeto, pelos questionamentos, desafios impostos, pela paciência, pelo jogo de cintura, pelas palavras de incentivo nas horas certas, e por todas as questões que me fizeram crescer profissionalmente, e, principalmente, pessoalmente.

A minha coorientadora, Angélica de Cássia de Oliveira Carneiro, por todo ensinamento, disposição, oportunidades, apoio, incentivo, exemplo de competência, questionamentos, desafios, e acima de tudo, a amizade.

Aos professores do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira (LPM), Marcos Oliveira de Paula e Vinícius Rezende de Castro; do Laboratório de Celulose e Papel (LCP), José Lívio Gomide (*in memoriam*), Rubens Chaves de Oliveira, Cláudio Mudadu da Silva, Alfredo Mokfienski e Jorge Luís Colodette; e do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), Benedito Rocha Vital, pelo convívio e ensinamentos transmitidos, que muito contribuíram para meu crescimento profissional e acadêmico.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV), e aos funcionários dos laboratórios LPM, LCP, LAPEM, que sempre foram muito

prestativos em qualquer situação, em especial à Marquione Lima, Francisco Rodrigues (Chiquinho da Floresta), Imaculada Conceição, Dilson Garcia, Alexandre Amorim, Leila Lopes, Osvaldo Ladeira, Tiago Tensol, João Carlos Batista (Carlim), Carla Lima, Maria da Conceição, Cássio Anderson Martins, Sandra Bhering, Arnaldo Félix (*in memoriam*), Luciano Sabioni, Cláudio Bittencourt, Edna Mendes, Éder Cabral, Fernanda Jorge, Lawrence Pires, Francisco Bizerra, Bráulio Oliveira e Sálvio Rodrigues (Moiado).

A todos os amigos que tive o privilégio de formar na família LAPEM/LPM e LCP, pelos ensinamentos e convivência. Graças a vocês, os dias longe de casa foram cheios de alegria e animação.

Aos demais laboratórios e departamentos da Universidade Federal de Viçosa que estiveram envolvidos com as pesquisas relacionadas à tese. Cabe Ressaltar:

- Ao José Mauro Ferreira e o professor Eduardo Euclides de Lima e Borges, do Laboratório de Análise de Sementes Florestais (LASF), Departamento de Engenharia Florestal (DEF), pelo apoio e auxílio na extração dos nanocristais e microcristais.
- Ao Faustino Pereira Monteiro, do Laboratório de Nutrição Animal, Departamento de Zootecnia (DZO), pelo auxílio no processo de liofilização da amostragem.
- Ao professor Sukarno Olavo Ferreira, do Departamento de Física (DPF), pela paciência e constante ajuda na obtenção das imagens de microscopia.
- Ao pessoal do Laboratório de Embalagens de Alimentos do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA), especialmente a professora Nilda F. Soares, Eber Medeiros, Cícero Pola, Luciano B. Rusciolelli, Miriane de Sousa, Victor Gomes Lauriano, e Johnson Clay, pelo convívio, paciência,

análises, pelas boas discussões que muito contribuíram para a execução e condução do trabalho.

- Ao José Francisco Dias, do Laboratório de Mineralogia, Departamento de solos (DPS), agradeço pelo auxílio prestado as análises de difração de raios-x.

- Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV, em especial a Karla, Carlota e Gilmar, pelo apoio e ensinamentos de microscopia eletrônica de varredura, transmissão, e de força atômica.

Às empresas Cenibra e Duratex, pelo fornecimento de materiais utilizados no estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.

A CAPES, pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), pela oferta de recursos.

À Universidade Federal do Espírito Santo, aos professores e funcionários do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, minha base de ensino superior.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pelo ensino gratuito e de qualidade.

E, a toda minha família, pelo amor, paciência, e educação. A razão pela qual me sinto sempre querendo evoluir.

Não existem palavras para expressar a minha gratidão, mas me sinto muito feliz e honrado em ter todos vocês em minha vida. A todos, o meu muito obrigado!

BIOGRAFIA

WALTER TOREZANI NETO BOSCHETTI, filho de Maria das Graças Torezani e Valmir Antônio Boschetti, é natural de Colatina - ES, e nasceu em 03 de outubro de 1987.

Em 1997 concluiu o ensino básico, e em 2001 o ensino fundamental na escola municipal Darly Nerty Vervloet, em São Roque do Canaã - ES. Em 2006 concluiu o ensino médio no Centro Federal de Educação e Tecnologia do Espírito Santo - CEFETES, em Colatina - ES.

Em julho de 2011, graduou-se na primeira turma de Engenharia Industrial Madeireira no Centro de Ciências Agrárias em Alegre - ES, pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES.

Em fevereiro de 2012, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pela Universidade Federal do Espírito Santo, em nível de Mestrado, na área de Tecnologia dos Produtos Florestais, e concluiu a dissertação em fevereiro de 2014 com foco em qualidade da madeira para produção de celulose.

Em março de 2014, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pela Universidade Federal de Viçosa, em nível de Doutorado, concluindo a tese em dezembro de 2017.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO I - CELULOSE: OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS E CARACTERIZAÇÃO - REVISÃO DE LITERATURA	5
1. A celulose.....	6
2. Hemiceluloses e ligninas.....	9
3. Estrutura morfológica da parede celular e porosidade	10
4. Extração das microfibrilas de celulose da madeira.....	12
5. Obtenção de nanocristais de celulose	14
6. Referências	19
CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS E MICROCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO	27
1. INTRODUÇÃO	30
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
2.1. Material.....	32
2.2. Obtenção da celulose nanocristalina (CNC) e microcristalina (CMC)	34
2.3. Rendimento e caracterização da celulose nanocristalina (CNC) e microcristalina (CMC).....	36
2.4. Análise estatística	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1. Caracterização das polpas kraft branqueada de eucalipto	38
3.2. Rendimento de nanocristais e microcristais de celulose	40
3.2. Caracterização morfológica dos nanocristais de celulose.....	48
3.3. Caracterização morfológica dos microcristais de celulose	54
3.4. Índice de cristalinidade das polpas e dos respectivos nanocristais e microcristais de celulose derivados.....	59
4. CONCLUSÕES	64
5. REFERÊNCIAS	64

CAPITULO III - EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS E MICROCRISTAIS DE CELULOSE EM ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA.....	70
1. INTRODUÇÃO	73
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
2.1. Materiais	75
2.2. Obtenção da celulose nanocristalina e microcristalina em laboratório	76
2.3. Caracterização dos cristais de celulose.....	77
2.4. Preparação e caracterização do adesivo.....	79
2.5. Resistência ao cisalhamento	80
2.6. Delineamento experimental.....	81
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
3.1. Caracterização dos cristais de celulose.....	82
3.2. Propriedades dos adesivos.....	87
3.2.1. Teor de sólidos.....	87
3.2.2. Viscosidade	88
3.2.3. pH.....	91
3.2.4. Tempo de gelatinização (GelTimer).....	92
3.2.5. Tempo de trabalho.....	94
3.3. Propriedades das juntas de lâminas coladas	97
3.3.1. Resistência ao cisalhamento e falha na madeira: Efeito da adição de nanocristais de celulose (CNC's) ao adesivo UF.....	97
3.3.2. Resistência ao cisalhamento da linha de cola na UF com adição de microcristais e falha na madeira	102
4. CONCLUSÕES	105
5. REFERÊNCIAS	106
CONCLUSÕES GERAIS	112

RESUMO

BOSCHETTI, Walter Torezani Neto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2017. **Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose e sua aplicação em adesivos de ureia-formaldeído.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

A celulose é o biopolímero orgânico mais abundante encontrado na natureza, e a sua extração a partir da madeira de eucalipto vem sendo o principal incentivador para o desempenho bioeconômico de base florestal no Brasil, destacando-se os produtos derivados da celulose, como os nanocristais e microcristais de celulose (CNC e CMC), por exemplo, por se tratar de materiais sustentáveis, leves, biodegradáveis, com alta resistência intrínseca, e com grande quantidade de aplicações e vantagens. Todavia, as variáveis do processo de obtenção desses nanopolímeros variam conforme a matéria prima e as condições de hidrólise ácida, influenciando no rendimento e nas suas propriedades, podendo interferir no seu uso final. Por outro lado, tem-se o adesivo ureia-formaldeído, um polímero muito usado na indústria de painéis de madeira reconstituída e de madeira compensada, e que apesar de suas vantagens, possui baixa resistência à umidade, emissão de formaldeído e menor resistência mecânica quando comparado a outros adesivos sintéticos. Os problemas da ureia-formaldeído podem ser minimizados ou solucionados com a adição de nanocristais ou microcristais de celulose como aditivo. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi otimizar as condições de hidrólise ácida para obter nanocristais e microcristais de celulose, utilizando a polpa kraft branqueada de eucalipto como matéria prima e, além disso, avaliar o efeito da aplicação de nanocristais e microcristais como aditivo em adesivo à base de ureia-formaldeído. O trabalho foi dividido em três capítulos, a saber: capítulo 1 – Obtenção e caracterização de cristais de celulose: revisão de literatura; capítulo 2 – Obtenção de nanocristais e microcristais de celulose a partir da polpa kraft de eucalipto; capítulo 3 – Efeito da adição de cristais de celulose em adesivo de ureia-formaldeído. No capítulo 2 foram avaliadas as variáveis tempo e temperatura na hidrólise ácida em diferentes polpas kraft de eucalipto branqueadas, na produção e nas características dos nanocristais de celulose (CNC) e microcristais de celulose (CMC). Foi observado que as variáveis, tempo e temperatura, influenciaram no rendimento e nas características dos CNC's e

dos CMC's obtidos das três diferentes polpas hidrolisadas. As melhores condições de hidrólise para cada polpa foram: polpa 1 (55 °C, 120 minutos de hidrólise), polpa 2 (50 °C, e 120 minutos de hidrólise) e polpa 3 (50 °C e 120 minutos de hidrólise). A hidrólise da polpa de fibras desagregadas (polpa 1) foi dificultada pela integridade das fibras. A desintegração das fibras facilitou a hidrólise da polpa 2 e aumentou o rendimento de nanocristais. E a polpa proveniente da madeira de reação (polpa 3) foi facilmente hidrolisada e convertida em nanocristais comparada as demais polpas. Os nanocristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de agulhas, diâmetro médio de 6; 4; e 3 nm, respectivamente, e comprimento médio de 154; 130; e 304 nm, respectivamente. O índice de cristalinidade foi de 74,6; 74,5; e 78,2%, para os CNC's das polpas 1, 2 e 3, respectivamente. Os microcristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de bastonete, diâmetro médio de 2,4; 1,4; e 1,1 µm, respectivamente, e comprimento médio de 37; 22; e 15 µm, respectivamente. O índice de cristalinidade de 73,1; 74,5; e 77,1% para os CMC's das polpas 1, 2 e 3, respectivamente. O polimorfismo da celulose das três polpas, assim como dos respectivos nanocristais e microcristais derivados foi da celulose tipo I. No capítulo 3 foi avaliado o efeito da adição de nanocristais e microcristais de celulose nas propriedades do adesivo à base de ureia formaldeído (UF), e na resistência ao cisalhamento da linha de cola em juntas coladas de madeira de eucalipto. Foi observado que a adição de nanocristais no adesivo UF interferiu no teor de sólidos, pH, tempo de gelatinização, viscosidade, e no tempo de trabalho. Verificou-se que a adição de nanocristais aumentou a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido das juntas coladas até proporção de adição de 3% com base no teor de sólidos do adesivo. Acima desse percentual, houve uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento a seco e a úmido, e verificou-se que todas as proporções de adições contribuíram para um aumento da resistência quando comparado com a testemunha. A adição de microcristais pouco influenciou no teor de sólidos, no pH, no tempo de gelatinização, a exceção do tempo de trabalho. Porém a adição limite de 0,75% de microcristais obtidos em laboratório (CMC) e carboximetil celulose (CMeC), afetaram na viscosidade. Ainda, a adição de CMC e CMeC no adesivo UF aumentou a resistência ao cisalhamento nas condições seca e úmida das juntas coladas até a adição de 0,5% com base no teor de sólidos do adesivo. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento, nas condições seca e úmida, com a adição de 0,5% até 0,75% de CMC e de CMeC, todas as proporções de adições

contribuíram para um aumento da resistência, quando comparado com o adesivo testemunha. Desta forma, conclui-se que os nanocristais e microcristais de celulose são partículas eficazes de reforço quando associado à matriz polimérica do adesivo ureia-formaldeído, possivelmente em decorrência das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da UF e CNC/CMC, melhorando a interação madeira-adesivo, adesivo-nanocristais, e adesivo-microcristais. A sua aplicação como aditivo na proporção de 3% de nanocristais e 0,5% de microcristais é recomendado, a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo UF, assim como sua resistência à umidade.

ABSTRACT

BOSCHETTI, Walter Torezani Neto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2017. **Production and characterization of cellulose nanocrystals and microcrystals and their application in urea-formaldehyde adhesives.** Adviser: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Cellulose is the most abundant organic biopolymer found in nature, and its extraction from eucalyptus wood has been the main driving force behind Brazil's forest-based bioeconomic performance. Cellulose derived products such as nanocrystals and microcrystals of cellulose (CNC and CMC), for example, have stood out because they are sustainable, lightweight, biodegradable materials with high intrinsic resistance, and a large number of applications and advantages. However, the variables involved in the production process for this nanotechnology vary according to the raw material and acid hydrolysis conditions, influencing the yield and the particle properties, and possibly interfering in their use. On the other hand, despite its advantages, urea formaldehyde, a polymer widely used as glue in the reconstituted wood panel and plywood industries, has low resistance to humidity, emits formaldehyde and has lower mechanical resistance when compared to other synthetic adhesives. The problems of urea formaldehyde can be minimized or resolved by adding cellulose nanocrystals or microcrystals. Therefore, the objective of this research was to optimize acid hydrolysis conditions to obtain cellulose nanocrystals and microcrystals using bleached kraft pulp of eucalypt as a raw material and also, to evaluate the effect of applying nanocrystals and microcrystals as an additive in urea formaldehyde based adhesives. The research is divided into the following three chapters: Chapter 1 - Obtainment and characterization of cellulose crystals: literature review. Chapter 2 - Influence of eucalypt kraft pulp on the production of cellulose nanocrystals and microcrystals. Chapter 3 - Effect of adding cellulose crystals to urea formaldehyde adhesive. In chapter 2, the time and temperature variables in acid hydrolysis in different bleached eucalypt kraft pulps, in the production and characteristics of cellulose nanocrystals (CNC) and microcrystalline cellulose (CMC) were evaluated. It was observed that the variables, time and temperature, influenced the yield and characteristics of the CNC's and the CMC's obtained from the three different hydrolysed pulps. The best hydrolysis conditions for each pulp were: pulp 1

(55 °C, 120 minutes of hydrolysis), pulp 2 (50 °C, and 120 minutes of hydrolysis) and pulp 3 (50 °C and 120 minutes hydrolysis). The hydrolysis of pulp of disintegrated fibers (pulp 1) was hampered by the fiber integrity. Disintegration of the fibers facilitated the hydrolysis of pulp 2 and increased the nanocrystal yield. Additionally, the pulp from the reaction wood (pulp 3) was easily hydrolyzed and converted into nanocrystals when compared to other pulps. The nanocrystals of pulps 1, 2 and 3 were needle-shaped, mean diameter of 6; 4; and 3 nm, respectively, and mean length of 154; 130; and 304 nm, respectively. The crystallinity index was 74.6; 74.5; and 78.2% for the CNCs of pulps 1, 2 and 3, respectively. Microcrystals of pulps 1, 2 and 3 were rod-shaped, mean diameter 2.4; 1.4; and 1.1 μm, respectively, and mean length of 37; 22; and 15 μm, respectively. The crystallinity index was 73.1; 74.5; and 77.1% for the CMCs of pulps 1, 2 and 3, respectively. The cellulose polymorphism of the three pulps, as well as the respective nanocrystals and microcrystals derived therefrom, was of type I cellulose. The effect of the addition of cellulose nanocrystals and microcrystals on the properties of urea formaldehyde (UF) and the shear strength of the glue line in bonded joints of eucalyptus wood was observed. It was found that the addition of nanocrystals in the UF adhesive interfered in solids content, pH, gelatinization time, viscosity, and working time. We verified that the addition of nanocrystals increased the dry and wet shear strength of the bonded joints to a 3% addition rate based on the solids content of the adhesive. Above this percentage, there was a gradual reduction in dry and wet shear strength, and it was observed that all proportions of addition contributed to an increase in strength when compared to the control. The addition of microcrystals had little influence on solids content, pH, gelatinization time, with the exception of working time. However, the limit addition of 0.75% of laboratory microcrystals (CMC) and carboxymethylcellulose (CMcC), affected viscosity. Furthermore, the addition of CMC and CMcC in the UF adhesive increased the shear strength under dry and wet conditions of the bonded joints up to the addition of 0.5% based on the solids content of the adhesive. Although there was a gradual reduction of shear strength in dry and wet conditions with the addition of 0.5% to 0.75% of CMC and CMcC, all proportions of addition contributed to an increase in strength when compared with the control adhesive. Thus, it was concluded that cellulose nanocrystals and microcrystals are effective at reinforcing particles when associated with the polymer matrix of the urea-formaldehyde adhesive, possibly due to the hydrogen bonds

between the hydroxyls of UF and CNC/CMC, improving wood-adhesive interaction, adhesive-nanocrystals and adhesive-microcrystals. Its use as an additive at a proportion of 3% nanocrystals and 0.5% microcrystals is recommended in order to improve the shear strength of the UF adhesive as well as its resistance to moisture.

INTRODUÇÃO GERAL

A celulose é o biopolímero orgânico mais abundante encontrado na natureza, uma matéria-prima quase inesgotável, e uma das principais fontes de materiais sustentáveis em escala industrial.

Com base nesta matéria prima, a indústria de celulose é a principal incentivadora para o desempenho bioeconômico de base florestal no Brasil, sendo este setor de grande importância para a economia, principalmente quanto a liderança no ranking internacional de produção de polpa kraft branqueada de eucalipto, produzindo milhões de toneladas/mês (IBÁ, 2017).

No contexto nacional das indústrias de celulose, além de pesquisas voltadas ao melhoramento da matéria prima, processo e produto, tem-se focado em pesquisas dentro do conceito de biorrefinaria, a qual se baseia na conversão de toda a matéria lignocelulósica em melhores formas de aproveitamento e utilização da lignina, das hemiceluloses e extrativos, com baixo desperdício e mínimas emissões. Há ainda, estudos com objetivo de viabilizar parte da celulose da indústria para a produção de materiais mais valiosos, como a polpa celulósica para dissolução e a nanocelulose. Com essas possibilidades, acredita-se no grande potencial das indústrias de celulose em aderir este conceito, especialmente quando se trata da abundância de matéria-prima para obtenção de nanocelulose.

Nas últimas décadas, a nanocelulose tem ganhado destaque na aplicação de produtos, por se tratar de materiais sustentáveis, leves, com alta resistência intrínseca, e com grande quantidade de aplicações e vantagens. Há quatro tipos de nanocelulose, a celulose nanocristalina (CNC) e a celulose microcristalina (CMC) obtidas pelo processo químico, a celulose nanofibrilada (CNF) e a celulose

microfibrilada (CMF) obtidas principalmente pelo processo mecânico ou, por um pré-tratamento químico seguido pelo processo mecânico. Esses diferentes tipos de nanocelulose possuem características morfológicas, físicas e químicas diferentes (KHALIL et al., 2014; BRINCHI et al., 2013; KLEMM et al., 2011; MOON et al., 2011; HABIBI et al., 2010), que influenciam na sua aplicação.

Dentre os tipos de nanocelulose, os nanocristais e microcristais se destacam pelo alto grau de cristalinidade e rigidez (MOON et al., 2011). Os nanocristais de celulose, quando isolados, têm excelentes propriedades comparados com a celulose *in natura*, tais como elevada rigidez (TANPICHAHAI et al., 2012), elevado módulo de elasticidade (SHINODA et al., 2012), e baixo coeficiente de expansão térmica (NOGI et al., 2009). Assim, os nanocristais têm sido avaliados como material de reforço em matrizes poliméricas, em decorrência do seu potencial de melhorar as propriedades mecânicas e dentre outras, aumentando o desempenho de diferentes polímeros (SIMONSEN; HABIBI, 2009). Os microcristais de celulose são muito usados na indústria farmacêutica para formulações orais, incluindo comprimidos e cápsulas; e na indústria alimentícia são usados como emulsificante, agente estabilizante e espessante em diversos produtos lácteos, e além disso, na área de materiais, acredita-se no seu potencial de uso como agente de reforço em compósitos devido à sua biodegradabilidade, excelentes propriedades mecânicas e alta área superficial para ligações com polímeros e resinas (FERREIRA et al., 2017).

Por outro lado, a indústria de adesivos de madeira tem seu emprego baseado em um aglutinante somado a um endurecedor, geralmente formaldeído. Os adesivos a base de ureia são muito usados em chapas de madeira reconstituída e painéis de madeira laminada, decorrente das muitas vantagens que proporcionam, mas principalmente em questão da sua relação custo/benefício. Todavia, há alguns pontos

em que o adesivo pode ser melhorado, como por exemplo, a baixa resistência à umidade. E nesse sentido, a adição de aditivos pode ser uma alternativa para minimizar esses problemas da ureia-formaldeído, e aumentar a sua competitividade do setor de painéis.

Atualmente, há indicativos de que pequenas proporções de nanocelulose podem aumentar a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido do adesivo ureia-formaldeído (DAMÁSIO et al., 2017). Assim, o uso de cristais de celulose como aditivos torna-se uma alternativa promissora, pois as hidroxilas das superfícies dos cristais podem formar ligações com as hidroxilas livres da ureia-formaldeído, e desta forma, podem proporcionar maior interação entre adesivo/madeira, adesivo/cristais e cristais/madeira, além de aumentar as propriedades de resistência mecânica do adesivo, tanto a seco como a úmido, melhorando o desempenho do adesivo ureia-formaldeído.

Desse modo, o objetivo desse trabalho foi obter nanocristais e microcristais utilizando a polpa kraft branqueada de eucalipto como matéria prima e, além disso, avaliar o efeito da aplicação de nanocristais e microcristais como aditivo em adesivo à base de ureia-formaldeído.

Com isso, este estudo foi estruturado em três capítulos, conforme apresentado a seguir:

- Capítulo 1: Obtenção de nanocristais e caracterização - revisão de literatura.
- Capítulo 2: Obtenção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose a partir da polpa kraft de eucalipto.
- Capítulo 3: Efeito da adição de nanocristais e microcristais de celulose em adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymer**, v. 94, p. 154–169, 2013.

DAMÁSIO, R. A. P; CARVALHO, A. G; GOMES, F. B. G; CARNEIRO, A. C. O; FERREIRA, J. C; COLODETTE, J. L. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. **Scientia Forestalis**, v.5, n.113. 2017.

FERREIRA, B. C. S; GIL, L. F; GURGEL, L. V. A; FREITAS, R. P. Obtenção de um novo derivado carboxilado de celulose microcristalina: uma síntese fácil e sem solvente. **Revista Virtual de Química**. v.9, n.1. 2017.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479–3500, 2010.

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Estatística da indústria brasileira de árvores**. 34ª edição do Cenários Ibá. Disponível em: < [http://iba.org/images /shared/Cenarios/Cenarios_Mar_2017.pdf](http://iba.org/images/shared/Cenarios/Cenarios_Mar_2017.pdf) >. Acesso em: 17 de jul de 2017.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649– 665, 2014.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v. 50, p. 5438–5466, 2011.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Review**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

NOGI, M., IWAMOTO, S., NAKAGAITO H, A. N., YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. **Advanced materials**, v.21, n.16, p:1595-1598, 2009.

SIMONSEN, J; HABIBI, Y. Cellulose Nanocrystals in Polymer Matrices. In: LUCIA, L. A; ROJAS, O. The Nanoscience and Technology of Renewable Biomaterials. p.273-292. 2009.

SHINODA R; SAITO T; OKITA Y; ISOGAI A. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. **Biomacromolecules**, v.13, p:842-849, 2012.

TANPICHAI, S; QUERO, F; NOGI, M; YANO, H; YOUNG, R. J; LINDSTROM, T; SAMPSON, W.W; EICHHORN. S. J. Effective young's modulus of bacterial and microfibrillated cellulose fibrils in fibrous networks, **Biomacromolecules**, v.13, n.5, p.1340-1349, 2012.

**CAPÍTULO I - CELULOSE: OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS E
CARACTERIZAÇÃO - REVISÃO DE LITERATURA**

1. A celulose

A celulose é um dos principais compostos presente na parede celular das plantas. É o polímero orgânico mais abundante do planeta, considerado por muitos autores, uma fonte de matéria-prima quase que inesgotável, além de considerar o aumento da sua demanda por produtos renováveis (KLEMM et al., 2005; HUBER et al., 2012; LENGOWSKI et al., 2013; SATYANARAYANA et al., 2017). A estrutura da celulose é uma das mais simples e pode ser descrita nos níveis molecular (i), supramolecular (ii) e morfológico (iii).

A nível molecular, a celulose é um polímero linear composto de unidades de β -D-anidroglicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), tomando o dímero celobiose como a unidade básica (Figura 1) (KLEMM et al., 1998; FESTUCCI-BUSELLI et al. 2007).

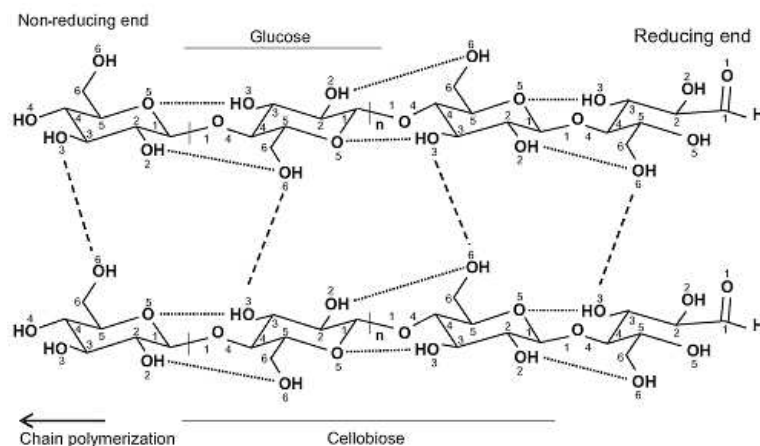


Figura 1. Estrutura molecular da celulose e da unidade monomérica celobiose, e ligações de hidrogênio intermolecular (linhas tracejada) e intramolecular (linhas pontilhadas) (FESTUCCI-BUSELLI et al., 2007).

Cada unidade de β -D-glicopiranosose possui grupos hidroxilas nos carbonos das posições C2, C3, C4 e C6. Os grupos hidroxilas equatoriais da cadeia de celulose exibem diferentes comportamentos. O grupo hidroxila do C1, dito anomérico, é

reductor, enquanto o grupo hidroxila no C4 é não reductor (Figura 1) (Klemm et al., 1998).

As hidroxilas encontram-se envolvidas em interações do tipo intramolecular e intermoleculares (KLEMM et al., 1998). As ligações intramoleculares ocorrem especialmente grupos OH com átomos de oxigênio de duas unidades de glicose em uma mesma unidade de celobiose. Estes tipos de ligações podem ocorrer: entre a hidroxila do carbono 3 (C3-OH) e o átomo de oxigênio do carbono 5 (C5-O); e entre a hidroxila do carbono 2 (C2-OH) e o oxigênio do carbono 6 (C6-O), conforme a Figura 1. Estas ligações são, em parte, responsáveis pela forte e rígida natureza da molécula de celulose na estrutura das fibras vegetais (MESHITSUKA; ISOGAI, 1996).

As ligações intermoleculares ocorrem entre as moléculas de glicose adjacentes, nas hidroxilas do carbono 6 (C6-OH) e o oxigênio do carbono 3 (C3-O), (Figura 1 e Figura 2a), cuja distância é na ordem de angstroms (Å) (LAI, 1996). Ao longo da cadeia de celulose, estas ligações fazem com que as moléculas se alinhem em 36 unidades na secção transversal, formando uma micela ou fibrila elementar. A organização das fibrilas elementares forma as microfibrilas, que medem aproximadamente de 3,5 a 4 nanômetros (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009; GUERRIERO et al., 2010). E a união das microfibrilas formam as macrofibrilas, que medem cerca de 10 a 25 nanômetros de diâmetro (Figura 2b), e se ordenam para formar a parede celular (FENGEL; WEGENER, 1991; RAVEN et al., 2007).

Em nível supramolecular, as cadeias de celulose possuem uma forte tendência de agregar-se em estruturas altamente ordenadas, devido a sua constituição química e sua conformação espacial (KLEMM et al., 1998). No entanto, ZUGENMAIER (2008) ressalta que a organização das macromoléculas em uma fibra de celulose não

é uniforme em toda a sua estrutura. Assim, existem regiões de baixa ordem de organização, denominadas como regiões amorfas, e também há regiões altamente organizadas, denominadas como regiões cristalinas (Figura 3).

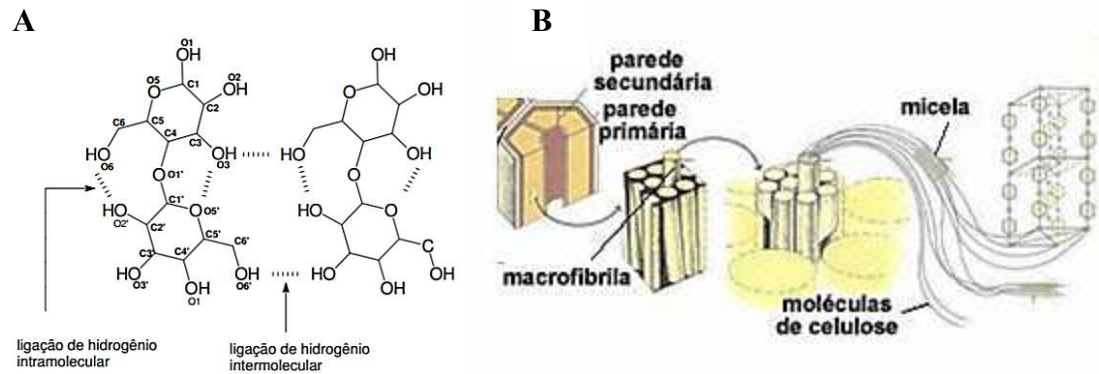


Figura 2. A) Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes na celulose (HON; SHIRAISHI, 2001). B) Organização da celulose na parede celular (RAVEN et al., 2007).

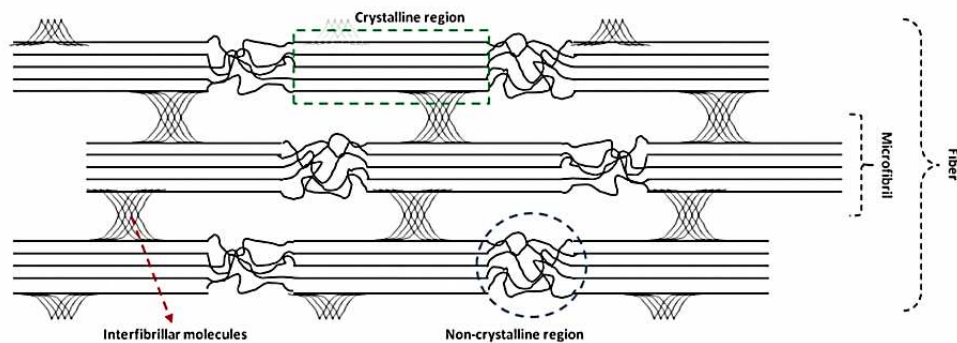


Figura 3. Regiões amorfas e cristalinas da celulose. (Adaptado de BÖRJESSON; WESTMAN., 2015).

Ainda em nível supramolecular, o comprimento das moléculas de celulose pode ser definido pela média do seu grau de polimerização, que pode ser determinado por meio de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), ou de forma indireta, que correlaciona grau de polimerização (DP) com a viscosidade intrínseca $|\eta|$, por meio da relação proposta por Immergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62, 1962), onde $DP^{0.905} = 0.75 \cdot |\eta|$.

Os valores de grau de polimerização de amostras de celulose são amplamente diferentes e dependentes da origem e do pré-tratamento do material (FENGEL; WEGENER, 1984; NEHLS et al., 1994; ROWELL, 2012). De certa forma, fatores como o processo de cozimento e etapas de branqueamento tendem a degradar a celulose e diminuir o seu grau de polimerização. Alguns exemplos do grau de polimerização da celulose são citados na tabela 1.

Tabela 1. Grau de polimerização da celulose em materiais fibrosos (ROWELL, 2012).

Material	Grau de Polimerização (DP)
Celulose Nativa (Celulose I)	3500...12000
Linter de Algodão Purificado	1000...3000
Polpas de Madeiras Comerciais	600...1500
Celulose Regenerada (Celulose II)	200...600

2. Hemiceluloses e ligninas

Na extração de celulose nanocristalina e microcristalina, o ideal é remover as hemiceluloses e as ligninas antes do processo de hidrólise ácida. As hemiceluloses encontram-se intercaladas com as microfibrilas de celulose. Do ponto de vista químico, as hemiceluloses são polissacarídeos constituídos de açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (CARVALHO et al., 2009). Podem ser lineares ou ramificadas, são amorfas e possui baixo peso molecular comparada à celulose, o que facilita a absorção de água e contribui para flexibilidade das fibras (ROWELL, 2012). Além disso, as hemiceluloses são facilmente solubilizadas em ácido (UM; BAE, 2011).

Durante a hidrólise, a degradação das hemiceluloses em ácido concentrado dão origem a compostos cromóforos, conferindo coloração mais escura à polpa

hidrolisada, por meio da conversão de pentoses em furfural, e a conversão de hexoses em hidroximetilfurfural (BARBOSA et al., 2014).

As ligninas são incorporadas às fibras durante o último estágio de desenvolvimento das células, interpenetrando as microfibrilas e enrijecendo a parede celular (ROWELL, 2012). Quimicamente, são moléculas constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano, amorfas, com uma pequena fração solúvel em ácido e a maior parte insolúvel (GOMIDE; DEMUNER, 1986), o que dificulta à acessibilidade do ácido concentrado as cadeias de celulose durante o processo de hidrólise ácida e, por isso, devem ser removidas antes da extração dos nanocristais ou microcristais de celulose.

3. Estrutura morfológica da parede celular e porosidade

A estrutura morfológica da parede celular pode ser entendida como uma arquitetura bem organizada das microfibrilas de celulose em combinação com hemiceluloses e ligninas (KLEMM et al., 2005). Essa morfologia da parede da célula é caracterizada por diferentes camadas em textura microfibrilar, como é mostrado esquematicamente na Figura 4.

A camada mais externa, chamada parede primária (P), incide em um entrelaçamento de microfibrilas, sem arranjo definido, que é formada durante a telófase na divisão celular. A parede secundária consiste de três camadas S1, S2 e S3, sendo a camada S1 vizinha da parede primária, S2 a mais espessa da parede celular e, a mais importante quando se trata de produtos celulósicos, e a S3 localizada no interior da parede formando o lume (Figura 4) (FESTUCCI-BUSELLI et al., 2009).

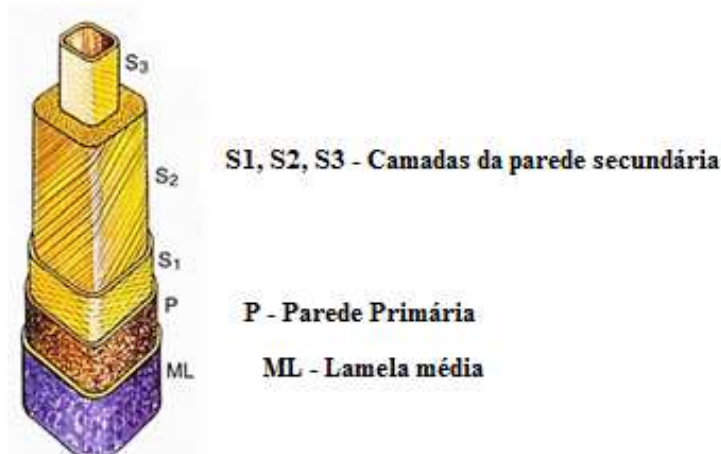


Figura 4. Estrutura da parede celular em camadas e arranjo das microfibrilas. (Adaptado de GARDINER et al., 2014).

A madeira é um material poroso, e esses poros são classificados em duas categorias: os macroporos, fechados pela parede celular, variando de 0,1 mm a centenas de micrometros (lumes celulares e espaços vazios), e os microporos, que são mensurados em 0,1 – 1 nm na estrutura da própria parede celular por adsorção de CO₂ ou N₂ (NAKATANI et al., 2008; KOJIRO et al., 2010).

Alguns autores ressaltam que a formação dos microporos na parede celular está relacionada com a estrutura da lignina (KOJIRO et al., 2010). Todavia, ainda não é uma teoria bem consolidada, pois na camada gelatinosa da parede celular de fibras da madeira de tração, há um teor baixo de lignina (NORBERG, MEIER 1966), e estudos tem demonstrado que a microporosidade da camada gelatinosa é maior que na parede celular das fibras de madeira normal (CHANG et al., 2009; JUNG et al., 2012), podendo ser 30 vezes mais porosa (CLAIR et al., 2008).

Ainda, quando a lignina e a hemiceluloses são removidas da parede celular no processo de cozimento e nas etapas de branqueamento, permanecem lacunas na parede celular (Figura 5), que também são denominados por alguns autores como microporos, (STONE; SCALLAN, 1965; MALONEY; PAULAPURO, 1999). A

microporosidade da parede celular pode ser um fator importante, porém ainda não discutido, para o mecanismo de impregnação do ácido nas fibras, durante a hidrólise, no processo de extração dos nanocristais.

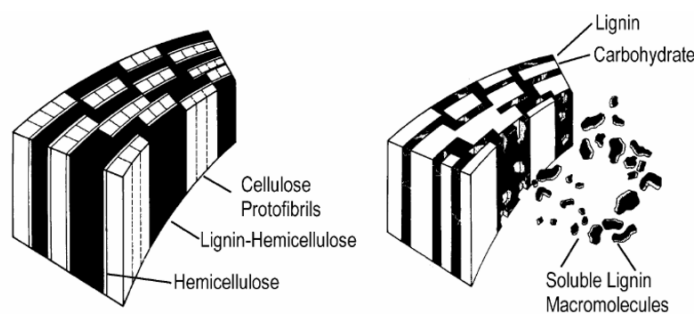


Figura 5. Microporosidade formada na parede celular durante a polpação kraft. (Adaptado de FAVIS; GORING., 1984).

4. Extração das microfibrilas de celulose da madeira

As microfibrilas de celulose são os menores componentes cristalinos da árvore, com uma largura de 3,5 - 4 nm, e comprimentos na faixa micrométrica (WICKHOLM et al. 1998; FERNANDES et al. 2011; ISOGAI et al. 2011). Na madeira, a celulose na forma de microfibrilas, corresponde aproximadamente 50% da massa, o restante corresponde às hemiceluloses, lignina e extrativos (MAGATON et al., 2006, CHEN et al., 2011; HALLAC; RAGAUSKAS, 2011).

As microfibrilas não são facilmente liberadas da parede celular das fibras da madeira, e podem ser extraídas por processo mecânico, químico, ou com um pré tratamento químico seguido de um processo mecânico. Quando usado métodos mecânicos, uma grande quantidade de energia é consumida para separar as microfibrilas umas das outras, e obter uma rede de nanofibrilas, denominada de celulose nanofibrilada (CNF) ou de celulose microfibrilada (CMF), dependendo do tamanho das partículas (TURBAK et al., 1983; KLEMM et al., 2011).

Os métodos mecânicos mais comuns para separar uma microfibrila de outra são por desintegração por meio de um microfluidificador, ou por vórtices de alta energia criada por ultra-sons (KLEMM et al., 2011; KHALIL et al., 2014.). Além disso, pode-se usar também a combinação de métodos mecânicos com um pré-tratamento adequado, e desta forma, reduzir o consumo de energia e, aumentar o rendimento da extração de celulose nanofibrilada ou microfibrilada (KLEMM et al., 2011).

Dentre os pré-tratamentos, cita-se o enzimático e o químico para facilitar o processo de extração da microfibrila. No pré-tratamento enzimático, a endoglucanase é a enzima mais comumente utilizada, pois ela ocasiona o inchamento das fibras, facilitando a sua desintegração (HENRIKSSON et al., 2007). O pré-tratamento químico é geralmente utilizado para introduzir cargas superficiais sobre as microfibrilas, as quais ocasionam o inchaço da fibra, que normalmente é feito em meio alcalino (LAINE; STENIUS, 1997; FALL et al., 2011; KLEMM et al., 2011).

Outro método para desintegrar as microfibrilas de celulose é o processo químico, que normalmente se utiliza a hidrólise em meio ácido. Neste método, por meio de ácido concentrado, consegue-se extrair as microfibrilas de celulose com alto grau de cristalinidade, em escala nanocristalina (CNC) e microcristalina (CMC), dependendo das condições de reação. Esta abordagem foi desenvolvida na década de 1940 e 1950 (NICKERSON; HABRLE 1947; RÅNBY 1949; BATTISTA, 1950; MUKHERJEE; WOODS, 1953;) e continua a ser a forma de obtenção atual (MORAN et al. 2008; CHEN et al., 2009).

5. Obtenção de nanocristais de celulose

Uma nanopartícula é caracterizada quando pelo menos uma das suas dimensões lineares é inferior a 100 nm. (KALIA et al., 2011; DUFRESNE; BELGACEM, 2013; BÖRJESSON; WESTMAN, 2015). O prefixo "nano" denota uma escala de comprimento muito pequena, ou seja, na vizinhança de 10^{-6} milímetros, e tem origem da palavra grega 'nanos', que significa anão. Estes materiais minúsculos têm propriedades únicas que ficam entre as moléculas e sólidos cristalinos (GUO; TAN, 2009), e se pelo menos uma dimensão da partícula mudar de tamanho, o material pode mudar suas propriedades, de acordo com os efeitos quânticos de tamanho (BOYSEN et al. 2011).

Os nanocristais de celulose são obtidos por hidrólise ácida ou por hidrólise enzimática. Quando extraídos por hidrólise ácida, no estágio inicial, o ácido difunde nas partes amorfas da fibra, ou seja, nas hemiceluloses presente entre as microfibrilas, e hidrolisa-as por meio das quebra das ligações glicosídicas. Depois, o ácido age nas regiões amorfas da cadeia de celulose, na qual as ligações glicosídicas são mais acessíveis, convertendo a fibra em frações de escala nanométrica e micrométrica. Quanto mais difícil for para o ácido hidrolisar as ligações glicosídicas, mais lenta será a reação (DONG et al., 1998; BECK-CANDANEDO et al., 2005). Após a hidrólise ácida, as nanopartículas e micropartículas tende a ter grande incidência de regiões cristalinas.

Os nanocristais de celulose têm geralmente diâmetro de 2 - 30 nm e centenas de nanômetros de comprimento, podendo chegar até em escala de micrometros. Além disso, devido à forte interação por ligações de hidrogênio, as nanopartículas podem se unir, e construir agregados cristalinos muito maiores, em escala de micrômetros, conhecida como celulose microcristalina (DONG et al., 1998).

As nanopartículas e micropartículas têm excelentes propriedades considerando a baixa densidade da celulose, tais como a elevada rigidez (TANPICHAJ et al., 2012), elevado módulo de elasticidade (SHINODA et al., 2012), e baixo coeficiente de expansão térmica (NOGI et al., 2009).

A hidrólise ácida normalmente é feita com ácido sulfúrico ou clorídrico. A hidrólise dos grupos terminais redutores e da superfície das partículas faz com que essas sejam ionizadas. Desta forma, o tipo de ácido influencia nas propriedades de suspensão das nanopartículas. Quando a hidrólise é feita com ácido clorídrico, as nanopartículas apresentam baixa carga de superfície (ARAKI et al., 1999). Por outro lado, hidrólise feita com de ácido sulfúrico, fornece uma suspensão aquosa com maior estabilidade, em decorrência da esterificação dos grupos hidroxílicos em grupos sulfatos (RÅNBY, 1949).

Estudos evidenciam que a utilização de uma solução de ácido sulfúrico na concentração de 64% em massa, promove a ligação de 0,5 - 2% de grupos sulfatos à superfície do nanocristal (LIU et al., 2014). Vale ressaltar que em decorrência desses grupos sulfatos ionizados, as nanopartículas formam uma dispersão coloidal estável quando diluído em água (MARCHESSAULT et al., 1959; 1961; DONG et al., 1996; DUFRESNE, 2006).

Além do tipo de ácido, outras condições de reação como a sua concentração, tempo e temperatura de reação influenciam no rendimento e nas propriedades das partículas obtidas.

A temperatura e o tempo de reação correlacionam-se entre si, uma vez que temperaturas de reação elevadas encurtam o tempo de reação (DONG et al., 1998). Todavia, tempo de reação prolongado pode hidrolisar os nanocristais de celulose completamente, e reduzir gradativamente o rendimento das nanopartículas, devido à

excessiva perda de massa. Por outro lado, tempo de reação curto, ocasiona na formação de poucos nanocristais, com dimensões maiores e maior grau de polimerização (BECK-CANDANEDO et al., 2005).

Em relação à perda de massa, condições drásticas de hidrólise ocasionam além da degradação química das hemiceluloses e das regiões amorfas da celulose, na degradação das regiões cristalinas da celulose, e sua conversão em monômeros de glicose. Desta forma, algumas condições para a polpa branqueada de eucalipto foram testadas por WANG et al. (2012), no intuito de otimizar o processo. Os maiores rendimentos encontrado por estes autores foram usando o ácido sulfúrico a 62% m/m e temperatura de 50 °C. Nestas condições, 70 minutos foram suficientes para obter um rendimento próximo de 60% de nanocristais. Além disso, cabe destacar que condições de tempo de reação, tipo e concentração do ácido são variáveis que devem ser adequadas de acordo com a matéria prima que se deseja extrair os nanocristais (BECK-CANDANEDO et al., 2005).

A morfologia dos nanocristais também tem forte influência da matéria prima e das condições de hidrólise realizadas. Já foram relatadas diversas fontes de celulose para extração de nanocristais, algumas delas são descritas na Tabela 2, junto com suas respectivas dimensões de comprimento e diâmetro.

No final processo de extração dos nanocristais, após a hidrólise, são feitas etapas de purificação, diálise, e separação das partículas por meio de centrifugação em alta rotação. Na centrifugação, as partículas em escala nanométrica (CNC) ficam em uma suspensão aquosa, e as partículas maiores parcialmente hidrolisadas, normalmente em escala de micrômetros, denominadas de microcristais (CMC) são precipitadas (DONG et al., 1996; DONG et al., 1998; CRANSTON; GRAY, 2006; WANG et al., 2012; BÖRJESSON; WESTMAN, 2015).

Tabela 2. Nanocristais obtidos a partir de diferentes fontes de celulose, e respectivas dimensões.

Fonte de celulose	Comprimento	Diâmetro	Referência
Madeira	100 – 300 nm	3 – 5 nm	Beck-Candanedo et al. (2005); Araki et al (1998)
Algodão	100 – 400 nm	7 – 15 nm	Dong et al (1998), Beck- Candanedo et al. (2005); Dong et al (1996), Dufresne (2006)
Alga	100 nm - μm	10 – 20 nm	Beck-Candanedo et al. (2005);, Stromme, Mihranyan (2002), Imai et al. (1998)
Bactéria	100 nm - μm	5 – 10 nm	Beck-Candanedo et al. (2005); Roman e Winter (2004)
Polpa de beterraba	210 nm	5 nm	Dufresne (2006)
Bagaço de cana	150 – 300 nm	6 – 20 nm	Silva (2016)
Fibra do caule da bananeira	500 – 1000 nm	5 nm	Zuluaga et. al (2007)
Sisal	100 – 500 nm	3 – 5 nm	Rodriguez et al., (2006); Siqueira et al. (2008)
Polpa de eucalipto	120 - 150 nm	6 nm	Mesquita et al. (2010)
Polpa de acácia	100 - 250	5 – 15 nm	Pu et al. (2007)

Outro parâmetro para avaliar a características dos nanocristais é o seu grau de cristalinidade. O índice de cristalinidade é um parâmetro qualitativo que indica o percentual de regiões cristalinas e amorfas. Em relação às condições de hidrólise, Chen et al. (2015) citam uma tendência do aumento do grau cristalino dos nanocristais com o aumento do tempo de hidrólise e a concentração do ácido, podendo chegar em até 98% em nanopartículas.

O grau de cristalinidade da celulose varia amplamente de espécie para espécie (BATTISTA et al., 1955; MARCHESSAULT et al., 1961), e influencia diretamente nas propriedades das nano ou micropartículas obtidas, assim como o seu

tipo de celulose (BECK-CANDANEDO et al., 2005; PENG et al., 2013).

Os tipos de celulose e o grau de cristalinidade podem ser identificados e mensurados por técnicas de difração de raios-X, por ressonância magnética nuclear, ou por espectroscopia Ramam (SEGAL et al. 1959; TOMAZ et al., 1994; LIU; HU, 2008; PARK et al., 2010). O método proposto por SEGAL et al. (1959) em determinar a cristalinidade da celulose por meio de difração de raios X, consiste em analisar a intensidade dos picos cristalino (I_{002}) e do halo amorfo (I_{AM}) (Figura 6a).

A estrutura das cadeias de celulose exibe várias formas polimórficas, comumente conhecidas como celulose tipo I, II, III e IV, que diferem no arranjo das celas unitárias e, mudam no ângulo de difração e a intensidade dos planos cristalinos, conforme a Figura 6b (KLEMM et al., 1998, HU, 2008; ZUGENMAIER, 2008). Essas modificações influenciam no grau de cristalinidade da celulose, a tem razão proporcional com a rigidez e o módulo de elasticidade das partículas.

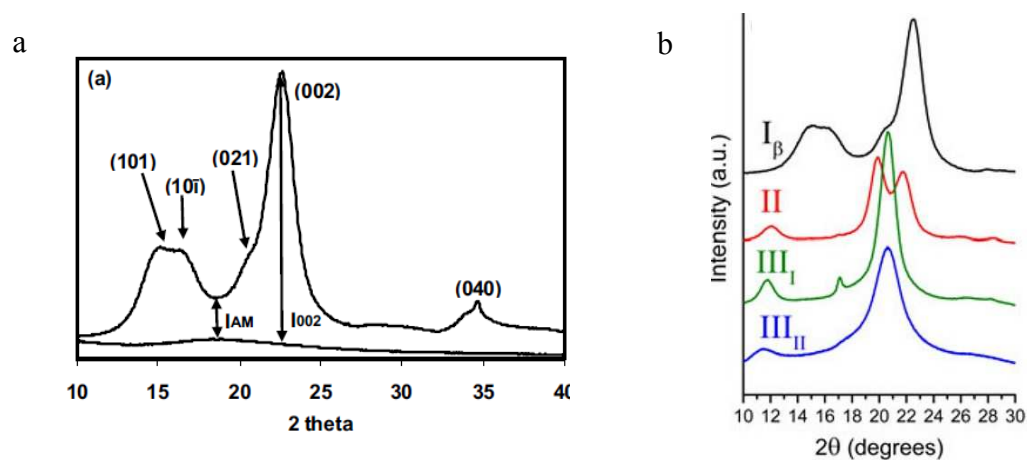


Figura 6. Difratoograma de raios x (a), e polimorfismo de celulose (b). (Adaptado de LEE et al., 2013).

A celulose tipo I é a mais abundante encontrada na natureza, denominada como celulose nativa. A celulose tipo II pode ser preparada por mercerização (tratamento alcalino), ou regeneração (solubilização seguida de recristalização) a partir da celulose tipo I. É muito comum no tratamento da polpa com soda, antes da hidrólise ácida, com o intuito de inchar as fibras celulósicas para facilitar sua hidrólise, na qual surgem dois picos cristalinos, sendo um menos intenso, observados em difratogramas de raios-X, conforme a Figura 6 (NEVELL; ZERONIAN, 1985; YUE, 2007; LEE et al., 2013).

A celulose tipo III pode ser formada com tratamento reversível da celulose tipo I e II com a amônia. E a celulose tipo IV é obtida a partir do tratamento térmico da celulose tipo III (PÉREZ, MAZEAU, 2005; ZUGENMAIE, 2008).

6. Referências

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.142, p:75–82. 1998.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *J. Wood Sci.* v.45, n.3, 258-261. 1999.

BATTISTA, O. A Hydrolysis and crystallization of cellulose. *Ind Eng Chem*, v.42, n.3, p:502–507. 1950

BATTISTA, O. A.; COPPICK, S.; HOWSMON, J. A.; MOREHEAD, F. F.; SISSON, W. A. Level-off degree of polymerization. *Ind. Eng. Chem.* v.48, p:333-335. 1955.

BARBOSA, B. M., COLODETTE, J. L., LONGUE JÚNIOR, D., GOMES, F. J. B., MARTINO, D. C. Preliminary studies on furfural production from lignocellulosics. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v.34, n.3, p.178-190. 2014.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, v.6, n.2, p.1048-1054. 2005.

BÖRJESSON, M; WESTMAN, G. Crystalline Nanocellulose - Preparation, Modification, and Properties. In Poletto, M; Ornaghi, H. L. Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. 2015.

BOYSEN, E; MUIR, N. C; DUDLEY, D; PETERSON, C. Nanotechnology For Dummies, 2nd Edition. Indianapolis, John Wiley & Sons. 2011. 360p.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre estrutura, composição e biodegradação da madeira. Química. Nova, v. 32, N.8, p. 2191-2195. 2009.

CLAIR, B.; GRIL, J.; DI RENZO, F.; YAMAMOTO, H.; QUIGNARD F. Characterization of a gel in the cell wall to elucidate the paradoxical shrinkage of tension wood. Biomacromolecules, v.9, p.494–498. 2008.

CHANG, S. S., CLAIR, B., RUELLE, J., BEAUCHENE, J., DI RENZO, F., QUIGNARD, F., ZHAO, G.J., YAMAMOTO, H., AND GRIL, J. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. Journal of Experimental Botany, v.60, n.11, p.3023-3030, 2009.

CHEN, Y; LIU, C; CHANG, P. R; CAO, X; ANDERSON, D. P Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. Carbohydr Polym v.76, n.4, p:607–615. 2009.

CHEN, W., YU, H., LIU, Y., CHEN, P., ZHANG, M., HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate Polymers, v.83, n.4, p:1804-1811. 2011.

CHEN, L., WANG, Q., HIRTH, K., BAEZ, C., AGARWAL, U. P., ZHU, J. Y. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. Cellulose, v.22, n.3, p.1753-1762. 2015.

CRANSTON, E. D., GRAY, D. G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. Biomacromolecules, v.7, n.9, p:2522-2530. 2006.

DONG, X. M; KIMURA, T; REVOL, J-F, GRAY, D. G. Effects of Ionic Strength on the Isotropic/Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. Langmuir. 1996; v.12, p:2076–2082.

DONG, X. M.; REVOL, J.F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. Cellulose, v.5, n.1, p:19-32. 1998.

DUFRESNE A. Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. Nanoscience and Nanotechnology. v.6, p:322–330. 2006.

DUFRESNE, A., BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro- to nanoscale. Polímeros, v.23, n.3, p:277-286. 2013

FALL, A. B; LINDSTRÖM, S. B; SUNDMAN, O; ÖDBERG; WÅGBERG, L. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir*, v.27, n.18, p:11332-11338. 2011.

FAVIS, B. D.; GORING, D. A. I. A model for the leaching of lignin macromolecules from pulp fibres. *Journal of pulp and paper science*. v.10, n.5, p139-143, 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood and cellulosic chemistry*. New York, p.183-200, 1991.

FERNANDES, A. N., L. H. THOMAS, C. M. ALTANER, P. CALLOW, V. T. FORSYTH, D. C. APPERLEY, C. J. KENNEDY; JARVIS, M. C. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v.108, n.47, p:1195-1203. 2011.

FESTUCCI-BUSELLI, REGINALDO A., OTONI, W. C., JOSHI, Chandrashekhar P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v.19, n.1, p:1-13. 2007.

RODRIGUEZ, N. L. G, THIELEMANS, W., DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, v.13, n3, p: 261-270. 2006.

GARDINER, B; BARNETT, J; SARANPÄÄ, P; GRIL, J. *The Biology of Reaction Wood*. Springer Series in Wood Science. 2014. 281p.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel*, v.47, n.8, p.36-38, 1986.

GUO, Z; TAN, L. *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*. Londres: Artech House, 2009. 330p.

GUERRIERO, G., FUGELSTAD, J., BULONE, V. What do we really know about cellulose biosynthesis in higher plants? *Journal of Integrative Plant Biology*, v.52, n.2, p:161-175. 2010.

HALLAC, B. B; RAGAUSKAS, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* v.5, p: 215-225. 2011.

HÅKANSSON, H; AHLGREN, P. Acid hydrolysis of some industrial pulps: Effect of hydrolysis conditions and raw material. *Cellulose*, v.12, p:177-183. 2005.

HENRIKSSON, M., HENRIKSSON, G., BERGLUND, L. A., LINDSTRÖM, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, v.43, n.8, p:3434-3441. 2007.

HENRIKSSON, G; LENNHOLM, H. Cellulose and Carbohydrate Chemistry. In: Monica, E. k, Gellerstedt, G; Henriksson, G. Pulp and Paper Chemistry and Technology - Wood Chemistry and Wood Biotechnology. 2009.

HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. Wood and cellulosic chemistry. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 914. 2001.

HUBER, T; MÜSSIG, J; CURNOW, O; PANG, S; BICKERTON, S; STAIGER, M. P. A critical review of all-cellulose composites. *Journal of Materials Science*, v.47, n.3, p:1171-1186. 2012.

ISOGAI, A., SAITO, T., FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, v.3, n.1, p.71-85. 2011.

IMAI, T., BOISSET, C., SAMEJIMA, M., IGARASHI, K., SUGIYAMA, J. Unidirectional processive action of cellobiohydrolase Cel7A on Valonia cellulose microcrystals. *Fed Eur Biochem Soc Lett.* p:432:113–116. 1998.

JUNG, S., FOSTON, M., KALLURI, U. C., TUSKAN, G. A., RAGAUSKAS, A. J. 3D Chemical Image using TOF-SIMS Revealing the Biopolymer Component Spatial and Lateral Distributions in Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51, n. 48, p. 12005-12008, 2012.

KALIA, S., DUFRESNE, A., CHERIAN, B. M., KAITH, B. S., AVÉROUS, L., NJUGUNA, J., NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. *International Journal of Polymer Science*, v.2011. 35p. 2011.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. *Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods.* Weinheim: Wiley-VHC, 1998. 263.p.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.44, n.22, p: 3358-3393. 2005.

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v.50, n.24, p:5438-5466. 2011.

KHALIL, H. A., DAVOUDPOUR, Y., ISLAM, M. N., MUSTAPHA, A., SUDESH, K., DUNGANI, R., JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate Polymers*, v.99, p:649-665. 2014.

KOJIRO, K., MIKI, T., SUGIMOTO, H., NAKAJIMA, M., KANAYAMA, K. Micropores and mesopores in the cell wall of dry wood. *Journal of wood science*, v. 56, n.2, p.107-111, 2010.

LAI, Y. Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: Hon, D.N.S.; Shiraishi, N. (Ed.). Chemical modification of lignocellulosic materials. New York: M. Dekker. 1996. p.35-96.

LAINE, J. STENIUS. P. Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, v.79, n.4 p:257-266. 1997.

LEE, C. M., MITTAL, A., BARNETTE, A. L., KAFLE, K., PARK, Y. B., SHIN, H., KIM, S. H. Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: identification of exocyclic CH₂OH conformation and chain orientation. *Cellulose*, v.20, n.3, p:991-1000. 2013.

LENGOWSKI, E. C; MUNIZ, G. I. M; NISGOSKI, S; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. *Sci. For*, v.41, n.98, p.185-194, 2013.

LIU, Y; HU, H. X-ray Diffraction Study of Bamboo Fibers Treated with NaOH. *Fibers and Polymers*, v.9, n.6, 735-739. 2008.

LIU, D; WANG, S; MA, Z; TIAN, D; GU, M; LIN, F. Structure - color mechanism of iridescent cellulose nanocrystal films. *Royal Society of Chemistry Advances*. v.4, p:39322–39331. 2014.

MAGATON, A. S., OLIVEIRA, R., LOPES, O. R., MILAGRES, F. R., COLODETTE, J. L., PILO-VELOSO, D. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. *Anais... 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 2006.

MALONEY, T. C.; PAULAPURO, H. The formation of pores in the cell wall. *Journal of Pulp and Paper Science*, v.25, n.12, p.430-436. 1999.

MARCHESSAULT R, H; MOREHEAD, F. F; WALTER, N. M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*. v.184, p:632–633. 1959.

MARCHESSAULT, R. H.; MOREHEAD, F. F.; KOCH, M. J. J. Some hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *Colloid Sci*. v.16, p:327-344. 1961.

MESHITSUKA, G.; ISOGAI, A. Chemical structures of cellulose, hemicelluloses and lignin. In: Hon, D. N. S.; Shiraishi, N. (Ed.). Chemical modification of lignocellulosic materials. New York: M. Dekker, 1996. P.11-34.

MESQUITA, J. P; DONNICI, C. L; PEREIRA, F. V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan,” *Biomacromolecules*, v.11, n.2, p:473–480, 2010

MORAN, J. L; ALVAREZ, V.A, CYRAS, V. P, VAZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v.15, p:149–159. 2008.

- MUKHERJEE, S. M; WOODS, H. J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochim Biophys Acta* v.10, p:499–511. 1953.
- NAKATANI, T., ISHIMARU, Y., IIDA, I., FURUTA, Y. Micropore structure of wood: change in micropore structure accompanied by delignification. *Journal of wood science*, v.54, n.3, p.252-255, 2008.
- NEHLS, I.; WAGENKNECHT, W.; PHILIPP, B.; STSCHERBINA, D. Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high-resolution C-13-NMR spectroscopy. *Progress in Polymer Science*, v.19, n.1, p:29-78. 1994.
- NEVELL, T. P; ZERONIAN, S. *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Chichester, Ellis Horwood Ltd. 1985.
- NICKERSON, R. F; HABRLE, J.A. Cellulose intercrystalline structure. *Ind Eng Chem* v.39, p:1507–1512. 1947.
- NOGI, M., IWAMOTO, S., NAKAGAITO H, A. N., Yano, H. Optically transparent nanofiber paper. *Advanced materials*, v.21, n.16, p:1595-1598, 2009.
- NORBERG, P. H.; MEIER, H. Physical and chemical properties of gelatinous layer in tension wood fibers of aspen (*Populus tremula* L.), *Holzforschung*, v.20, n.6, p.174–178. 1996.
- PARK, S., BAKER, J. O., HIMMEL, M. E., PARILLA, P. A., JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for biofuels*, v.3, n.1, p.10. 2010.
- PENG, Y., GARDNER, D. J., HAN, Y., KIZILTAS, A., CAI, Z., TSHABALALA, M. A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*, v. 20, n.5, p:2379-2392. 2013
- PÉREZ, S. MAZEAU, K. Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses. In: Dimitriu, S., Ed., *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, Marcel Dekker, Inc., New York, 41-68. 2005.
- PU, Y., ZHANG, J., ELDER, T., DENG, Y., GATENHOLM, P., RAGAUSKAS, A. J. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites Part B: Engineering*, v.38, n.3, p:360-366. 2007.
- RAVEN, P.H.; EVERT, R.F. EICHCHORN, S.E. *Biologia vegetal*. Rio de Janeiro. Guanabara Koogan, 2007.
- RÅNBY, B. G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chem. Scand.* v.3, p:649–650. 1949.
- ROMAN M; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules*. v.5, p:1671–1677. 2004.

ROWELL, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. 2° ed. CRC Press. 703p. 2012.

SATYANARAYANA, K. G; RANGAN, A; PRASAD, V.S; MAGALHÃES, W. L. E. Preparation, characterization, and applications of nanomaterials (Celulose, lignin, and sílica) from renewable (lignocellulosic) resources. In THAKUR, V. K;

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – SCAN. Viscosity of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED). SCAN-C15:62, Estocolmo 1962.

SEGAL, L; CREELY, J. J; MARTIN, A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Textile Res, v.29, p. 786-794, 1959.

SILVA, D. J; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. O papel. v.70, n.7, p: 34 – 52. 2009.

SILVA, D. L. Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina. 187p. Tese. Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa. 2016.

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, v.10, n.2, p:425-432. 2008.

SHINODA R., SAITO T., OKITA Y., ISOGAI A. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, Biomacromolecules, 13, 842-849. 2012.

STONE, J. E.; SCALLAN, A. M. Effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. In: Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1965. p.13-25.

STROMME M; MIHRANYAN A, E. R. What to do with all these algae? Materials Letters. v.57, p:569–572. 2002.

TANPICHAI, S. F. QUERO, M. NOGI, H. YANO, R. J. YOUNG, T. LINDSTROM, W. W. SAMPSON AND S. J. Eichhorn, “Effective Young’s Modulus of Bacterial and Microfibrillated Cellulose Fibrils in Fibrous Networks,” Biomacromolecules, v.13, n.5, p. 1340-1349. 2012.

TOMAZ, R. M. A. G., BITTENCOURT, E., SABINO, N. P., KONDO, J. I. Crystallinity index determination on cellulosic fibers. Bragantia, v.53, n1, p:121-126.. 1994.

TURBAK, A. F., F. W. SNYDE; SANDBERG, K. R. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37(Proc. Cellul. Conf., 9th, 1982, Part 2): 815-27. 1983.

UM, B. H., BAE, S. H. Statistical methodology for optimizing the dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. Korean Journal of Chemical Engineering, v.28, n.5, p:1172-1176. 2011.

WANG, Q. Q; ZHU, J. Y; REINER, R. S; VERRILL, S. P; BAXA, U; MCNEIL, S. E. Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CMC) and CNC. Cellulose, v.19, n.6, p. 2033-2047, 2012

WICKHOLM, K., LARSSON, P. T., IVERSEN, T. Assignment of non-crystalline forms in cellulose I by CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy. Carbohydrate Research, v.312, n.3, p:123-129. 1998.

YUE, Y. A comparative study of cellulose i and ii fibers and nanocrystals. Thesis, M.Sc., Louisiana/ USA. 2007.

ZUGENMAIER, P. Crystalline Cellulose and Derivatives. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 285p. 2008.

ZULUAGA, R., PUTAUX, J. L., RESTREPO, A., MONDRAGON, I., GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. Cellulose, v.14, n.6, p:585-592. 2007.

**CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS E
MICROCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA POLPA KRAFT DE
EUCALIPTO**

RESUMO

A celulose é o material polimérico mais abundante e importante dentre os recursos naturais e, os cristais de celulose quando isolados, têm propriedades superiores comparados com a celulose *in natura*. O objetivo desse estudo foi avaliar as variáveis tempo e temperatura na hidrólise ácida em diferentes polpas kraft de eucalipto branqueadas, na produção e nas características dos nanocristais de celulose (CNC) e microcristais de celulose (CMC). Para tanto, foram avaliadas as condições de tempo (30 a 120 minutos) e temperatura (45, 50 e 55 °C) de reação de hidrólise, no rendimento e nas propriedades dos nanocristais e microcristais de celulose obtidos a partir de polpa kraft de eucalipto comercial, na qual as fibras foram desagregadas (polpa 1), e desintegradas (polpa 2), e em outra polpa kraft de eucalipto branqueada, cuja sequência foi livre de cloro elementar, produzida em laboratório a partir de madeira de reação em eucalipto (polpa 3). Obteve-se o rendimento, a morfologia e o índice de cristalinidade. Foi demonstrado que as variáveis, tempo e temperatura, influenciaram no rendimento e nas características dos CNC's e dos CMC's obtidos das três diferentes polpas avaliadas. As melhores condições de hidrólise para cada polpa considerando o rendimento dos nanocristais, de microcristais, e seus respectivos valores de mercado foram: polpa 1 (55 °C, 120 minutos de hidrólise), polpa 2 e 3 (50 °C, e 120 minutos de hidrólise). A hidrólise da polpa de fibras desagregadas (polpa 1) foi dificultada pela integridade das fibras. A desintegração das fibras facilitou a hidrólise da polpa 2 e aumentou o rendimento de nanocristais. A polpa proveniente da madeira de reação (polpa 3) foi facilmente hidrolisada e convertida em nanocristais comparada as demais polpas. Os nanocristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de agulhas, diâmetro médio de 6; 4; e 3 nm,

respectivamente, e comprimento médio de 154; 130; e 304 nm, respectivamente. O índice de cristalinidade foi de 74,6; 74,5; e 78,2%, para os CNCs das polpas 1, 2 e 3, respectivamente. Os microcristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de bastonete, diâmetro médio de 2,4; 1,4; e 1,1 μm , respectivamente, e comprimento médio de 37; 22; e 15 μm , respectivamente. O índice de cristalinidade de 73,1; 74,5; e 77,1% para os CMCs das polpas 1, 2 e 3, respectivamente. O polimorfismo da celulose das três polpas, assim como dos respectivos nanocristais e microcristais derivados foi da celulose tipo I.

Palavras chave: Rendimento; Morfologia, Índice de cristalinidade.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é o biopolímero mais abundante encontrado na natureza, sendo o composto majoritário da parede celular dos vegetais, constituída por unidades de β -D-anidroglicopiranosose através de ligações glicosídicas β -(1-4), com grau de polimerização entre 300-1700 em polpa celulósica típica de madeira, podendo chegar até 12000 em fibras de algodão (KLEMM et al., 2005). Ainda, apresenta regiões amorfas e cristalinas, dependendo do arranjo das cadeias, através de ligações intermoleculares (LAI, 1996; HALLAC; RAGAUSKAS, 2011).

As regiões amorfas podem ser solubilizadas a partir da hidrólise ácida, tendo como produto cristais com cadeias de celulose parcialmente despolimerizadas e com elevado índice de cristalinidade. Esses cristais são conhecidos como celulose nanocristalina - CNC, e celulose microcristalina – CMC, dependendo do tamanho das suas dimensões (BECK-CANDANEDO et al., 2005; BONDESON et al., 2006; MORAN et al. 2008; CHEN et al., 2009).

Os CNC's e CMC's quando isolados, têm propriedades distintas comparados com a celulose *in natura*, tais como baixa densidade, alto grau de cristalinidade e rigidez (MOON et al., 2011; TANPICHAH et al., 2012), elevado módulo de elasticidade (SHINODA et al., 2012), baixo coeficiente de expansão térmica (NOGI et al., 2009), e elevada área superficial para ligações com polímeros e resinas (FERREIRA et al., 2017). Além disso, os grupos OH presente nas superfícies nestas nano ou micropartículas podem ser facilmente modificados para obter propriedades de superfície diferentes, e, serem utilizados para uma ampla gama de suspensões e matrizes poliméricas (MOON et al., 2013).

Algumas condições para obtenção dos nanocristais e microcristais são conhecidas, tais como a concentração e tipo de ácido. Todavia, condições como tempo e temperatura de reação ainda precisam ser estudados conforme a matéria prima que se deseja extrair os cristais de celulose, de forma a otimizar o processo de hidrólise. Além disso, essas variáveis influenciam nas características dos CNC's e CMC's obtidos, tais como rendimento, cristalinidade e morfologia (BECK-CANDANEDO et al., 2005; ZHANG et al., 2007; PENG et al., 2011).

Por outro lado, as fibras lenhosas contêm no seu interior, entre as microfibrilas de celulose, lignina, hemiceluloses e extrativos, além de lignina entre as fibras na lamela média, que devem ser eliminados antes de submeter às fibras a hidrólise ácida para obtenção de CNC's e CMC's (MAGATON et al., 2006, CHEN et al., 2011; HALLAC; RAGAUSKAS, 2011). Logo, a polpa celulósica branqueada de eucalipto destaca-se como excelente matéria prima para a produção de CNC's e CMC's, em decorrência do seu alto teor de celulose e grande disponibilidade no mercado, especialmente o mercado brasileiro.

Entretanto, ressalta-se que as fibras branqueadas de eucalipto podem possuir morfologia e composição química distintas, decorrente da variabilidade da madeira, como por exemplo, as fibras gelatinosas da madeira de reação (AGUAYO et al., 2012; CLAIR et al., 2008) ou, por consequência das variáveis do processo de extração da polpa celulósica (COLODETTE; GOMES, 2015). Adicionalmente, essas fibras podem ter características diferentes quando se realiza o pré-tratamento da polpa antes de sua hidrólise (BECK-CANDANEDO et al., 2005; WANG et al., 2012), que pode facilitar a acessibilidade do ácido e, conseqüentemente, a hidrólise da polpa, a qual pode refletir no rendimento, grau da cristalinidade, e as dimensões dos CNC's e CMC's.

Neste contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do tempo e temperatura no rendimento da hidrólise ácida de diferentes polpas kraft de eucalipto branqueadas, e nas propriedades dos nanocristais e microcristais de celulose.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizados dois tipos de polpa kraft branqueada de eucalipto, uma comercial em forma de folhas e a outra produzida em laboratório com madeira de reação.

Na polpa comercial, foi aplicado dois pré-tratamentos antes de sua hidrólise:

- Pré-tratamento 1, denominada como Polpa 1: consistiu na desagregação das folhas em consistência de 5%, sob 5.000 revoluções a 312 RPM, posteriormente, centrifugada até 40% absolutamente secas (a.s) e novamente desagregada a 40% a.s, seguido de secagem em estufa a 65 °C por 48 horas.

- Pré-tratamento 2, denominada como Polpa 2: consistiu na desintegração mecânica das folhas em um moinho de fâcas tipo willye (American Lab/ Star FT 50), e peneirada a 20 mesh. Essa polpa foi denominada como Polpa 2

A polpa proveniente da madeira de reação, denominada como Polpa 3, foi extraída de árvores de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, inclinadas por ventos de modo irreversível aos 3 anos após o plantio, e coletadas aos 6 anos de idade. A presença da madeira de reação foi confirmada por técnicas de dupla coloração, conforme Boschetti et al. (2015). Os cavacos foram submetidos ao cozimento *kraft* convencional com 18% de álcali ativo. O tempo de aquecimento do

reator (M/K 610-2) foi de 90 minutos até atingir 170 °C, e mais 60 minutos de cozimento à 170 °C, licor branco com sulfidez de 22%, relação licor/madeira de 4:1 m³.t⁻¹. O pré-branqueamento com oxigênio (Pré O₂) foi efetuado em reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc., USA) nas seguintes condições: 100 °C; 60 min de reação; 302 kPa de pressão; 10 % de consistência; 15,0 kg.tas⁻¹ (tonelada de polpa seca) de O₂, 16 kg.tas⁻¹ de NaOH,

Após a pré-deslignificação, a polpa foi branqueada até alvura de 90 % ISO, em sequência livre de cloro elementar (ECF), adotando os estágios D₀-(EP)-D-P nas seguintes condições:

- D₀: primeiro estágio de dióxido de cloro, 10% de consistência, 90 °C, 100 minutos, fator kappa de 0.18 e pH final entre 2.5 e 2.8.
- EP: estágio de extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), 10% consistência, 85 °C, 60 minutos, 5 kg.t⁻¹ H₂O₂, 10 kg.t⁻¹ NaOH e pH final entre 10.8 e 11.
- D₁: segundo estágio de dióxido de cloro (D): 10% consistência, 80 °C, 105 minutos, 4 kg.tas⁻¹ ClO₂ e pH final entre 4.0 e 4.5.
- P: branqueamento com peróxido de hidrogênio, 10% consistência, 80 °C, 105 minutos, 3 kg.tas⁻¹ H₂O₂ e pH final entre 10.8 e 11.
- Entre os estágios a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água por tonelada seca de polpa.

Os procedimentos adotados para a caracterização das polpas estão descritos na Tabela 1. O grau de polimerização foi determinado por meio da correlação com a com a viscosidade intrínseca $|\eta|$, conforme Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62, 1962), onde $DP^{0.905} = 0.75 \times |\eta|$.

Tabela 1. Procedimentos analíticos empregados

Parâmetros	Procedimentos
Teor de carboidratos*	Wallis et al. (1996)
Lignina insolúvel	Gomide e Demuner (1986)
Lignina solúvel	Goldschmid (1971)
Viscosidade	SCAN-C15 (1962)
Alvura	Tappi T525 om-92
Índice de cristalinidade	Segal et al. (1959)

* Glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas

Por se tratar de polpa kraft de eucalipto (folhosas), o teor de celulose e hemiceluloses das polpas foram obtidos por meio das seguintes considerações:

- Teor de celulose: glicanas - mananas;
- Teor de hemiceluloses: xilanas + galactanas + mananas + arabinanas.

2.2. Obtenção da celulose nanocristalina (CNC) e microcristalina (CMC)

A extração dos nanocristais e microcristais foi realizada através de hidrólise ácida, baseada na metodologia proposta por Beck-Candanedo et al (2005) e Wang et al. (2012), conforme o processo experimental ilustrado na Figura 1.

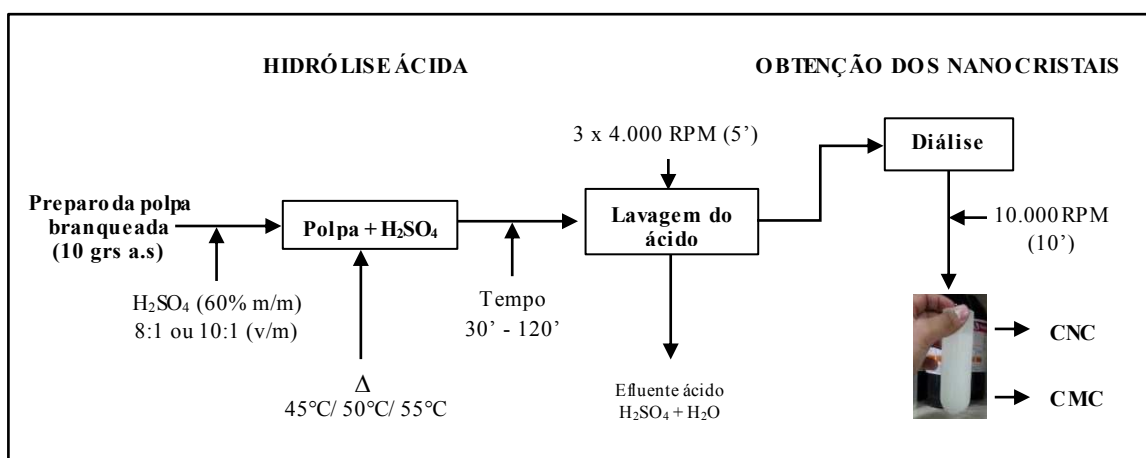


Figura 1. Fluxograma para obtenção da CNC e CMC.

A reação de hidrólise foi realizada em erlenmeyer com capacidade de 1 litro, usando banhos de água acoplados em termostatos com aquecedores/resfriadores digital para controle da temperatura. As três polpas foram hidrolisadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de 60% m/m, em três diferentes temperaturas, a saber: 45 °C, 50 °C e 55 °C, e nas seguintes condições:

- Polpa comercial com fibras desagregadas (Polpa 1): relação ácido/polpa 8:1 (v/m), e tempo de hidrólise de 45, 70, 90 e 120 minutos de reação.

- Polpa comercial com fibras desintegradas (Polpa 2): relação ácido/polpa 10:1 (v/m), e tempo de hidrólise de 30, 60, 90 e 120 minutos de reação.

- Polpa laboratorial proveniente da madeira de reação (Polpa 3): relação ácido/polpa 8:1 (v/m), e tempo de hidrólise de 45, 70, 90 e 120 minutos de reação.

Resultando em 36 tratamentos, cada tratamento foi realizado em triplicata, totalizando em 108 reações de hidrólise.

Após a reação de hidrólise, a reação foi cessada diluindo a solução de ácido sulfúrico e a polpa hidrolisada em 10 vezes com água deionizada, seguido por banho de gelo. Cessada a reação, a solução foi centrifugada a 4.000 RPM por 5 minutos, para separar o ácido da polpa hidrolisada. Posteriormente, a polpa hidrolisada foi diluída em água deionizada (DI) e centrifugada novamente para lavagem, sendo este processo repetido duas vezes. A solução final foi dialisada dentro tubos de membrana de celulose, com dimensões de 43 mm x 27 mm (Sigma-Aldrich) em água DI até a estabilização do pH. Após a estabilização do pH, a solução foi centrifugada a 12.000 RPM por 10 minutos para separar a suspensão de nanocristais como sobrenadante dos microcristais, precipitados (Figura 1).

2.3. Rendimento e caracterização da celulose nanocristalina (CNC) e microcristalina (CMC)

O rendimento foi determinado pela relação entre a massa final (g) e a massa inicial (10 g). A massa final foi obtida das partículas na forma de pó absolutamente secas, por meio de liofilização, e de forma indireta por meio da concentração da solução. A liofilização dos nanocristais e microcristais ocorreu de forma que as soluções foram armazenadas em um recipiente de alumínio com tampa, congeladas a -80°C por 24 horas, e liofilizadas por 72 horas (LIOTOP/ LP510). Posteriormente, as partículas em pó foram processadas em um moinho pulverizador (FRITSCH/ Pulverisette 14).

A caracterização da morfologia e do índice de cristalinidade dos nanocristais e microcristais foi realizada apenas para a melhor condição de hidrólise de cada polpa, a qual foi definida considerando o rendimento dos nanocristais (R_{CNC}), rendimento dos microcristais (R_{CMC}), e seus respectivos valores de mercado, sendo de \$800,00/kg para valor comercial dos nanocristais e, \$48,00/kg para o valor comercial dos microcristais, cotados em outubro de 2017 pelo Forest Products Laboratory (FPL), em Madison, Estados Unidos. A melhor condição foi definida considerando o maior valor da equação: $R_{\text{CNC}} \times 800 + R_{\text{CMC}} \times 48$.

Para a caracterização morfológica, as observações dos nanocristais foram feitas com o material em solução (0,5 g/L). As imagens foram obtidas a partir de microscópio eletrônico de transmissão - MET (Libra 120, Zeiss), aceleração de 80 kV. As nanopartículas foram sonicadas por 5 minutos a 16 kHz (Soni-tech ultrasonic cleaning, SONI-TOP 412), depositadas em grids de cobre de 300 mesh recobertos com Formvar (0,5% em clorofórmio), e posteriormente coradas com uma solução de acetato de uranila 2%, para facilitar a observação das estruturas. O comprimento e o

diâmetro dos nanocristais foram medidos no programa Image Pro-Plus 4.5, por meio de 100 medições, após a calibração individual para cada imagem obtida.

Para a observação dos microcristais foram obtidas imagens a partir de microscopia eletrônica de varredura - MEV (1430 VP, LEO), aceleração de 20 KV, distância de trabalho de 16 - 18 mm. As micropartículas em pó foram fixadas sobre suportes metálicos, por meio de fita carbono dupla-face, e cobertas com uma película de ouro por meio de pulverização catódica (Balzers, SCD50). O comprimento e o diâmetro dos microcristais foram medidos no programa Image Pro-Plus 4.5, após a calibração individual para cada imagem obtida.

A análise morfológica dos CNC's e CMC's também foi realizada por meio de microscopia de força atômica - MFA. Em lâminas de mica foram depositados suspensão dos CNC's/CMC's sonificados, secos em estufa a 100 °C. As lâminas foram ligadas a um disco de AFM, e as imagens da topografia das amostras foram obtidas por microscópio de varredura por sonda (NT-MDT/Ntegra Prima) e medidos automaticamente através do software Nova NT-MDT SPM versão 1.0.

O índice de cristalinidade (I_c) dos nanocristais e microcristais foram determinados por difração de raios-X (X-RAY DIFFRACTION SYSTEM/ X' Pert PRO), a temperatura ambiente, utilizando filtro de Ni e radiação Co- $k\alpha$ ($\lambda = 1,78890$ Å), variação angular de 4 a 50° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30 mA. Para a obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo foi utilizado o software Origin 8.0, a qual os dados tiveram um tratamento matemático de filtros com transformação de Fourier de 15% de corte nos pontos para alisamento. O cálculo do I_c foi determinado de acordo com o método de Segal et al. (1959), por meio da relação entre os picos de intensidade cristalina (I_{002}) e halo amorfo (I_{am}).

2.4. Análise estatística

Os resultados das características das três polpas foram submetidos ao teste F de análise de variância (ANOVA), a 5% de probabilidade. Para os casos em que foram constatadas diferenças significativas, entre as médias dos tratamentos, utilizou-se o teste Tukey a 5% de probabilidade.

Os resultados de rendimento dos nanocristais e microcristais foram analisados por estatística descritiva com média e desvio padrão para todos os tratamentos, com 3 repetições.

Os resultados da caracterização morfológica (comprimento e diâmetro) dos nanocristais e microcristais para a melhor condição de hidrólise foram analisados por estatística descritiva com média, desvio padrão, e distribuição de classes, com 100 repetições.

Os resultados do índice de cristalinidade dos nanocristais e microcristais para a melhor condição de hidrólise foram analisados por estatística descritiva com média e desvio padrão, com 3 repetições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das polpas kraft branqueada de eucalipto

Não houve diferença significativa na composição química da polpa comercial com o processo de desagregação e após a desintegração das fibras (Tabela 2). Porém, a polpa oriunda da madeira de reação obteve maior teor de celulose e menor teor de hemiceluloses quando comparada às polpas 1 e 2.

Tabela 2. Características e composição química das polpas de eucalipto branqueadas.

	Polpa 1	Polpa 2	Polpa 3
Celulose, %	82.2 (b)	82.1 (b)	84.0 (a)
Hemiceluloses, %	14.0 (a)	14.1 (a)	11.9 (b)
Lignina total, %	0.1	0.1	-
Viscosidade, cm ³ .g ⁻¹	630 (b)	599 (c)	716 (a)
DP	901 (b)	853 (c)	1039 (a)
Alvura, % ISO	86.9 (c)	87.5 (b)	90.1 (a)

- Polpa 1 (Polpa comercial após desagregação); Polpa 2 (Polpa comercial após desintegração); Polpa 3 (Polpa laboratorial proveniente de madeira de reação).

- Médias seguidas por letras minúsculas diferentes na horizontal entre parênteses, diferiram estatisticamente pelo teste Tukey ($p \geq 0,05$).

- O teor de celulose corresponde a soma do teor de xilanas, galactanas, manana, arabinanas. O teor de celulose corresponde a subtração de glicanas por mananas.

Nota-se na Tabela 2, que o processo de desintegração das fibras (Polpa 2) reduziu o grau de polimerização e aumentou a alvura da polpa. Esses resultados são justificados pela degradação mecânica e, consequência da exposição de regiões internas da fibra à superfície. Com a degradação mecânica nas fibras, houve a clivagem de parte das cadeias de celulose, que reduziu o sua viscosidade e o seu grau de polimerização, uma vez que o teor de celulose e hemiceluloses nas duas polpas (1 e 2) não foram diferentes. Ainda, a modificação da superfície das fibras após a desintegração da polpa, e exposição de suas partes internas pode ter induzido a uma redução de absorção de luz refletida na polpa, que consequentemente aumentou a sua alvura (COLODETTE; GOMES, 2015)

O maior grau de polimerização (DP) da polpa 3, proveniente da madeira de reação pode ser justificado pelo menor teor de hemiceluloses na polpa, o qual tem baixo grau de polimerização (CHEN, 2014). Além disso, maior teor de celulose na polpa é desejado para alcançar maiores rendimentos no processo de extração dos cristais de celulose, pois as hemiceluloses são facilmente degradadas em meio ácido comparado à celulose (UM; BAE, 2011).

3.2. Rendimento de nanocristais e microcristais de celulose

A mensuração de rendimento através da concentração da solução foi confirmada por diferença de massa após o processo de liofilização. As condições de hidrólise, tempo e temperatura, influenciaram no rendimento de nanocristais (CNC) derivados da hidrólise das polpas com fibras desagregadas (polpa 1), desintegradas (polpa 2), e da polpa proveniente da madeira de reação (polpa 3), e consequentemente, no rendimento da celulose sólida residual, denominada como microcristais de celulose (CMC).

Para a polpa com fibras desagregadas (polpa 1), nas temperaturas e tempos de hidrólises estudados, concentração de ácido sulfúrico de 60% m/m, as temperaturas de 45 °C e 50 °C não produziram quantidades significativas de nanocristais, independente da duração de hidrólise, apresentando rendimentos inferiores a 15% (Figura 2a).

Em contrapartida, as hidrólises feitas a 55 °C em tempos de 90 e 120 minutos de reação, tiveram rendimentos de CNC de 21% e 24%, respectivamente. Esses valores são superiores às demais condições para a hidrólise da polpa 1, porém, ainda considerados baixos. É comum a descrição de rendimentos de CNC inferiores a 30% na literatura, com as mais diversas condições de hidrólise testadas (BECK-CANDANEDO et al. 2005; BONDESON et al. 2006; HAMAD; HU, 2010; BRAS et al., 2011; WANG et al., 2012). Todavia, cabe ressaltar que a quantidade de ácido consumida na hidrólise para a extração de nanocristais torna o processo oneroso, assim, maiores rendimentos são desejados para reduzir os custos com insumos.

O baixo rendimento de nanocristais da polpa 1 pode ser explicado pela morfologia intacta das fibras, a qual houve uma maior dificuldade de impregnação do ácido, no sentido da parede primária para o lume celular, a qual ocasionou em

maiores rendimentos de fibras parcialmente hidrolisadas, em escala de micrômetros (CMC)

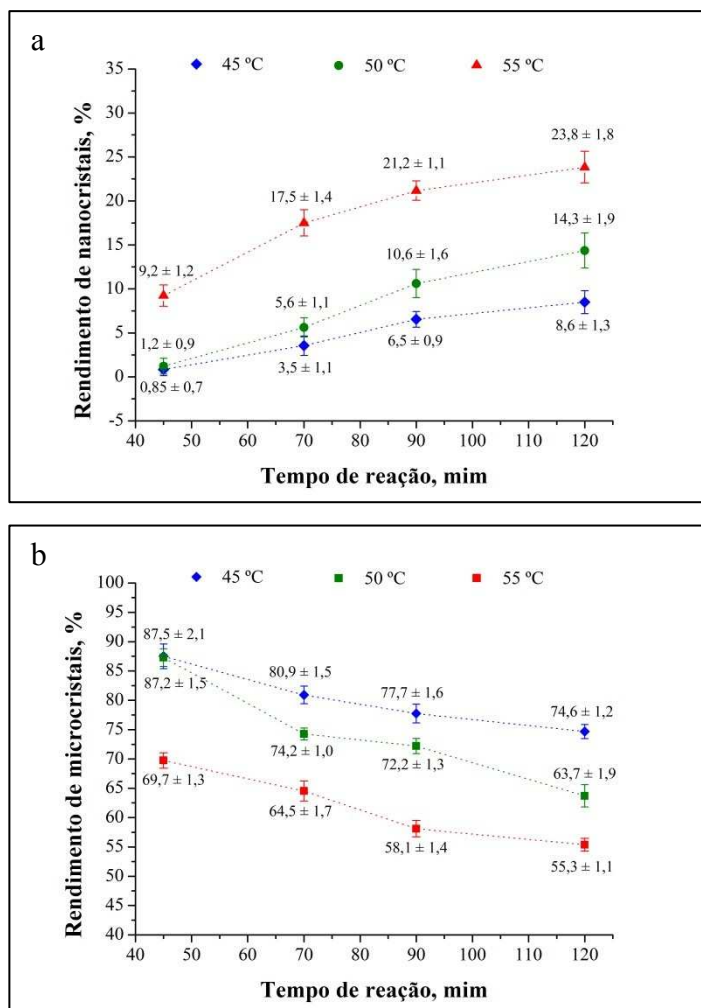


Figura 2. Efeito do tempo e da temperatura de hidrólise da polpa kraft de eucalipto com as fibras desagregadas (polpa 1), na mensuração do rendimento de a) nanocristais de celulose (CNC), b) microcristais de celulose (CMC).

Quanto ao rendimento de CMC, nas temperaturas e os tempos de hidrólise estudados, concentração de ácido sulfúrico de 60% m/m, houve quantidades significativas de CMC, acima de 64%, nas temperaturas de 45 °C e 50 °C. Esses rendimentos foram maiores, ao reduzir o tempo de hidrólise para 70 ou 45 minutos, a tendo rendimentos de CMC superiores a 75% (Figura 2b). Cabe ressaltar que na metodologia utilizada, a celulose microcristalina (CMC) é um coproduto derivado da

extração de nanocristais e, através do balanço de massa entre CNC, CMC e total, estimou-se a quantidade de massa perdida na hidrólise da polpa.

No balanço de massa total, verificou-se maior perda de massa com temperatura mais alta e tempo de reação prolongado. Quanto à temperatura, em média, a perda de massa foi de 15, 18 e 20% nas condições de 45 °C, 50 °C e 55 °C, respectivamente. Em relação à duração da hidrólise, a perda de massa foi em média de 15, 18, 19 e 20% nas condições de 45, 70, 90 e 120 minutos de reação, respectivamente. Esses valores são superiores ao teor de hemiceluloses presente na polpa (14%), e estão acima do percentual de regiões amorfas (18,8%), o que indica a solubilização de parte das regiões cristalinas da celulose.

As hemiceluloses são polímeros de baixo peso molecular, apresentam estruturas amorfas, e são fáceis de solubilizar (UM; BAE, 2011). Por outro lado, a celulose pode ser solubilizada nas regiões amorfas, cuja taxa de reação cerca de 30 vezes maior em relação à região cristalina (HALL et al., 2010; LYND et al., 2002), e ainda podem ser solubilizadas as regiões cristalinas através da hidrólise das ligações β -glucosídicas, formando oligossacarídeos, dímeros... (WALLIS et al., 1996), o que resulta no fracionamento das cadeias, principalmente nas condições severas de reação, com aumento de tempo ou de temperatura.

Sendo assim, na polpa 2, o pré-tratamento por meio da desintegração das fibras antes da hidrólise da polpa, proporcionou uma maior facilidade de separação das nanopartículas, e produziu rendimentos de nanocristais superiores em relação à hidrólise da polpa com fibras desagregadas (polpa1), quando observado a mesma condição de hidrólise. Além disso, o rendimento de nanocristais também variou com as condições de reação, de tempo e temperatura (Figura 3a).

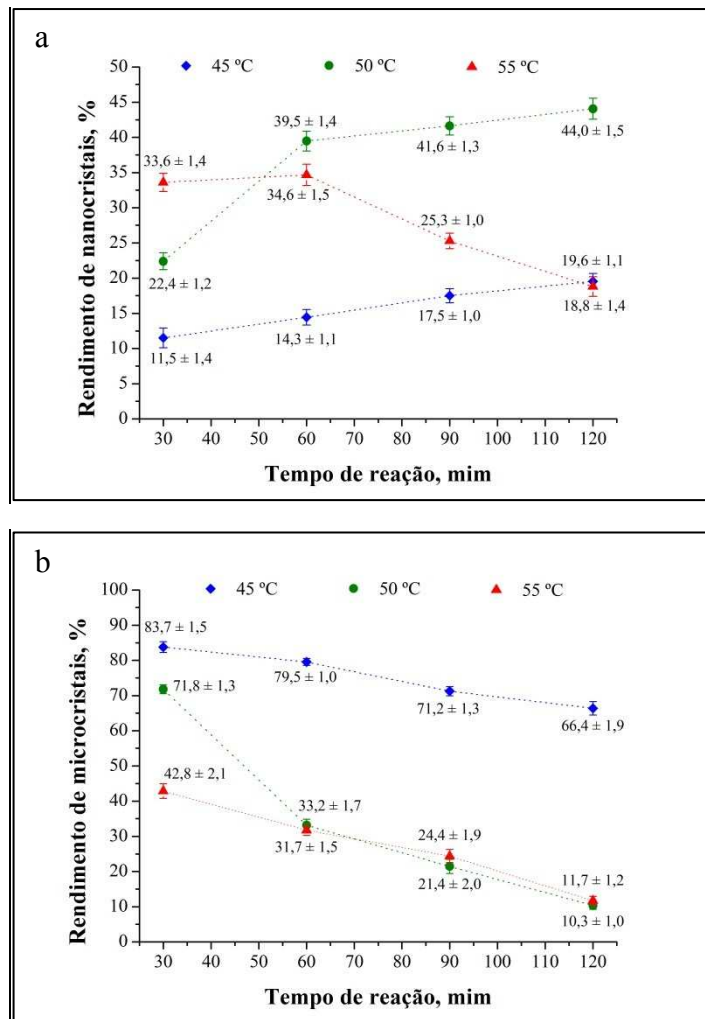


Figura 3. Efeito do tempo e da temperatura de hidrólise da polpa kraft de eucalipto com as fibras desintegradas (polpa 2), na mensuração do rendimento de: a) nanocristais de celulose (CNC), b) microcristais de celulose (CMC).

Observa-se maior rendimento de nanocristais na polpa 2 quando comparados com a hidrólise da polpa 1, nas mesmas condições, podendo ser explicados pelo aumento da exposição das fibras com a fibrilação externa (a), redução de tamanho das fibras (b), e exposição do lume celular (c). Esses fatores aumentaram a impregnação do ácido na parede celular, e ainda duplicou a via de acesso da impregnação do ácido, no sentido da parede primária para o lume celular e, *vice-versa*. Essa facilidade de acesso do ácido a parede celular pode ter proporcionado uma hidrólise mais homogênea na parede celular da fibra desintegrada, a qual teve maiores rendimentos.

Os maiores rendimentos de nanocristais de 39, 42 e 44% foram alcançados quando a polpa foi hidrolisada a 50 °C, com duração de hidrólise de 60, 90 e 120 minutos, respectivamente. Na temperatura de 45 °C, o rendimento máximo encontrado foi de 20%, durante um período de hidrólise de 120 minutos; e nos menores tempos os rendimentos foram inferiores a 20%. Na temperatura de 55 °C, o rendimento máximo encontrado foi de 35%, com duração de hidrólise de 60 minutos, em maiores tempos os rendimentos encontrados foram inferiores a 35%.

Alguns resultados de rendimento de nanocristais obtidos nesse estudo foram próximos aos de Wang et al (2012), para hidrólise em polpa de eucalipto com fibras desintegradas a 5% de consistência, na mesma concentração de ácido sulfúrico 60% m/m, nas condições de 45 e 55 °C por 102 minutos de hidrólise. Todavia, os resultados de rendimento estão abaixo dos valores encontrados por Zhu (2015) e Chen et al. (2015), que obtiveram valores de rendimento de nanocristais em polpa de eucalipto com fibras desintegradas próximo de 70%, porém a diferentes concentrações de ácido sulfúrico.

Além disso, ao analisar a perda de massa, observou-se uma grande quantidade de polpa solubilizada na hidrólise realizada acima de 60 minutos, nas temperaturas de 50 e 55°C. Na temperatura de 50 °C, duração de reação acima de 90 minutos, houve perda de massa superior a 37%, chegando a valores médios de 46% em até duas horas de hidrólise. Por outro lado, na temperatura de 55 °C, as perdas foram maiores, com valores médios de 37% por uma hora de reação, 50% em 90 minutos, e chegando a valores médios de perda de até 70% em relação ao peso da polpa inicial, com duração de hidrólise de duas horas. Essa perda de massa indica que condições severas de hidrólise, em relação a temperatura e tempo, ocorre a solubilização das

hemiceluloses, a solubilização das regiões amorfas da celulose e, de grande parte das regiões cristalinas.

A degradação de parte da celulose e das hemiceluloses nas polpas hidrolisadas pode ser observada no momento da reação por meio da coloração. Verificou-se que nas polpas submetidas à temperatura de 50 °C, por tempo de reação superior a 60 minutos, que as mesmas apresentaram aspecto visual marrom esverdeado (Figura 4a, 4b), com aumento da intensidade da cor de acordo com o aumento do tempo de reação. Quando realizou-se a hidrólise a 55°C, verificou-se que a polpa alterou a coloração próximo a 40 minutos de reação.

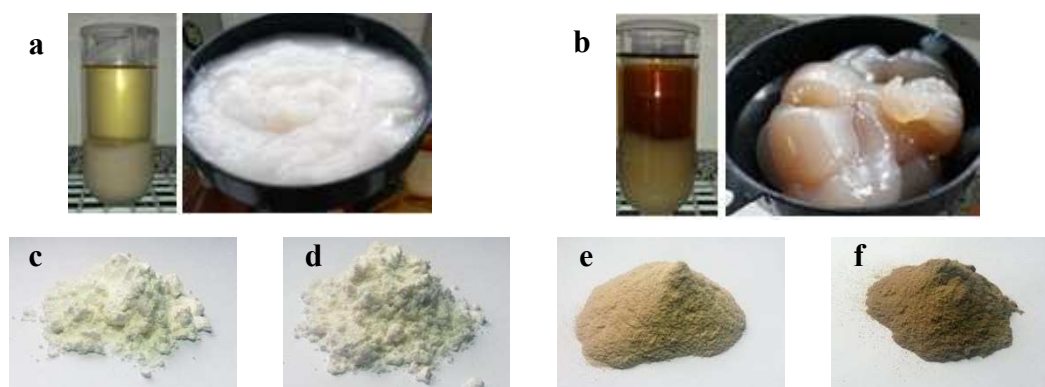


Figura 4. Aspecto visual da hidrólise da polpa a 50 °C e tempo de: a) 60 minutos, b) 90 minutos; e dos respectivos nanocristais derivados com c) 30; d) 60 e) 90 e f) 120 minutos de reação.

A tonalidade escura da polpa hidrolisada acarretou em nanocristais e microcristais de celulose com baixa alvura (Figura 4e, 4f), em consequência da formação de cromóforos durante a hidrólise. A degradação das hemiceluloses em ácido concentrado dá origem a compostos cromóforos, conferindo coloração mais escura à polpa hidrolisada, através da conversão de pentoses em furfural, e a conversão de hexoses em hidroximetilfurfural (BARBOSA et al., 2014), a qual torna-se necessário uma etapa de branqueamento nos nanocristais ou microcristais

formados. Reiner e Rudie (2013) indicam o branqueamento com uma solução de hipoclorito de sódio, concentração de aproximadamente 4% em massa, após a extração dos nanocristais ainda em solução.

Na polpa 3, as fibras provenientes da polpa da madeira de reação tiveram maior facilidade de hidrólise, em comparação as polpas 1 e 2. As condições de tempo e temperatura de hidrólise também influenciaram no rendimento de nanocristais de celulose (Figura 5).

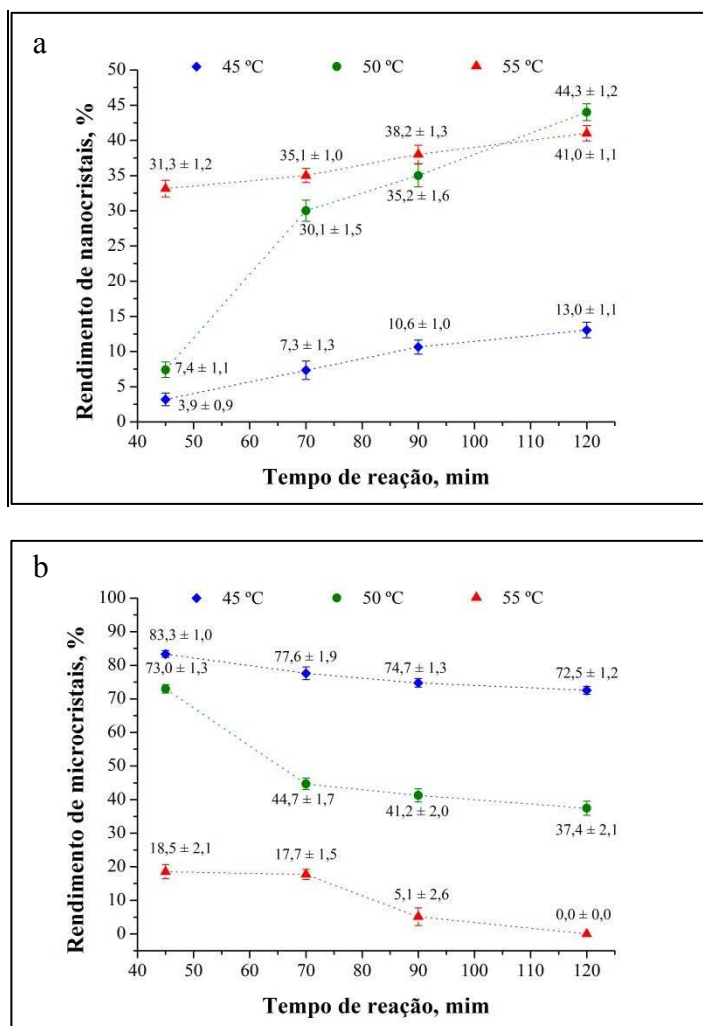


Figura 5. Efeito do tempo e da temperatura de hidrólise da polpa kraft de eucalipto proveniente da madeira de reação com as fibras desagregadas (polpa 3), na mensuração do rendimento de: a) nanocristais de celulose (CNC), b) microcristais de celulose (CMC).

Observa-se na figura 5a, que a hidrólise das fibras a 45 °C proporcionou os menores rendimentos. Apesar do baixo rendimento, esse se mostrou 110% maior em relação ao obtido com fibras desagregadas (Figura 2a) a 45 °C por até 120 minutos de hidrólise. Por outro lado, o maior valor de maior rendimento de nanocristais (44%) foi obtido ao hidrolisar a polpa à 50 °C por duas horas e, além disso, houve baixa perda de massa, com produção de microcristais próxima ao rendimento de 37% (Figura 5b).

Verificou-se, também, que o aumento da temperatura de hidrólise para 55 °C na degradou parte dos polissacarídeos presente na polpa 3, pois apresentou rendimento de nanocristais semelhantes àqueles obtidos a 50 °C, porém com menor tempo de reação (Figura 5a). Além disso, foi constatado que duas horas de reação na polpa 3 a 55 °C, toda polpa havia hidrolisado em nanocristais, completando em nenhuma fração de microcristais. Entretanto, no balanço de massa, 60% da massa foi perdida, restando apenas 40% de rendimento de CNC.

Os maiores rendimentos e a maior facilidade de hidrólise da polpa 3 proveniente da madeira de reação pode ser explicados pela morfologia de suas fibras, a qual são caracterizadas pela presença da camada gelatinosa (NORBERG; MEIER, 1966; CÔTÉ Jr et al. 1969; FURUYA et al., 1970, JOUREZ et al., 2001; MÜLLER et al., 2006). As microfibrilas das fibras gelatinosas incham mais facilmente em decorrência da menor quantidade de lignina em sua estrutura (CÔTÉ JR et al., 1969), que pode facilitar a penetração do ácido concentrado, e ter induzido em uma dissolução homogênea das fibras em microfibrilas e, posteriormente em nanopartículas, conforme observado por Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET, (Figura 6). Desta forma, provavelmente, houve uma redução de parte da dissolução das nanopartículas em açúcares solúveis, que proporcionou maiores

rendimentos. Além disso, a microporosidade da camada gelatinosa é maior que na parede celular de fibras de madeira normal (CHANG et al., 2009; JUNG et al., 2012), cerca de 30 vezes (CLAIR et al., 2008), o que pode ter colaborado para a impregnação do ácido na parede celular através dos microporos.

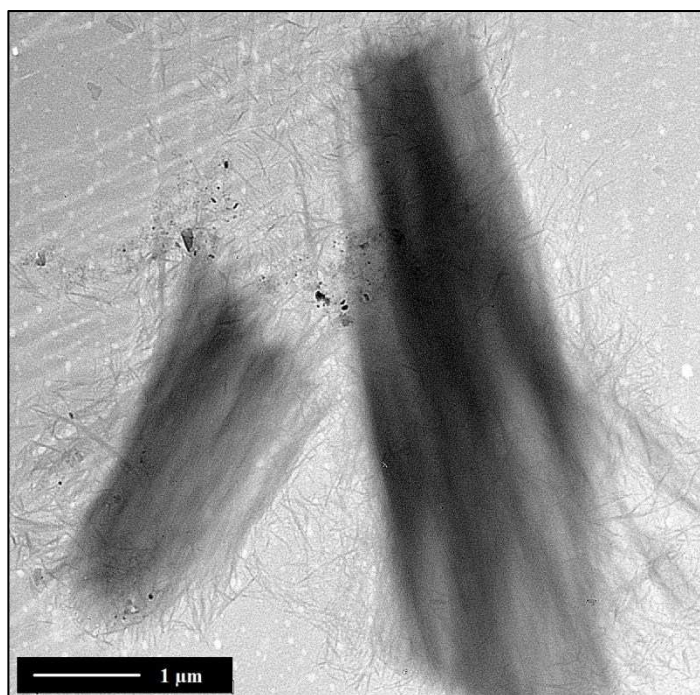


Figura 6. Desprendimento dos nanocristais a partir da hidrólise das fibras da polpa proveniente da madeira de reação (polpa 3).

Assim, considerando o rendimento de nanocristais e microcristais de celulose, pode-se afirmar que as melhores condições para a polpa 1 foi a hidrólise a 55 °C com duração de duas horas. Para a polpa 2, a melhor condição de temperatura e tempo foi 50 °C por duas hora de reação. E para a polpa 3, a melhor condição de temperatura e tempo foi a hidrólise a 50° C com duração de duas horas.

3.2. Caracterização morfológica dos nanocristais de celulose

Os nanocristais foram facilmente observados nas amostras após a diálise a partir da hidrólise das fibras das três polpas, através de observações por microscopia

eletrônica de transmissão - MET, e por microscopia de força atômica - MFA. As observações por MET e MFA dos nanocristais reportaram nanopartículas com formato de agulhas, cujas dimensões, comprimento e diâmetro, estão em escala nanométrica (Figura 7).

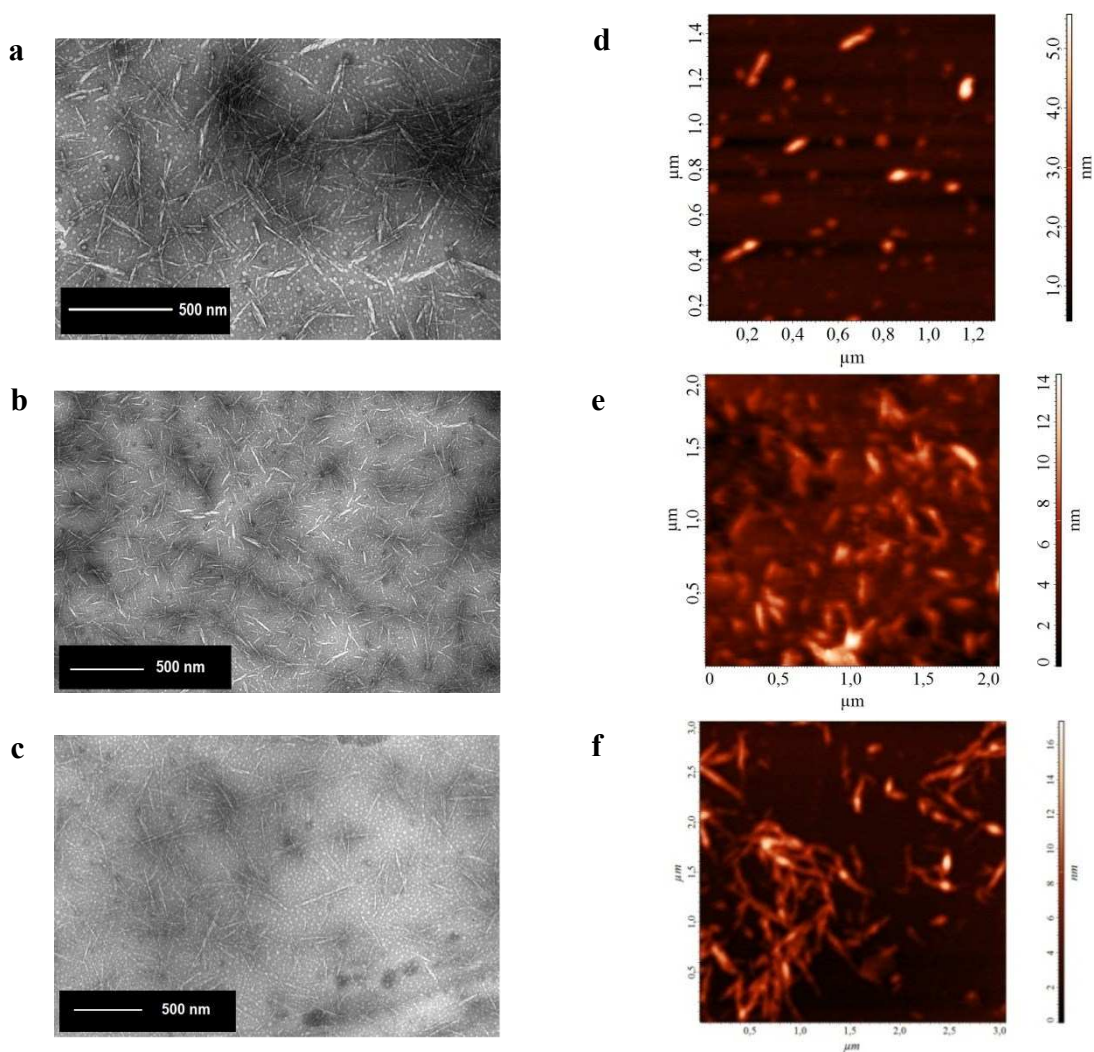


Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanocristais obtidos da polpa 1 (a), polpa 2 (b), polpa 3 (c). Microscopia de força atômica (MFA): varredura de $1,4 \times 1,4 \mu\text{m}^2$, população de CNC obtidos da polpa 1 (d), varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, população de CNC obtidos da polpa 2 (e). varredura de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, população de CNC obtidos da polpa 3 (f).

Ao traçar o perfil em 3D, notou-se claramente a topografia da estrutura dos nanocristais obtidos da hidrólise das polpas 1 e 2 com formato similar a bastonetes (Figuras 8a e 8b), como citado por Lima et al. (2004) e Moon et al. (2013). Quanto

aos nanocristais obtidos da hidrólise da polpa 3, também percebeu-se formato similar a bastonetes, todavia, com aspecto mais flexível, que pode ser justificado pelo seu maior comprimento (Figura 8c).

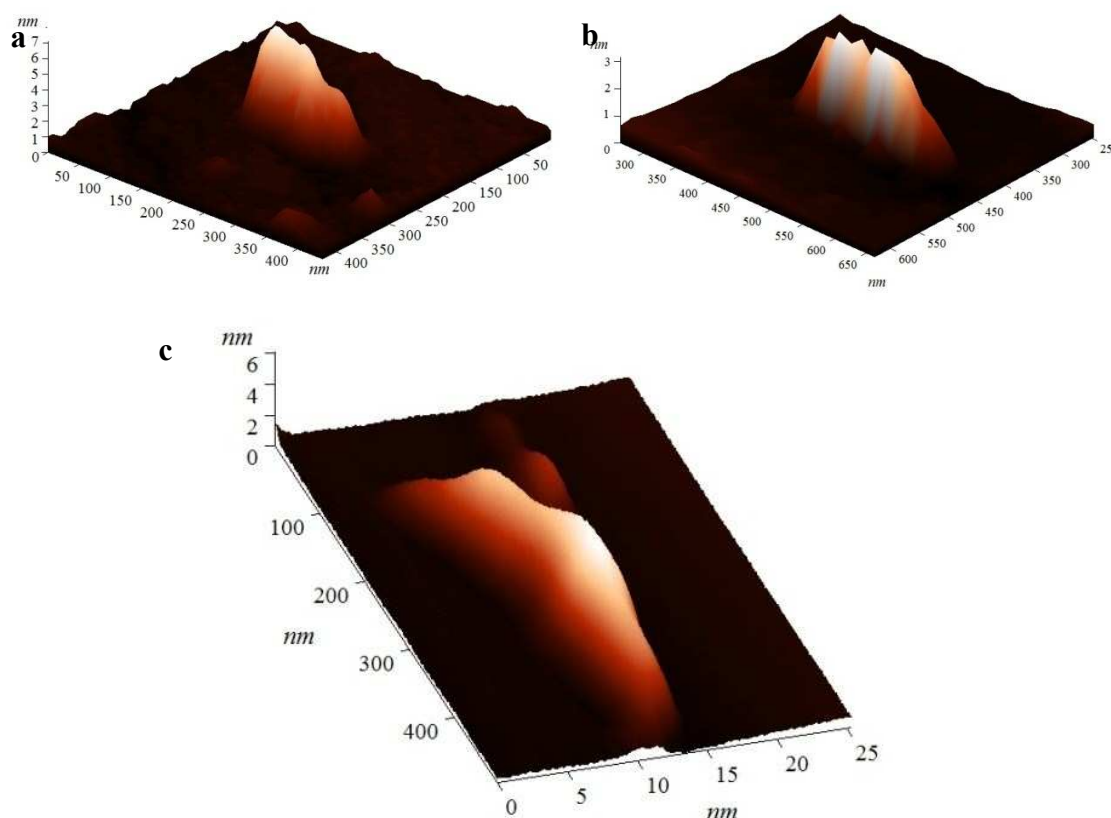


Figura 8. Imagem 3D da superfície de um nanocristal ou população de nanocristais, obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA) dos nanocristais derivados da polpa 1 (a), polpa 2 (b), e polpa 3 (c).

Na polpa 1 com fibras desagregadas, os nanocristais mensurados por imagens de microscopia de transmissão (MET), tiveram em média, $6 \pm 0,5$ nm de diâmetro e 154 ± 13 nm de comprimento. Esses valores foram confirmados por microscopia de força atômica (MFA). Quanto ao comprimento, na população de nanocristais mensurados, houve nanocristais variando 80 – 280 nm, a qual mais de 60% da população era de nanocristais entre 140 – 180 nm (Figura 9a). Em relação ao

diâmetro, houve nanocristais variando 1 - 10 nm, sendo que 80% da população era de nanocristais entre 4 – 8 nm (Figura 9b).

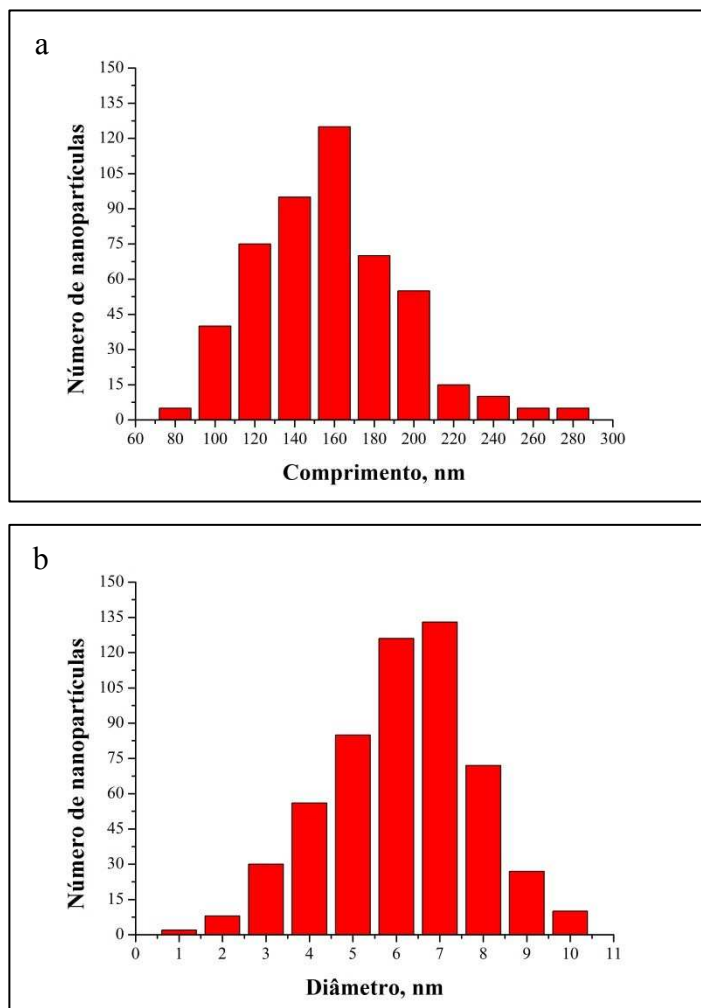


Figura 9. Distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) dos nanocristais em suspensão, obtidos da polpa com fibras desagregadas (Polpa 1).

Para a polpa 2 com fibras desintegradas, os nanocristais mensurados por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) tiveram em média 130 ± 12 nm de comprimento, a qual houve nanopartículas variando 80 – 220 nm, sendo que mais de 50% da população era de nanocristais entre 120 – 140 nm (Figura 10a). Em diâmetro, os nanocristais tiveram em média $4 \pm 0,5$ nm, todavia, houve nanocristais variando 1 - 10 nm, sendo que 73% eram de nanocristais entre 3 – 7 nm (Figura 10b).

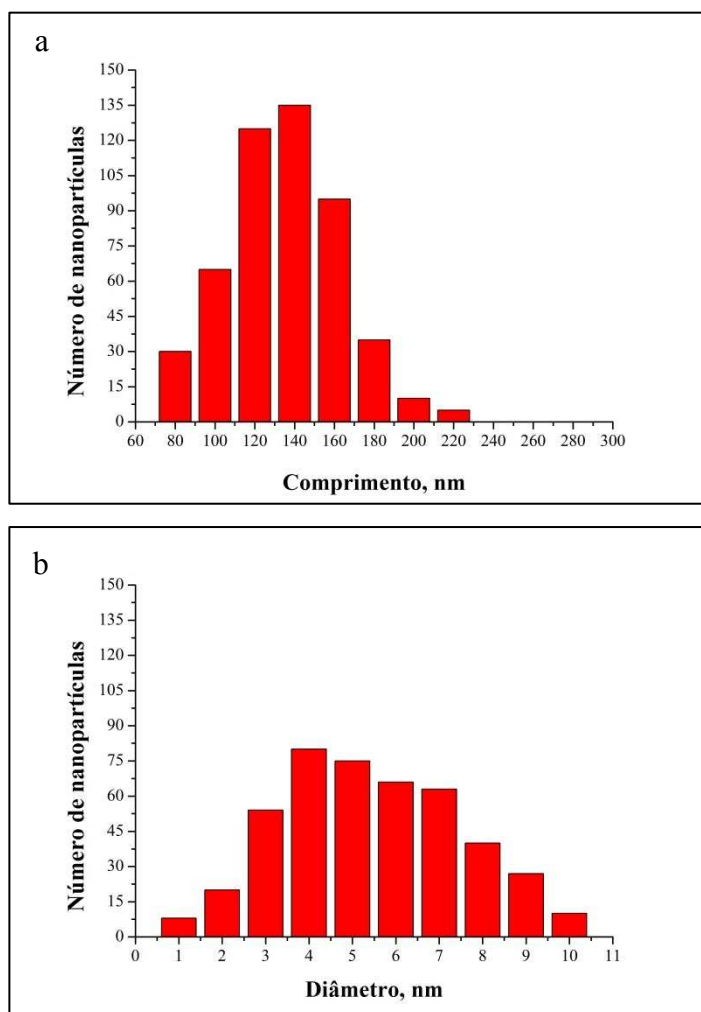


Figura 10. Distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) dos nanocristais em suspensão, obtidos da polpa com fibras desintegradas (Polpa 2).

Os valores médios de comprimento e diâmetro dos nanocristais obtidos a partir da polpa desintegrada estão de acordo com Beck-Candanedo et al. (2005), que encontraram valores de 147 ± 7 nm e $4,8 \pm 0,4$ nm, Mesquita et al. (2010), 145 ± 25 nm e $6 \pm 1,5$ nm. Por outro lado, Wang et al. (2012) encontraram valores médios de diâmetro superior aos obtidos neste trabalho, 17,3 nm.

Já os nanocristais derivados da hidrólise da polpa proveniente da madeira de reação, mensurados através de imagens obtidas por MET tiveram em média $3 \pm 0,3$ nm de diâmetro, e 304 ± 22 nm de comprimento (Figura 11). Esses valores foram

confirmados por microscopia de força atômica (MFA). O valor médio do comprimento dos CNC's da polpa 3 foi 97% maior em relação ao valor médio de comprimento dos CNC's da polpa 1.

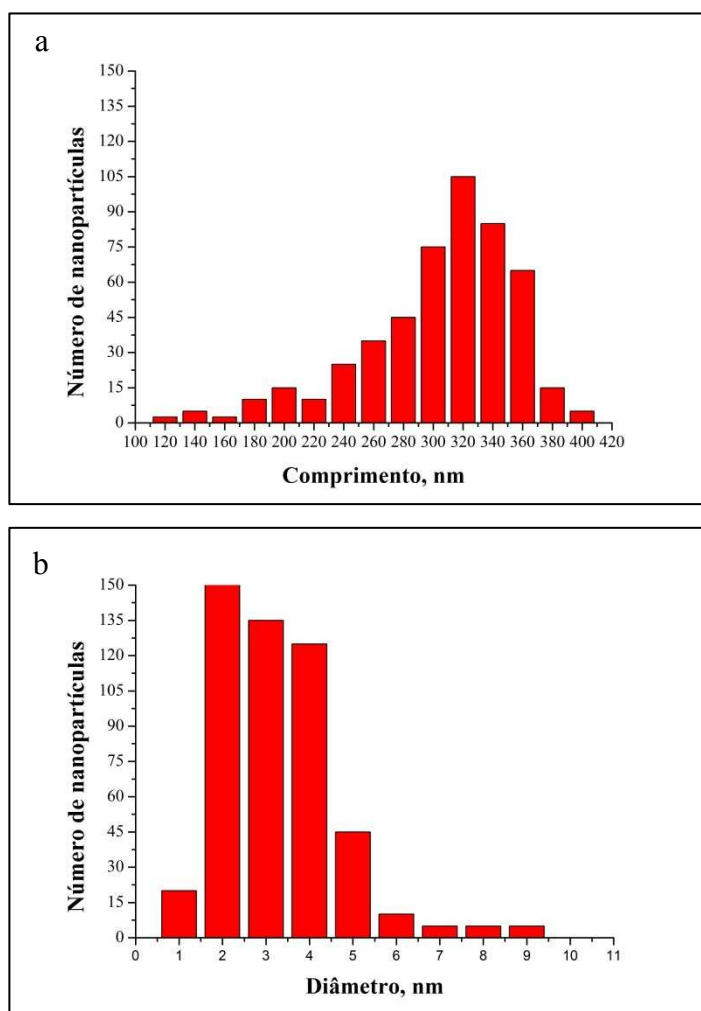


Figura 11. Distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) dos nanocristais em suspensão, obtidos da polpa proveniente da madeira de reação com fibras desagregadas (Polpa 3).

Na população houve nanocristais variando de 260 - 340 nm de comprimento, sendo que mais de 50% da população apresentaram comprimento entre 300 - 340 nm (Figura 11a). Em relação ao diâmetro, houve nanocristais variando 1 - 9 nm, sendo que 82% da população era nanocristais entre 2 - 4 nm (Figura 11b). Os nanocristais

da polpa 3 foram mais compridos que os obtidos a partir da polpa com fibras desagregadas (polpa 1) e da polpa com fibras desintegradas (polpa 2).

3.3. Caracterização morfológica dos microcristais de celulose

Além dos nanocristais obtidos, as fibras restantes parcialmente hidrolisadas encontravam-se na forma de cristais em escala micrométrica, denominados de microcristais de celulose (CMC).

As observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos microcristais tanto da polpa 1 quanto da polpa 2, reportaram micropartículas com diversos formatos, tais como cilíndricos, ovais, algumas formas irregulares, e a maior incidência foi micropartículas de forma alongada semelhante a bastonetes (Figura 12a). Além disso, pode-se observar que muitas partículas formaram pequenos feixes agregados (Figuras 12b), provavelmente devido à liofilização das mesmas. De acordo com Santos e Tavares (2013), essa tendência de aglomeração ocorre em função da presença dos grupos hidroxilas em sua superfície.

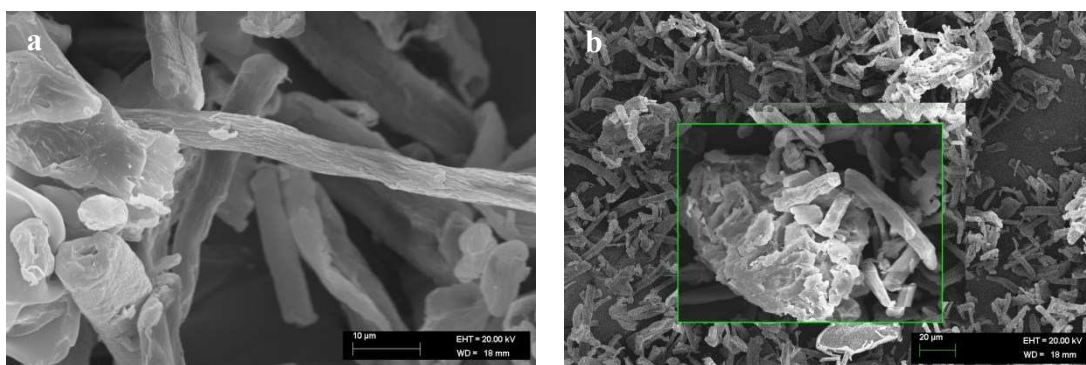


Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microcristais. (a) formato de bastonete, (b) aglomerado de micropartículas.

Na polpa composta por fibras desagregadas (polpa 1), os microcristais mensurados através de imagens obtidas por MEV, tiveram comprimento médio de 37

$\pm 2,2 \mu\text{m}$, variando entre 1 - 55 μm , sendo que a maior frequência da população mensurada (43%) esteve na faixa de 35 - 40 μm (Figura 13a). Quanto ao diâmetro, o valor médio dos microcristais derivados da hidrólise da polpa 1 foi de $2,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Todavia, houve microcristais com diâmetro em escala de nanômetros, e outros alcançaram até 5 μm , sendo que mais de 90% dos microcristais mensurados tiveram entre 1 - 4 μm de diâmetro (Figura 13b).

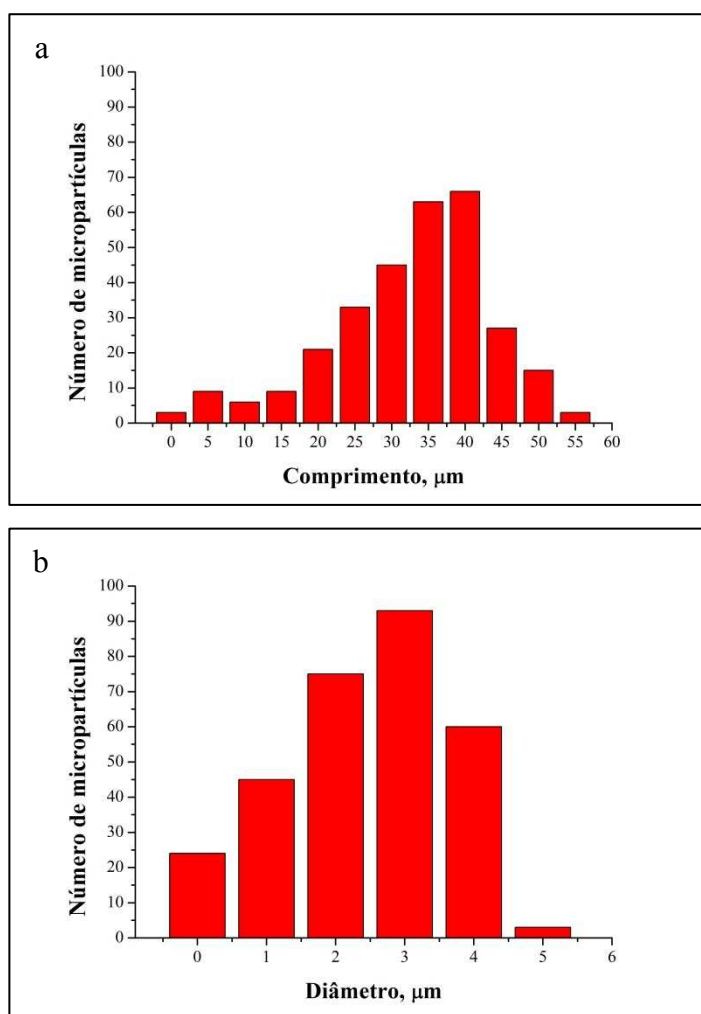


Figura 13. Distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) dos microcristais, obtidos da polpa com fibras desagregadas (Polpa 1).

Na polpa com fibras desintegradas (polpa 2), os microcristais tiveram menores dimensões que os da polpa 1, em média $22 \pm 1,2 \mu\text{m}$ de comprimento, e $1,4$

$\pm 0,2 \mu\text{m}$ de diâmetro, sendo que mais de 50% da população de microcristais mensurados tiveram entre 10 - 30 μm de comprimento (Figura 14a) e, 90% com 1 - 3 μm de diâmetro (Figura 14b).

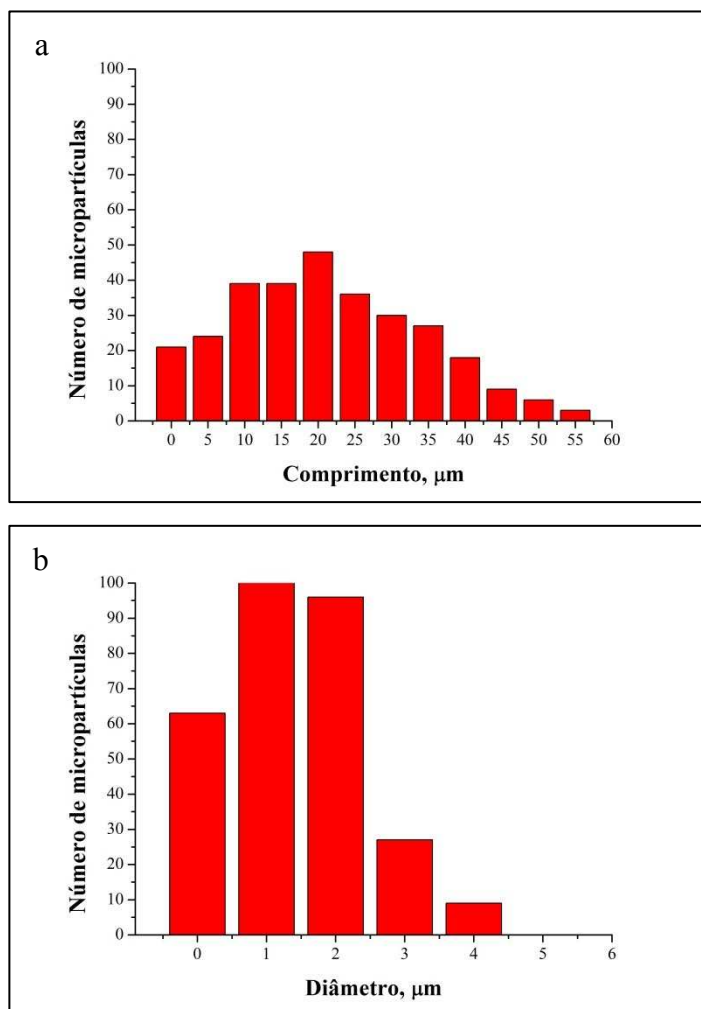


Figura 14. Distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) dos microcristais, obtidos da polpa com fibras desintegradas (Polpa 2).

Considerando que a fibra de eucalipto tem aproximadamente 5 μm de espessura de parede celular, e 1000 μm de comprimento (BOSCHETTI et al., 2015), os valores das dimensões dos microcristais estão refletidos diretamente em fragmentos de fibras parcialmente hidrolisadas, sendo o comprimento das fibras reduzido em 25 - 30 vezes, e o diâmetro reduzido pela metade. Microcristais de celulose com comprimentos maiores aos encontrados da hidrólise da polpa, foram

observados por Pasqualoto et al. (2005) em uma faixa de 30 - 118 μm , com média de 74 μm ; por Rojas et al (2011), 240 μm ; e Tomar et al. (2015) com micropartículas entre 50 - 170 μm .

Além dos nanocristais obtidos da hidrólise da polpa 3, as fibras restantes parcialmente hidrolisadas, em sua maioria, tiveram dimensões em escala micrométrica. Quando analisados por MFA em solução, os microcristais da polpa 3 demonstraram ser, na realidade, aglomerados de nano e micropartículas (Figura 15a). No entanto, após a sua liofilização, as micropartículas mensuradas em pó por meio de imagens obtidas por MEV, tiveram na sua maioria, formato de bastonete, com média de $15 \pm 1,1 \mu\text{m}$ de comprimento e $1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ de diâmetro (Figura 15b).

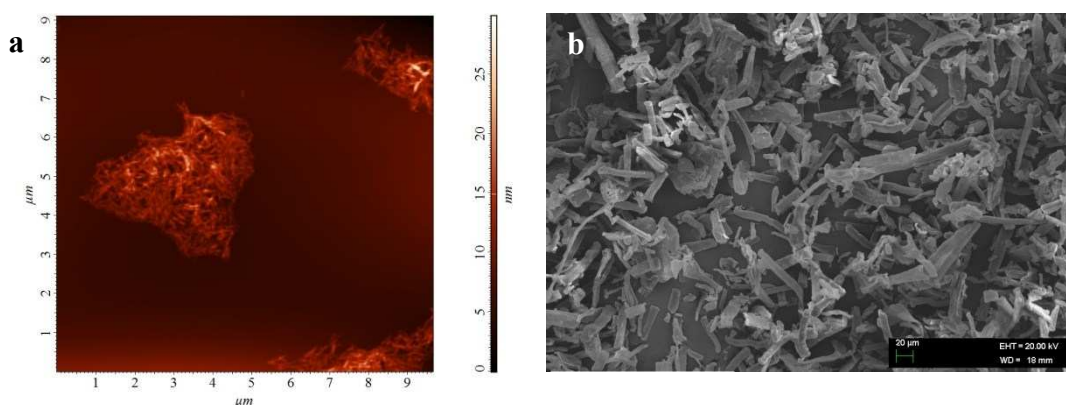


Figura 15. (a) Imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA) dos microcristais em solução, (b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microcristais em pó.

O comprimento dos microcristais variou de 1 - 45 μm , sendo que a maior frequência da população mensurada (60%) ficaram na faixa de 5 - 20 μm (Figura 16a). O valor médio dos microcristais derivados da polpa da madeira de reação, tiveram comprimento 60% e 32% menor, em relação aos microcristais das polpas 1 e 2, respectivamente. Sendo esse valor mais baixo que os citados na literatura para

microcristais (PASQUALOTO et al., 2005; ROJAS et al., 2011; TOMAR et al., 2015).

O diâmetro médio dos microcristais produzido a partir da hidrólise da polpa 3 foi $1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Entretanto, foram observados microcristais com diâmetro em escala de nanômetros (9% da população), e outros alcançaram até $4 \mu\text{m}$, sendo que mais de 90% dos microcristais mensurados tiveram entre $0 - 3 \mu\text{m}$ de diâmetro (Figura 16b)

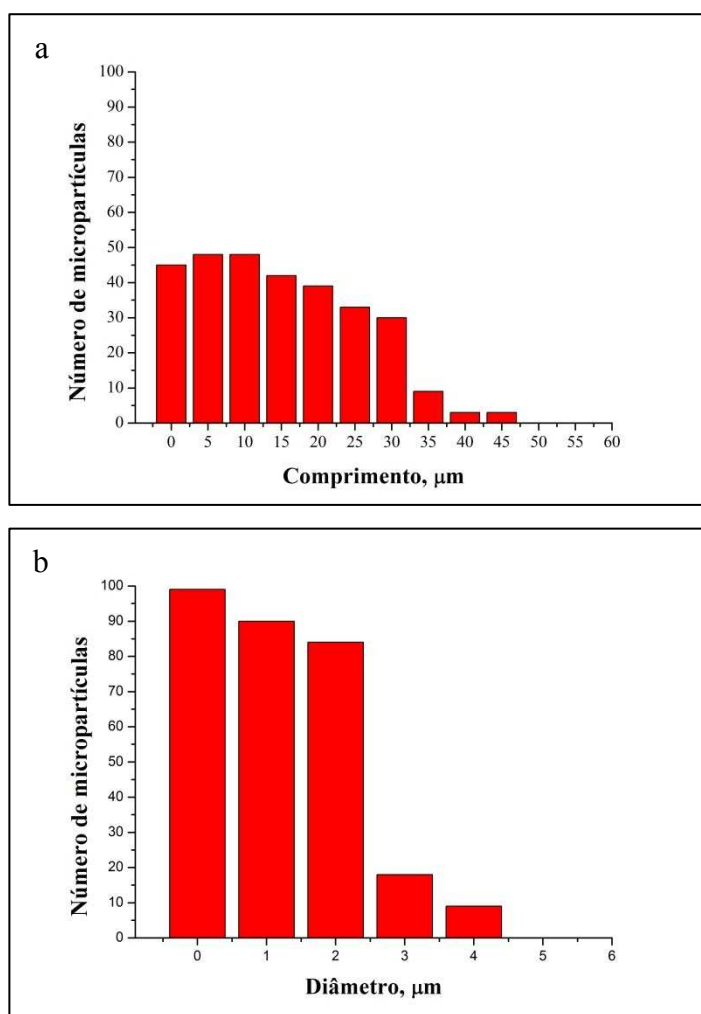


Figura 16. Distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) dos microcristais, obtidos da polpa proveniente da madeira de reação com fibras desagregadas (Polpa 3).

3.4. Índice de cristalinidade das polpas e dos respectivos nanocristais e microcristais de celulose derivados

Os difratogramas de raios X das polpas com fibras desagregadas, desintegradas e provenientes da madeira de reação antes da hidrólise mostraram padrões típicos de um material semicristalino (Figura 17), com regiões amorfas e picos cristalinos.

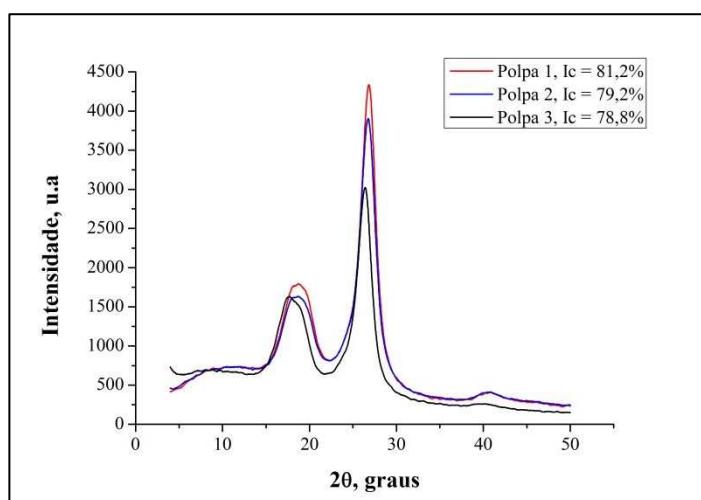


Figura 17. Difratograma de raios X e índice de cristalinidade das polpas com fibras desagregadas (Polpa 1), fibras desintegradas (Polpa 2), e fibras proveniente da madeira de reação (Polpa 3).

A desintegração das fibras reduziu a intensidade do pico cristalino em 12% em relação à desagregação, sendo responsável por diminuir o índice de cristalinidade de 81,2% (Polpa 1) para 79,2% (Polpa 2), redução de 2,5%. A degradação parcial da celulose por meio de desintegração das fibras também foi observada pela redução do grau de polimerização em 5%, e teor de celulose e hemiceluloses semelhantes (Tabela 2).

A polpa 3 proveniente da madeira de reação teve menor índice de cristalinidade (78,8%), comparado a polpa 1 (redução 31%), e a polpa 2 (redução de 21%), em decorrência do menor pico cristalino. Todavia, a menor intensidade do

pico cristalino da polpa da madeira de reação não indica uma maior degradação da cadeia de celulose, visto que o seu grau de polimerização é maior (Tabela 2). Na madeira de reação em eucalipto, as fibras têm a presença da camada gelatinosa, com alto teor de celulose e microfibrilas organizadas, formando uma estrutura altamente cristalina (WASHUSEN; EVANS, 2001; RUELLE et al. 2007; LEPPANEN et al. 2011). Além disso, foi observado que a polpa 3 apresentou menor intensidade de regiões amorfas em relação as polpas 1 e 2, a qual é justificado pela composição química da polpa da madeira de reação, que tem menor teor de hemiceluloses (Tabela 2), que são componentes amorfos (UM; BAE, 2011).

Nota-se na figura 17 que houve um mesmo ângulo de difração para os halos amorfos ($2\theta = 22,3^\circ$) e picos cristalinos ($2\theta = 26,8$) nas polpas 1 e 2. Já a polpa proveniente da madeira de reação com fibras desagregadas (polpa 3) teve ângulo de difração para o halo amorfo ($2\theta = 21,7^\circ$) e pico cristalino ($2\theta = 26,4^\circ$). Essas curvas apresentadas no difratograma da Figura 17 são características da celulose I polimorfa (ZUGENMAIER, 2008; LIU; HU, 2008). Isso evidencia que a desintegração das fibras, apesar da redução da cristalinidade, não modificou o polimorfismo da Celulose I da polpa comercial. Ainda, esses resultados demonstram que mesmo com o tratamento alcalino em algumas etapas de branqueamento, como a pré-deslignificação com oxigênio e a extração alcalina, também não houve modificação no polimorfismo da Celulose I das polpas analisadas, a comercial e proveniente da madeira de reação.

Valores próximos de índice de cristalinidade e o polimorfismo da Celulose I também foram encontrados por Lengowski et al (2013) em polpa kraft branqueada de eucalipto e, na mesma sequência de branqueamento utilizada na polpa da madeira de reação (D_{HT}-EP-D-P). Azevedo et al., (2008) também afirmaram não ter encontrado

modificação do polimorfismo da Celulose I em polpa de madeira normal de eucalipto.

Por outro lado, a hidrólise aplicada das polpas kraft branqueadas de eucalipto modificou o percentual cristalino dos nanocristais e dos microcristais de celulose em relação à celulose das respectivas polpas. Os nanocristais derivados das polpas com fibras desagregadas (Polpa 1), desintegradas (Polpa 2), e provenientes da madeira de reação (Polpa 3) tiveram curvas características do da celulose I polimorfa (ZUGENMAIER, 2008). A celulose I é menos reativa que a celulose II (LIU; HU, 2008) e, termodinamicamente menos estável (KROON-BATENBURG; KROON, 1997). O índice de cristalinidade médio foi de 74,6%; 76,8%; e 78,2% para os nanocristais obtidos das polpas 1, 2 e 3, respectivamente (Figura 18). Esses valores representam redução de 8%, 3% e 1% em relação ao índice de cristalinidade das respectivas polpas.

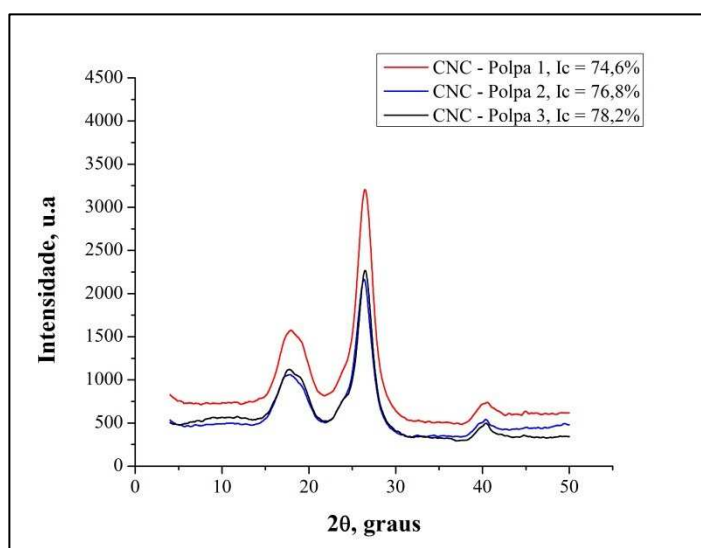


Figura 18. Difratograma de raios X e índice de cristalinidade dos nanocristais derivados das polpas com fibras desagregadas (Polpa 1), fibras desintegradas (Polpa 2), e polpa proveniente da madeira de reação (Polpa 3).

Os microcristais derivados das polpas com fibras desagregadas (Polpa 1), desintegradas (Polpa 2), e provenientes da madeira de reação (Polpa 3) tiveram curvas características do da celulose I polimorfã (ZUGENMAIER, 2008), e índice de cristalinidade médio de 72,2%; 74,5%; e 78,2%, respectivamente (Figura 19). Esses valores representam redução de 10%, 6% e 2% em relação ao índice de cristalinidade das respectivas polpas. Os valores do índice de cristalinidade dos microcristais derivados das três polpas estão próximos aos observados por Terinte et al (2011) para a celulose I (65 – 83%).

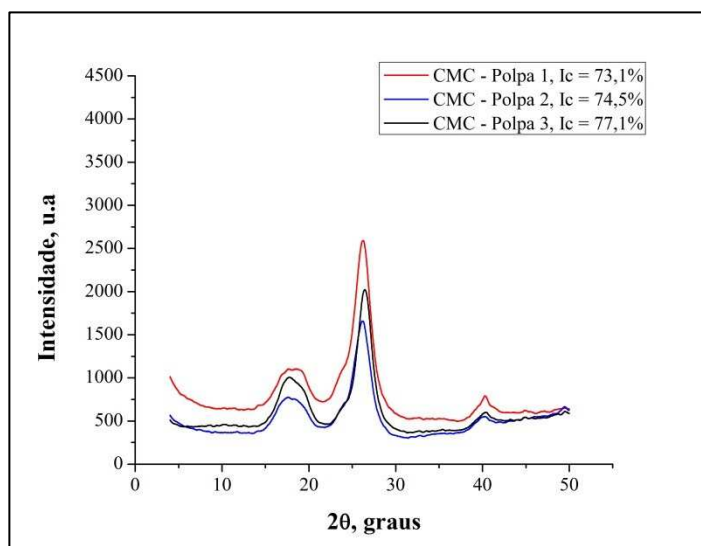


Figura 19. Difratograma de raios X e índice de cristalinidade dos microcristais derivados das polpas com fibras desagregadas (Polpa 1), fibras desintegradas (Polpa 2), e polpa proveniente da madeira de reação (Polpa 3).

As reduções no índice de cristalinidade dos nanocristais e microcristais em relação à polpa podem ser explicadas pela hidrólise parcial das regiões amorfas e, pela degradação parcial da estrutura cristalina dos nanocristais e microcristais, ocorridas durante a hidrólise (BONDESON et al., 2006). Na polpa 1, a redução do índice de cristalinidade dos nanocristais e microcristais são justificados apenas pela degradação parcial da estrutura cristalina, pois ocorreu uma redução de 26% e 30%,

respectivamente, da intensidade do pico cristalino, enquanto que a intensidade do halo amorfo permaneceu a mesma da polpa.

Na polpa 2, a redução dos índices de cristalinidade dos nanocristais e microcristais é explicada tanto pela degradação parcial das regiões amorfas quanto pela degradação parcial das regiões cristalinas da celulose, pois houve uma redução de 45% e 57% na intensidade do pico cristalino dos nanocristais e microcristais, respectivamente, e, houve uma redução de 38% e 47% na intensidade do halo amorfo dos nanocristais e microcristais, respectivamente. Além disso, a redução dos nanocristais e microcristais se justifica pela solubilização parcial das regiões amorfas e cristalinas, evidenciadas pela perda de massa de 46%, após a hidrólise.

Na polpa 3, a redução do índice de cristalinidade se deve a degradação parcial das regiões amorfas e da celulose cristalina. Verificou-se nos nanocristais da polpa 3, redução de 33% da intensidade do pico cristalino e de 28% do halo amorfo, respectivamente. Para os microcristais, a redução foi de 25% da intensidade do pico cristalino e de e 19% do halo amorfo.

Outro fator que pode ter contribuído para a redução do índice de cristalinidade foi a possível presença de alguns açúcares derivados da solubilização das hemiceluloses, tais como as pentoses e hexoses, que modificaram a coloração dos nanocristais. Do mesmo modo, porém, em celulose nanofibrilada, Kumar et al. (2014) verificaram que a presença de compostos cromóforos reduziu o índice de cristalinidade.

4. CONCLUSÕES

As variáveis tempo e temperatura, influenciaram no rendimento e nas características dos nanocristais e dos microcristais obtidos das três diferentes polpas hidrolisadas. As melhores condições de hidrólise para cada polpa considerando o rendimento dos nanocristais, de microcristais, e seus respectivos valores de mercado foram: polpa 1 (55 °C e 120 minutos de hidrólise), polpa 2 e 3 (50 °C e 120 minutos de hidrólise).

A hidrólise da polpa de fibras desagregadas (polpa 1) foi dificultada pela integridade das fibras. A desintegração das fibras facilitou a hidrólise da polpa 2 e aumentou o rendimento de nanocristais. A polpa proveniente da madeira de reação (polpa 3) foi facilmente hidrolisada e convertida em nanocristais comparada as demais polpas.

Os nanocristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de agulhas, diâmetro médio de 6, 4 e 3 nm, comprimento médio de 154, 130 e 304 nm, e índice de cristalinidade de 74,6; 74,5; e 78,2%. Os microcristais tiveram formato de bastonete, diâmetro médio de 2,4; 1,4; e 1,1 µm, comprimento médio de 37, 22 e 15 µm, e índice de cristalinidade de 73,1; 74,5; e 77,1%, respectivamente.

O polimorfismo da celulose das três polpas, assim como os respectivos nanocristais e microcristais derivados foi da celulose tipo I.

5. REFERÊNCIAS

AGUAYO, M. G., MENDONÇA, R. T., MARTÍNEZ, P., RODRÍGUEZ, J., PEREIRA, M, Determination of differences in anatomical and chemical

characteristics of tension and opposite wood of 8-year old *Eucalyptus globulus*. Maderas: Ciencia y Tecnologia, v.12, n.3, p.241-251, 2010.

AZEVEDO, M. A. B.; Pasa, V. M. D.; COLODETTE, Jorge Luiz; Fontes, M. P. F. Os efeitos de várias condições de branqueamento na estrutura cristalina de celulose Kraft de eucalipto. 2008. In: XXII Encontro Regional da SBQ-MG. 2008.

BARBOSA, B. M., COLODETTE, J. L., LONGUE JÚNIOR, D., GOMES, F. J. B., MARTINO, D. C. Preliminary studies on furfural production from lignocellulosics. Journal of Wood Chemistry and Technology, v.34, n.3, p.178-190. 2014.

BRAS, J; VIET, D; BRUZZESE, C; DUFRESNE, A. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. Carbohydr Polym. v.84, n.1, p:211–215, 2011.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. Biomacromolecules, v.6, n.2, p.1048-1054. 2005.

BOSCHETTI, W. T. N; PAES. J. B; OLIVEIRA, J. T. S; DUDECKI, L. Características anatômicas do lenho de reação de árvores inclinadas de eucalipto para produção de celulose. Pesq. agropec. bras. v.50, n.6, 2015.

BONDESON, D., MATHEW, A., OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. Cellulose, v.13, p:171–180. 2006.

CHEN Y, LIU C, CHANG P. R, CAO X, ANDERSON D. P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. Carbohydr Polym, v.7, n.4, p:607–615. 2009.

CHEN, W., YU, H., LIU, Y., CHEN, P., ZHANG, M., HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. Carbohydrate Polymers, v.83, n.4, p:1804-1811. 2011.

CHEN, H. Biotechnology of Lignocellulose. Springer Netherlands. 2014. 510p.
CHEN, L., WANG, Q., HIRTH, K., BAEZ, C., AGARWAL, U. P., ZHU, J. Y. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. Cellulose, v.22, n.3, p.1753-1762. 2015.

CLAIR, B., GRIL, J., DI RENZO, F., YAMAMOTO, H., QUIGNARD, F. Characterization of a gel in the cell wall to elucidate the paradoxical shrinkage of tension wood. Biomacromolecules, v.9, n.2, p.494-498. 2008.

CHANG, S. S., CLAIR, B., RUELLE, J., BEAUCHENE, J., DI RENZO, F., QUIGNARD, F., ZHAO, G.J., YAMAMOTO, H., AND GRIL, J. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. Journal of Experimental Botany, v.60, n.11, p.3023-3030, 2009.

CÔTÉ JR, W. A, DAY, A. C, TIMELL, T. E. A contribution to the ultrastructure of tension wood fibers. Wood Science and Technology. v.3, p.257-271. 1969.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. Branqueamento de polpa celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. 816p. 2015.

FERREIRA, B. C. S; GIL, L. F; GURGEL, L. V. A; Freitas, R. P. Obtenção de um novo derivado carboxilado de celulose microcristalina: uma síntese fácil e sem solvente. *Rev. Virtual Quim.* v.9, n.1. 2017.

FURUYA, N.; TAKAHASHI. S.; MIYAZAKI, M. The chemical composition of the gelatinous layer from the tension wood of *Populus euroamericana*. *Journal of the Japan Wood Research Society* v.16, p.26-30. 1970.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel*, v.47, p.8, p.36-38, 1986.

GOLDSCHMID, O. Ultravioleta Spectra. In: SARKANEM, K.; LUDWING, C.H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, 1971. p.241-298.

HALLAC, B. B; RAGAUSKAS, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 5: 215–225. 2011.

HALL, M.; BANSAL, P.; LEE, J. H.; REALFF, M. J.; BOMMARIUS, A. S. Cellulose Crystallinity: a Key Predictor of Enzymatic Hydrolysis Rate. *FEBS Journal*, v.277, n.6, p.1571-1582, 2010.

HAMAD, W. Y., HU, T. Q. Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.88, n.3, p:392-402. 2010.

JOUREZ, B.; RIBOUX, A.; LECLERCQ, A. Anatomical characteristics of tension wood and opposite wood in young inclined stems of poplar (*Populus euramericana* CV “Ghoy”). *IAWA Journal*, v.22, p.133–157. 2001.

JUNG, S., FOSTON, M., KALLURI, U. C., TUSKAN, G. A., RAGAUSKAS, A. J. 3D Chemical Image using TOF-SIMS Revealing the Biopolymer Component Spatial and Lateral Distributions in Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51, n. 48, p. 12005-12008, 2012.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 44, n. 22, p:3358-3393, 2005.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. *Tappi Journal*, v.13, n.5, p.25-31, 2014.

LAI, Y. Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: Hon, D.N.S.; Shiraishi. N. (Ed.). *Chemical modification of lignocellulosic materials*. New York: M. Dekker. 1996. p.35-96.

LEPPANEN, K; BJURHAGER, I; PEURA, M; KALLONEN, A; SUURONEN, J. P; PENTTILA, P, LOVE, J; FAGERSTEDT, K; SERIMAA, R. X-ray scattering and microtomography study on the structural changes of never-dried silver birch, European aspen and hybrid aspen during drying. *Holzforschung* v.65, n.6, p:865–873. 2011.

LENGOWSKI, E. C; MUNIZ, G. I. M; NISGOSKI, S; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. *Sci. For.* v.41, n.98, p.185-194, 2013.

LIMA, M. M. S, BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v.25, n.7, p:771-787. 2004.

LIU, Y; HU, H. X-ray Diffraction Study of Bamboo Fibers Treated with NaOH. *Fibers and Polymers*, v.9, n.6, 735-739. 2008.

LYND, L. R.; WEIMER, P. J.; VAN ZYL W.H.; PRETORIUS, I. S. Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Washington, v.66, n.3, p. 506–577, 2002.

MAGATON, A. S., OLIVEIRA, R., LOPES, O. R., MILAGRES, F. R., COLODETTE, J. L., PILÓ-VELOSO, D. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. *Anais... 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 2006.

MESQUITA, J. P; DONNICI, C. L; PEREIRA, F. V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan,” *Biomacromolecules*, v.11, n.2, p:473–480, 2010.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Review*, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

MOON,R; BECK, S; RUDIE, A. W. Cellulose Nanocrystals – A Material with Unique Properties and Many Potential Applications. In: Michael T. Postek; M. T; Moon, R. J; Rudie, A. W; Bilodeau, M. A. *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*. TAPPI press. 2013. 321p.

MORAN J. L, ALVAREZ V. A, CYRAS V.P, VAZQUEZ A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* v.15, p:149–159. 2008.

MÜLLER, M., BURGHAMMER, M., SUGIYAMA, J. Direct investigation of the structural properties of tension wood cellulose microfibrils using microbeam X-ray fibre diffraction. *Holzforschung*, 60, n.5, p:474–479. 2006.

NORBERG, P. H. MEIER, H. Physical and chemical properties of the gelatinous layer in tension wood fibre of aspen (*Populus tremula* L). *Holzforschung*, v.20: p.174-178. 1966.

NOGI, M., IWAMOTO, S., NAKAGAITO H, A. N., YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. *Advanced materials*, v.21, n.16, p:1595-1598, 2009.

PASQUALOTO, K. F., FUNCK, J. A. B., SILVA, F. E. B., KRATZ, C. D. P. Utilização de probitos como instrumento estatístico simples à avaliação da distribuição de tamanho de partículas de dois tipos de celulose microcristalina. *Revista Brasileira de Farmácia*, v.86, p:31-34. 2005.

PENG, B. L., DHAR, N., LIU, H. L., TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.89, n.5, 1191-1206. 2011.

REINER, R. S; RUDIE, A. W. Preparation and Characterization: Process Scale-Up of Cellulose Nanocrystal Production to 25 kg per Batch at the Forest Products Laboratory. In: Michael T. Postek; M. T; Moon, R. J; Rudie, A. W; Bilodeau, M. A. *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*. TAPPI press. 2013. 321p.

ROJAS, J., LOPEZ, A., GUISAO, S., ORTIZ, C. Evaluation of several microcrystalline celluloses obtained from agricultural by-products. *Journal of advanced pharmaceutical technology & research*, v.2, n.3, p.144-150. 2011.

RUELLE, J.; YAMAMOTO, H.; THIBAUT, B. Growth stresses and cellulose structural parameters in tension and normal wood from three tropical rainforest angiosperms species. *BioResources*, v.2, n.2, p.235-251. 2007.

SANTOS, F. A., TAVARES, M. I. B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli (ácido láctico) e celulose microcristalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.23, n.2, 2013.

SCAN: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee. *SCAN-test Methods*; Stockholm, Sweden, 2004.

SEGAL, L; CREELY, J. J; MARTIN, A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Res*, v.29, p. 786-794, 1959.

SHINODA R., SAITO T., OKITA Y., ISOGAI A. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, *Biomacromolecules*, v.13, p:842-849. 2012.

TANPICHAI, S. F. QUERO, M. NOGI, H. YANO, R. J. YOUNG, T. LINDSTROM, W. W. SAMPSO; EICHHORN, S. J. "Effective Young's Modulus of Bacterial and Microfibrillated Cellulose Fibrils in Fibrous Networks," *Biomacromolecules*, v.13, n.5, p. 1340-1349. 2012.

TAPPI: Technical association of the pulp and paper industry. *Tappi standard methods*. Atlanta: TAPPI, 2000.

TERINTE, N., IBBETT, R., SCHUSTER, K. C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, n.89, p:118-131. 2011.

TOMAR, M., SINGH, A. K., SINHA, A. R. Physicochemical parameter of microcrystalline cellulose and the most acceptability in pharmaceutical Industries. *Journal of Innovations in Pharaceuticals and biological Sciences*, v.2, n.4, p.570-578. 2015.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. *Tappi Journal*, v.49, n.4, p.258-262, 1996.

WANG, Q. Q; ZHU, J. Y; REINER, R. S; VERRILL, S. P; BAXA, U; MCNEIL, S. E. Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CMC) and CNC. *Cellulose*, v.19, n.6, p. 2033-2047, 2012.

WASHUSEN, R.; EVANS, R. The association between cellulose crystallite width and tension wood occurrence in *Eucalyptus globulus*. *IAWA Journal*, v.22. p.235-243, 2001.

ZHANG, J., ELDER, T. J., PU, Y., RAGAUSKAS, A. J. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, v.69, n.3, p:607-611, 2007.

ZHU, J. Y. Eucalyptus for the Production of Cellulose Nanomaterials and Sugars. 7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp, Vitória, Espírito Santo, Brazil. May 26-29, 2015. 6p.

ZUGENMAIER, P. Crystalline Cellulose and Derivatives. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 285p. 2008.

**CAPITULO III - EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS E
MICROCRISTAIS DE CELULOSE EM ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO
PARA COLAGEM DE MADEIRA**

EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS E MICROCRISTAIS DE CELULOSE EM ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA

Resumo: Os nanocristais e os microcristais de celulose são nanomateriais que além das dimensões reduzidas, têm baixa densidade, alto grau de cristalinidade, alta rigidez, elevado módulo de elasticidade, e alta área superficial para ligações com polímeros e resinas, os quais podem ser uma alternativa como aditivo para minimizar a baixa resistência a umidade do adesivo ureia-formaldeído. O objetivo principal deste capítulo foi avaliar o efeito da adição de nanocristais e microcristais de celulose nas propriedades do adesivo à base de ureia-formaldeído (UF), e na resistência ao cisalhamento da linha de cola em juntas coladas de madeira de eucalipto. Para tanto foram adicionados ao adesivo UF, às proporções de 0, 1, 3 e 6% de nanocristais de celulose comercial e obtidos em laboratório e, 0; 0,25; 0,5; e 0,75% de microcristais de celulose obtidos em laboratório e carboximetil celulose. Foram avaliadas as propriedades do adesivo e a resistência na linha de cola nas condições a seco e a úmido. Verificou-se que a adição de nanocristais no adesivo UF interferiu no teor de sólidos, pH, tempo de gelatinização, viscosidade, e no tempo de trabalho. Por outro lado, a adição de nanocristais aumentou a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido das juntas coladas. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento a seco e a úmido, com adições superiores a 3% de nanocristais, destaca-se que todas as proporções tiveram resistência superior à testemunha. Já a adição de microcristais não influenciou no teor de sólidos, no pH, no tempo de gelatinização, com exceção do tempo de trabalho. Porém, a adição limite de 0,75% de CMC e de CMeC afetou significativamente na viscosidade. A adição de CMC e

CMeC ao adesivo UF aumentou a resistência ao cisalhamento nas condições seca e úmida das juntas coladas até a proporção de adição de 0,5% com base no teor de sólidos do adesivo. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento, nas condições seca e úmida, com a adição de 0,5% até 0,75% de CMC e de CMeC, todas as proporções de adições contribuíram para um aumento da resistência, quando comparado com o adesivo testemunha. Conclui-se que os nanocristais e microcristais de celulose são partículas eficazes de reforço quando associado à matriz polimérica do adesivo ureia-formaldeído, em decorrência das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da UF e CNC/CMC, que aumentou a interação madeira-adesivo, adesivo-nanocristais, e adesivo-microcristais. A sua aplicação como aditivo na proporção de 3% de nanocristais e 0,5% de microcristais é recomendado, a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo UF, assim como sua resistência à umidade.

Palavras chave: Aditivos; Nanotecnologia; Reforço; propriedades do adesivo; Resistência do adesivo.

1. INTRODUÇÃO

Cristais de celulose podem ser obtidos a partir da hidrólise ácida de fibras celulósicas, que é um produto abundante e renovável. A adição de ácido concentrado às fibras celulósicas age nas regiões amorfas, tendo como consequência a redução das fibras em pequenas partículas com alto grau de cristalinidade, conhecidas como nanocristais e microcristais de celulose (LIMA; BORSALI, 2002; BECK-CANDANEDO et al., 2005; BONDESON et al., 2006; BRAS et al., 2011; HAMAD; HU, 2010; WANG et al., 2012).

De modo geral, tanto os nanocristais quanto os microcristais de celulose, além das dimensões reduzidas e alto grau de cristalinidade, apresentam baixa densidade, alta rigidez, elevado módulo de elasticidade, e alta área superficial para ligações com polímeros e resinas (NOGI et al., 2009; MOON et al., 2011; SHINODA et al., 2012; TANPICHAI et al., 2012; SUN et al., 2016; FERREIRA et al., 2017). Além disso, a abundância de grupos hidroxilas expostos nas superfícies dos cristais aumentam sua reatividade química, e podem ser facilmente modificados para obter propriedades de superfície diferentes, e ser utilizados para uma ampla gama de suspensões. Desta forma, os cristais de celulose têm sido amplamente aplicados como material de reforço de matrizes poliméricas (PU et al., 2007; HUBBE et al., 2008; MOON et al., 2013; NG et al., 2015; SUN et al., 2015).

Quanto à forma e as dimensões, os nanocristais apresentam-se, geralmente, em formato de agulhas e dimensões entre 2-30 nm de diâmetro, e 50-500 nm de comprimento, podendo exceder 1 µm em alguns casos, dependendo da matéria prima a partir do qual foram obtidas as fibras celulósicas e extraídos os nanocristais (BECK-CANDANEDO et al., 2005; ZULUAGA et al., 2007; HUBBE et al., 2008

MESQUITA et al., 2010; BÖRJESSON; WESTMAN; 2015; SILVA, 2016). Os microcristais, por sua vez, têm forma de bastões com morfologia bastante heterogênea, e dimensões variando entre de 1 – 200 µm (YAN et al., 2007; ADSUL et al., 2012; SHANKAR; RHIM, 2016). No aspecto morfológico, quanto menor as dimensões das partículas, maior a sua interação em matrizes poliméricas.

Além dos cristais de celulose citados acima, outros tipos de cristais podem ser obtidos a partir destes, tais como os derivados ésteres de ácidos orgânicos e inorgânicos e os éteres, os quais já são amplamente produzidos e, suas aplicações técnicas são encontradas principalmente em indústrias que empregam espessantes à base de celulose. Os éteres de celulose incluem principalmente a metilcelulose (MC), metilhidróxido propila celulose (MHPC), hidroxietil celulose (HEC) (SEBTI et al., 2003; VILLALOBOS et al., 2005) e, especialmente a carboximetil celulose (CMcC), que é muito utilizada pelas indústrias farmacêutica e alimentícia em decorrência das suas propriedades de gelatinização, solubilidade em água, além das propriedades espessantes (GHANBARZADEH; ALMASI, 2011).

Por outro lado, quando se trata de polímeros, tem-se a ureia-formaldeído (UF), um adesivo largamente utilizado pela indústria de painéis de madeira reconstituída e painéis de madeira laminada, por ser de baixo custo, incolor, possuir solubilidade em água, além da facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura a baixas temperaturas (PIZZI, 2003). No entanto, é obtido de fontes não renováveis, há emissão de formaldeído, tem desempenho mecânico limitado quando comparado a outros adesivos sintéticos de madeira (EICHHORN et al., 2010), além de apresentar baixa resistência à umidade em decorrência da presença de grupos terminais com facilidade de hidrólise, cujas ligações são fracas (PIZZI, 2003), e que pode ser intensificado com a redução da relação molar

ureia:formaldeído, disponibilizando maior quantidade de grupos terminais hidroxílicos livres para interagir com moléculas de água (SELLERS, 1994).

Logo, o uso de aditivos a composição dos adesivos UF pode ser uma alternativa para minimizar tais problemas, de forma a aumentar a sua resistência a umidade e conseqüentemente aumentar a gama de produtos colados de madeira, além de melhorar o desempenho do adesivo. Há indicativos de que pequenas proporções de nanocelulose podem aumentar a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido do adesivo UF, conforme observado por Damásio et al. (2017). Nesse sentido, o uso de cristais de celulose como aditivos torna-se uma alternativa promissora, pois as hidroxilas das superfícies dos cristais podem interagir com as hidroxilas livres da UF, de forma a proporcionar maior interação da interface adesivo/madeira, adesivo/cristais e cristais/madeira.

Assim, o objetivo principal deste capítulo foi avaliar o efeito da adição de nanocristais e microcristais de celulose nas propriedades do adesivo à base de ureia formaldeído (UF), e na resistência ao cisalhamento da linha de cola em juntas coladas de madeira de eucalipto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foi utilizado o adesivo à base de ureia-formaldeído (UF), fornecido pela empresa Duratex S.A. Utilizaram-se também quatro aditivos tendo como base os cristais de celulose, a saber: 1) celulose nanocristalina obtida em laboratório (CNC_L); 2) celulose nanocristalina comercial (CNC_C) adquirida do *Process Development*

Center, da Universidade de Maine, em Orono, EUA, provenientes de polpa celulósica originada de um mix de espécies de coníferas; 3) celulose microcristalina obtida em laboratório (CMC_L); 4) celulose microcristalina comercial tratada com ácido monocloroacético e hidróxido de sódio, denominada carboximetil celulose (CMeC), adquirida da indústria Dipa Química.

Para extração de celulose nanocristalina e microcristalina laboratorial (CNC_L e CMC_L) utilizou-se polpa kraft de eucalipto branqueada, fornecida pela Cenibra S.A.

2.2. Obtenção da celulose nanocristalina e microcristalina em laboratório

A extração dos nanocristais e dos microcristais foi realizada por meio de hidrólise ácida, baseada na metodologia proposta por Beck-Candanedo et al (2005) e Wang et al. (2012). Para tanto, as fibras da polpa celulósica foram desintegradas em um moinho de facas tipo willye (American Lab/ Star FT 50) e classificadas em peneira de 20 mesh.

A hidrólise foi realizada em um *Erlenmeyer* com ácido sulfúrico concentrado em 60 % m/m, relação ácido polpa 8:1 (v/m), à 50 °C por uma hora, sendo a temperatura controlada por banho de água acoplado em termostato e aquecedore/resfriador digital. Transcorrido o tempo de reação, a solução foi diluída em água deionizada (10 vezes), seguido por banho de gelo até atingir a temperatura de 20 °C.

Após a hidrólise, a polpa foi centrifugada a 4.000 RPM, por 5 minutos, para separar a fração líquida (ácido residual e açúcares solubilizados) do precipitado (polpa hidrolisada). O precipitado foi diluído em água deionizada (DI) e centrifugados novamente para remoção do excesso de ácido remanescente, sendo

este processo repetido duas vezes. Posteriormente, a polpa hidrolisada foi dialisada em tubos com membrana de celulose com dimensões de 43 mm x 27 mm, (Sigma-Aldrich) em água DI até a estabilização do pH. Após a estabilização do pH da água de diálise, a solução foi centrifugada a 10.000 RPM, por 10 minutos, para separar a suspensão sobrenadante contendo nanocristais (CNC) do precipitado contendo microcristais (CMC).

As soluções de CNC e CMC foram armazenadas em um recipiente de alumínio com tampa, congelados a -80 °C por 24 horas, e posteriormente liofilizadas por 72 horas (LIOTOP/ LP510). Os nanocristais e os microcristais de celulose, ambos na forma de pó, foram processados em um moinho pulverizador (FRITSCH/ Pulverisette 14).

2.3. Caracterização dos cristais de celulose

A morfologia dos nanocristais de celulose (CNC_L e CNC_C) foi realizada por meio de imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão - MET (Libra 120, Zeiss) a 80 kV. Para tanto, os nanocristais em solução (0,5 g/l) foram sonicados por 5 minutos a 16 kHz (Soni-tech ultrasonic cleaning, SONI-TOP 412), e depois depositados sobre grids de cobre de 300 mesh recobertos com Formvar (0,5% em clorofórmio). Posteriormente, gotejou-se sobre os nanocristais uma solução de acetato de uranila (2%) como contrastante.

A morfologia dos microcristais de celulose (CMC) e da CarboxiMetil Celulose (CMeC) foi obtida a partir do material em pó por meio de microscopia eletrônica de varredura - MEV (1430 VP, LEO), aceleração de 20 KV, distância de trabalho de 16 - 18 mm, na qual foram fixados em fita carbono dupla face sobre suportes metálicos, e cobertos com ouro por meio de pulverização catódica (Balzers,

SCD50). O comprimento e o diâmetro dos nanocristais e microcristais foram mensurados utilizando-se o programa Image Pro-Plus 4.5.

A análise morfológica dos nanocristais foi confirmada por meio de microscopia de força atômica (MFA). Para tanto, em lâminas de mica foram depositados a suspensão dos CNC sonicados, e posteriormente as lâminas foram secas em estufa a 100 °C por 3 minutos. Depois, as lâminas foram ligadas a um disco de AFM, e as imagens da topografia dos nanocristais foram obtidas no microscópio de varredura por sonda (NT-MDT/Ntegra Prima) e mensurados automaticamente utilizando o software Nova NT-MDT SPM versão 1.0.

Os índices de cristalinidade (I_c) dos cristais de celulose foram determinados pela técnica de difração de raio-X (X-RAY DIFFRACTION SYSTEM, X' Pert PRO), a temperatura ambiente, utilizando filtro de Ni e radiação Co- $k\alpha$ ($\lambda = 1,78890$ Å), variação angular de 4 a 50° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30 mA. Para o cálculo do I_c utilizou-se o software Origin 8.0, de acordo com o método de Segal et al. (1959), por meio da relação entre os picos de intensidade máxima (2θ próximo a 26°) e mínima (2θ próximo a 21°) de difração, após correção da linha base.

Os potenciais Zeta dos cristais de celulose foram determinados pela técnica de espalhamento de luz dinâmico por meio da mobilidade eletroforética (Zetasizer nano series, MALVERN INSTRUMENTS). Os cristais (CMeC, CMC e CNC's) em solução (0,5) g/L foram sonicados, por 5 minutos, a 20 kHz (Soni-tech ultrasonic cleaning, SONI-TOP 412), e posteriormente acondicionados em cubeta de vidro, a 20 °C para a leitura no equipamento.

2.4. Preparação e caracterização do adesivo

Para a preparação das formulações dos adesivos, adicionou-se ao adesivo de ureia-formaldeído, diferentes proporções dos cristais de celulose sobre o teor de sólidos, a saber; 0%, 0,25%, 0,5%, 0,75% de microcristais e 0, 1%, 3% e 6% de nanocristais.

Os nanocristais, comercial e laboratorial, foram inicialmente diluídos em água deionizada (DI) na proporção 3:1 (massa/massa), para depois serem adicionados ao adesivo UF. Já os microcristais e a caboximetil celulose foram adicionados, na forma de pó, diretamente no adesivo. A homogeneização do adesivo com os cristais de celulose foi realizada em agitador mecânico (Marconi/MA259) na velocidade de 25 RPM por cinco minutos.

O teor de sólidos foi calculado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013), evaporando-se a água das amostras, contendo 1 g de adesivo, que foram levados à estufa, à 103 ± 2 °C até atingirem massa constante, em três repetições.

A viscosidade foi obtida por um viscosímetro Brookfield-LV (splinder 3) empregando-se uma velocidade de rotação de 12 rpm, em amostras de aproximadamente 300 mL de adesivo a 24 °C, conforme o método B da ASTM D 1084-9 (1998), em três repetições.

O pH do adesivo foi obtido em pHmetro digital (Digimed, DM-2P), em três repetições.

O tempo de gelatinização foi obtido em amostras de 1 g do adesivo com catalisador. As amostras foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão/adesivo foi aquecido em temperatura de 130 °C, registrando-se o tempo gasto

para a polimerização do adesivo. Foram utilizados 2 % com base o teor de sólidos do adesivo, de sulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20% m/v, como catalisador.

O tempo de trabalho do adesivo foi determinado com o auxílio de um cronômetro, acionado após a adição do catalisador e a viscosidade mensurada em intervalos de 5 minutos, até o adesivo atingir viscosidade próxima a 2.500 cP. O tempo médio de trabalho dos adesivos foram obtidos em duplicata.

2.5. Resistência ao cisalhamento

Para determinar a resistência da linha de cola ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira, foram produzidas juntas coladas constituídas de duas lâminas de *Eucalyptus grandis*, ± 30 anos. As lâminas foram confeccionadas nas dimensões de 40 x 10 x 0,5 cm, e foram condicionadas até atingirem ± 8 % de umidade, base seca. Para a confecção das juntas coladas utilizaram-se duas lâminas sobrepostas, sobre as quais se aplicou 200 g/m² de adesivo, em face dupla, de forma manual, com o auxílio de pincéis. Foram produzidas 6 juntas coladas por tratamento. As juntas ficaram 5 minutos em tempo aberto e posteriormente sobrepostas as faces com o adesivo, sendo pré-prensadas por 10 minutos, e então prensadas em prensa hidráulica (INCO /PHC), à 130 °C, 12 kgf/cm² durante 6 minutos.

Após a prensagem, as juntas coladas foram condicionadas à temperatura de ± 23 °C e umidade relativa de $\pm 65\%$ até alcançarem massa constante. Os corpos de prova foram confeccionados conforme a ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998). A determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola foi realizada em duas condições: i) seco, após a aclimação a 23 °C e 65 % de UR; e ii) úmido, após 24 horas de imersão em água destilada à 25 °C, utilizando-se 20 corpos-de-prova em cada condição, respectivamente.

Os corpos de prova foram submetidos à tensão de ruptura ao cisalhamento na linha de cola em uma máquina pneumática de ensaio de cisalhamento na colagem (Contenco-Pavitest, I 4230). Após o ensaio de ruptura dos corpos de prova, determinou-se, com o auxílio de uma lâmina reticulada, o percentual de falha na madeira, de acordo com critérios estabelecidos pela ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

2.6. Delineamento experimental

Todos os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias.

Os dados da caracterização dos cristais (CNC_L , CNC_C , CMC e CMeC), foram analisados quanto à morfologia (comprimento e diâmetro), índice de cristalinidade, e o potencial zeta. A análise considerou os tratamentos dispostos em um delineamento inteiramente casualizado, com cinquenta repetições para os valores morfológicos, duas repetições para o índice de cristalinidade, e três repetições para o potencial zeta. Os dados foram avaliados estatisticamente por meio de análise de variância, nível de significância de 95% de probabilidade. De acordo com os resultados da análise de variância, as médias obtidas para os tratamentos foram comparados pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.

Para avaliação do efeito da adição dos nanocristais ao adesivo UF, os dados dos resultados das propriedades de resistência da linha de cola (seco e úmido) e falha na madeira, e os dados dos resultados das propriedades dos adesivos: teor de sólidos, viscosidade, pH, tempo de gelatinização, tratados com diferentes tipos de nanocristais (laboratorial e comercial) e adicionados em diferentes proporções (0, 1, 3, e 6%) foram analisados estatisticamente em um delineamento inteiramente casualizado, por meio de análise de regressão. As equações ajustadas, quando

significativas, foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos, e adotando-se um nível de significância de até 95 % de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não lineares. A escolha do modelo se baseou no maior coeficiente de determinação (R^2), teste F significativo, erro padrão da estimativa e na distribuição gráfica dos resíduos.

Para avaliação do efeito da adição dos microcristais (laboratorial e carboximetil celulose) ao adesivo UF, o delineamento experimental foi o mesmo utilizado para avaliar o efeito dos nanocristais, porém nas proporções de adição foram 0; 0,25; 0,5 e 0,75%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos cristais de celulose

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios das propriedades dos cristais de celulose que foram utilizados como aditivo ao adesivo à base de ureia-formaldeído. Nota-se que tanto os CNCs obtidos em laboratório quanto os comercialmente apresentaram comprimentos semelhantes, porém os CNCs comercial tiveram menores diâmetros.

Os valores das dimensões dos CNCs obtidos neste estudo estão de acordo com os observados na literatura para a polpa de eucalipto, que variam entre 150 - 200 nm de comprimento e 2 -10 nm de diâmetro (BECK-CANDANEDO et al., 2005; MESQUITA et al., 2010). De acordo com Moon et al. (2011), há uma grande variação nas dimensões dos CNC's, apresentando dimensões numa de relação de 1-

20 nm de diâmetro e, 50-500 nm de comprimento, dependendo da fonte de matéria-prima e das condições de hidrólise ácida para a sua obtenção.

Tabela 1. Valores médios das propriedades dos cristais de celulose

Propriedades	CNC_{Laboratorial}	CNC_{Comercial}	CMC_{Laboratorial}	CMeC
Comprimento	186 ± 20 nm (c)	190 ± 15 nm (c)	38 ± 10 µm (a)	29 ± 7.5 µm (b)
Diâmetro	6 ± 3 nm (c)	3 ± 0,5 nm (d)	9 ± 2.5 µm (a)	6 ± 2.2 µm (b)
Índice de Cristalinidade, %	76,8 (a)	63,1 (b)	74,3 (a)	43,4 (c)
Potencial Zeta, mV	-30,2 (c)	-49,9 (b)	-27,6 (d)	-67,0 (a)

*Médias seguidas por letras diferentes na horizontal entre parêntesis, diferiram estatisticamente pelo teste Tukey ($p \geq 0,05$). Legenda: CNC = celulose nanocristalina, CMC = celulose microcristalina, e CMeC = carboximetil celulose.

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as formas e as dimensões dos nanocristais de celulose em imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA).

Observa-se nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica, que os nanocristais, laboratorial e comercial, apresentaram forma de hastes ou agulhas, como citado por Lima et al. (2004) e por Moon et al. (2013).

Por outro lado, os microcristais em pó obtidos em laboratório e a CMeC tiveram formato de bastões, conforme foi possível observar nas figura 3, em imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, nota-se na Tabela 1 que os CMCs obtidos em laboratório tiveram um maior comprimento e maior diâmetro quando comparados às micropartículas de CMeC.

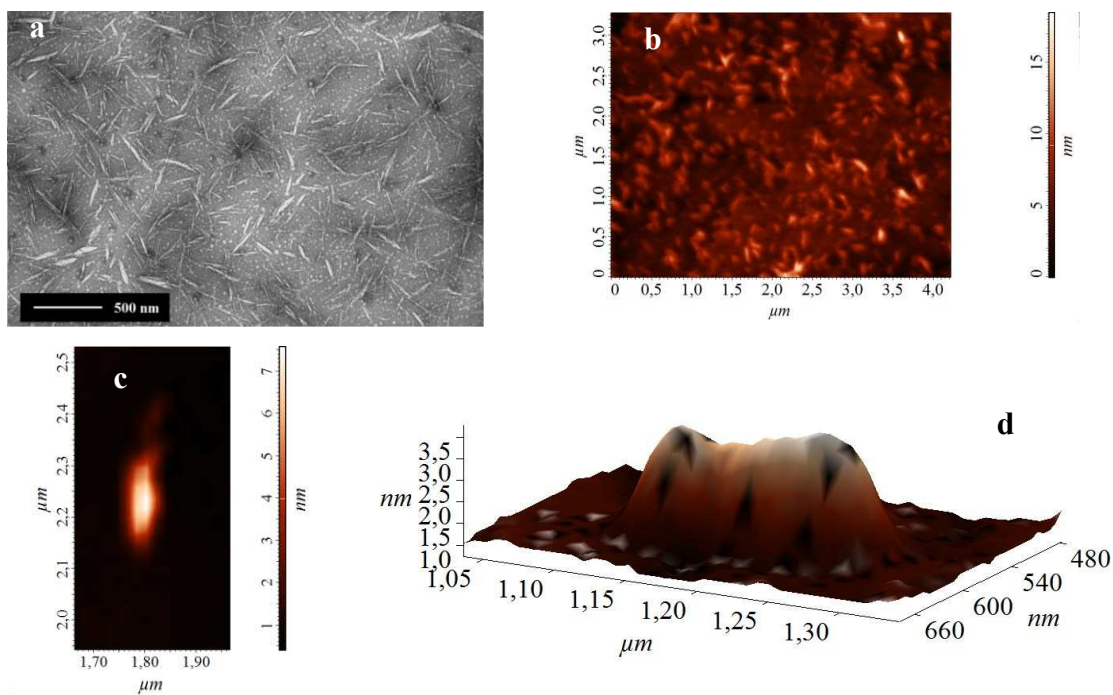


Figura 1. (a) Microscopia eletrônica de transmissão da CNC laboratorial; (b) Microscopia de força atômica, varredura de $4 \times 3,5 \mu\text{m}^2$; (c) Varredura de $300 \times 600 \text{ nm}^2$ (detalhe de um nanocristal), (d) Imagem 3D da superfície do nanocristal laboratorial.

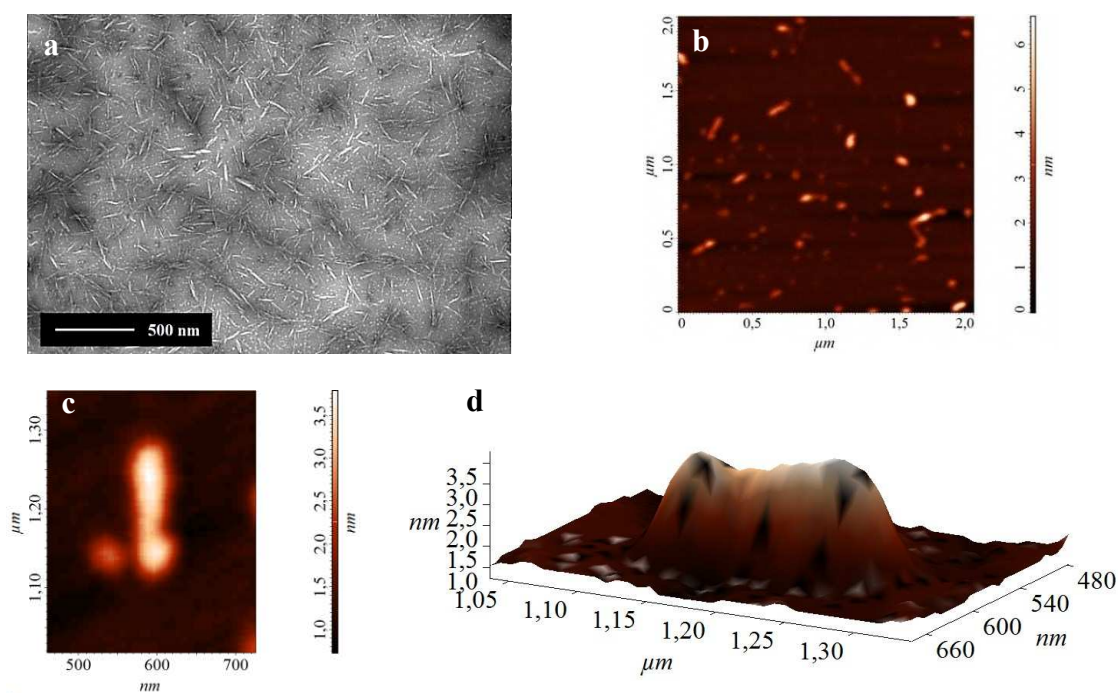


Figura 2. (a) Microscopia eletrônica de transmissão da CNC comercial; (b) Microscopia de força atômica, varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$; (c) Varredura de $300 \times 400 \text{ nm}^2$ (detalhe de um nanocristal), (d) Imagem 3D da superfície do nanocristal comercial.

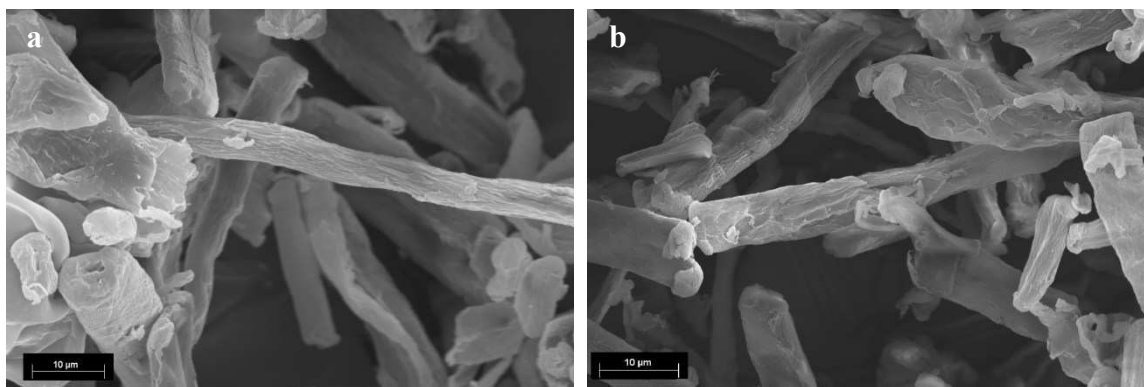


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). (a) microcristais de celulose laboratorial; (b) microcristais da carboximetil celulose.

Quanto ao aspecto morfológico dos nanocristais e microcristais, ressalta-se que as partículas de menor dimensão têm uma tendência de maior interação em matrizes poliméricas, assim, espera-se que os nanocristais sejam mais eficientes quando adicionados ao adesivo ureia-formaldeído em comparação aos microcristais, porém, as demais propriedades das partículas devem ser observadas.

Na Figura 4 é apresentado o difratograma de raios-X dos nanocristais e dos microcristais. Observa-se que os nanocristais e microcristais obtidos em laboratório têm maior índice de cristalinidade da celulose comparado com os nanocristais comercial e a carboximetil celulose. Os elevados índice de cristalinidade se deve a ação do ácido concentrado, o qual adentra nas regiões amorfas das microfibrilas e hidrolisa as ligações glicosídicas, resultando em pequenos fragmentos de escala nano e micro, com regiões de alta cristalinidade (DONG et al., 1998; BECK-CANDANEDO et al., 2005).

O ângulo de difração dos nanocristais comercial (CNC_C) teve o pico cristalino dividido em dois: um de menor amplitude (I_{101}), localizado a $23,3^\circ$, e outro mais intenso (I_{002}) localizado a $26,1^\circ$, cujo comportamento é típico da estrutura da celulose tipo II (YUE, 2007). A celulose tipo II pode ser preparada por regeneração (solubilização seguida de recristalização) ou mercerização (tratamento alcalino) a

partir da celulose tipo I. A mercerização é o nome dado à conversão realizada por inchaço de fibras nativas de celulose (Celulose I_β) em solução concentrada de hidróxido de sódio (KOLPAK, 1978), o que permite a reorganização da estrutura monoclinica das cadeias de celulose, resultando na celulose II a partir do aumento do ângulo de difração da projeção I₁₀₁ próximo do pico cristalino I₀₀₂. O inchaço da celulose facilita a impregnação do ácido nas fibras durante a hidrólise (NEVELL; ZERONIAN, 1985; YUE, 2007; LEE et al., 2013).

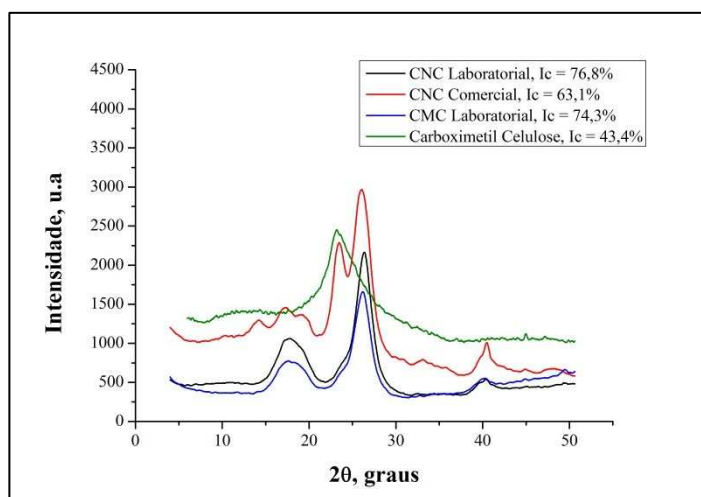


Figura 4. Difratogramas de raios X e índice de cristalinidade dos cristais de celulose.

A celulose dos CNCs e CMCs obtidos em laboratório tiveram ângulo de difração de 21,8° no halo amorfo, e 26,4° no pico cristalino, sendo a curva característica da celulose Tipo I (ZUGENMAIER, 2008). Quimicamente, a celulose do Tipo II é mais reativa que a celulose do Tipo I, devido ao fato de possuir maior número de ligações de hidrogênio (LIU; HU, 2008) e, termodinamicamente mais estável comparada à celulose Tipo I (KROON-BATENBURG; KROON, 1997).

O ângulo de difração da celulose proveniente dos cristais da CMeC variou entre 18° no halo amorfo, e 23° no pico cristalino, sendo a curva características da celulose Tipo III_{II} (LEE et al., 2013). A celulose tipo III pode ser formada com

tratamento reversível da celulose tipo I e II com amônia (PÉREZ, MAZEAU, 2005; ZUGENMAIE, 2008; LEE et al., 2013).

Por outro lado, nota-se ainda na Tabela 2 que os cristais de celulose tiveram maior potencial zeta na seguinte ordem: CMeC, CNC_C, CNC_L e CMC_L. O potencial zeta é usado para estimar as cargas superficiais que causam repulsão entre as partículas, fazendo com que a suspensão seja mais estável em meio aquoso, não ocorrendo aglomerações entre as partículas (LU et al., 2014).

Cabe ressaltar, que a hidrólise das fibras com ácido sulfúrico concentrado resulta em partículas carregadas negativamente (AZIZI et al., 2005), por meio da esterificação das hidroxilas, a qual é promovida pelos íons sulfato do ácido (SONESSO, 2011). Logo, na CMeC, a maior carga negativa observada pode ser explicada pela esterificação das hidroxilas, somado a dissociação de grupos carboxílicos causados por íons de sódio (KHALED; ABDELBAKI, 2012).

Desta forma, as partículas com maiores valores de potencial zeta em módulo, possuem uma maior capacidade de dispersão em água, enquanto que as de menor valor indicam baixa estabilidade de dispersão (TONOLI et al., 2012).

3.2. Propriedades dos adesivos

3.2.1. Teor de sólidos

A adição de CNC e CMC de celulose ao UF influenciaram o teor de sólidos das formulações adesivas. Para a adição de CNC e de CMC, o teste de identidade de modelos para as variáveis em estudo foi significativo, logo pode utilizar-se apenas uma equação para estimar o teor de sólidos em função da porcentagem de nanocristais de celulose (Figura 5a) e de microcristais obtidos em laboratório e carboximetil celulose (Figura 5b).

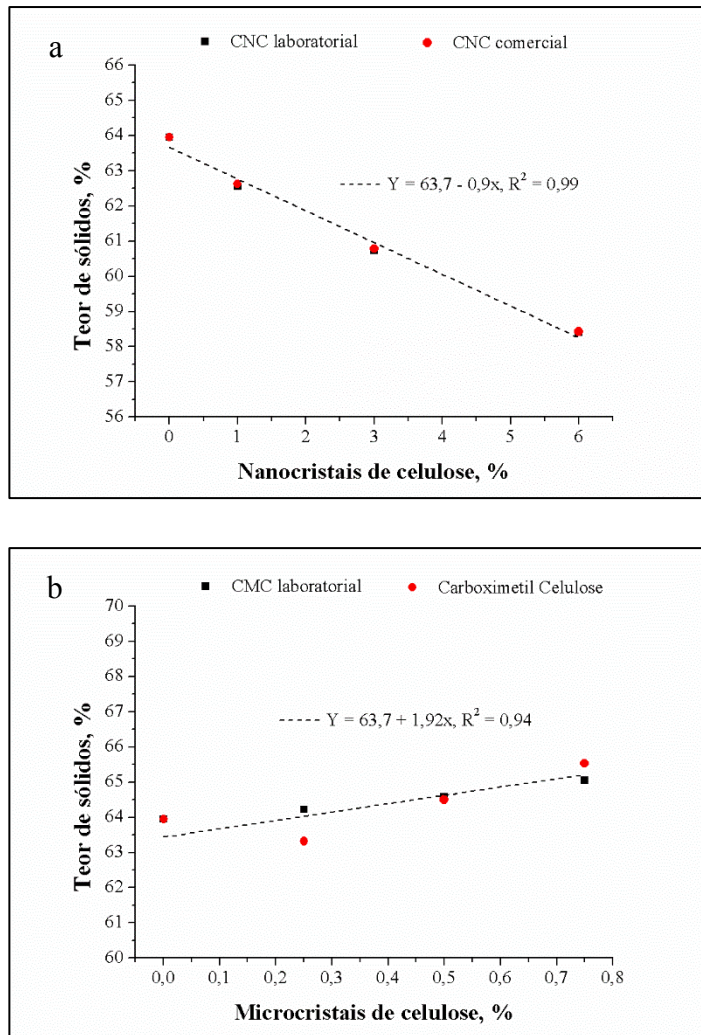


Figura 5. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para o teor de sólidos da UF em função da proporção de aditivo. (a) nanocristais. (b) microcristais.

Nota-se na Figura 5 que o teor de sólidos decresceu com a adição de nanocristais e, aumentou com a adição de microcristais. Esse comportamento era esperado, pois os microcristais foram adicionados na forma de pó e, os nanocristais foram dispersos em água antes de sua inserção ao adesivo UF, com o objetivo de diluir as nanopartículas e aumentar a sua dispersão no adesivo.

3.2.2. Viscosidade

A viscosidade é um fator limitante na definição de uso e aplicação do adesivo, e também nas funções de movimentação e mobilidade dos adesivos na

madeira. A adição dos diferentes cristais de celulose alterou a viscosidade do adesivo UF. Para a adição de nanocristais ao adesivo UF, verificou-se que o teste de identidade de modelos para as variáveis em estudo foi significativo, logo pode utilizar-se apenas uma equação para estimar a viscosidade em função da porcentagem de CNC, independente do tipo de nanocristais adicionados (Figura 6). As adições de CNCs reduziram a viscosidade do adesivo em 67% quando se adicionou-se 6% de CNCs, sendo este resultado relacionado à dissolução dos nanocristais em água (3:1 massa/massa) com o propósito de aumentar a dispersão das nanopartículas no adesivo.

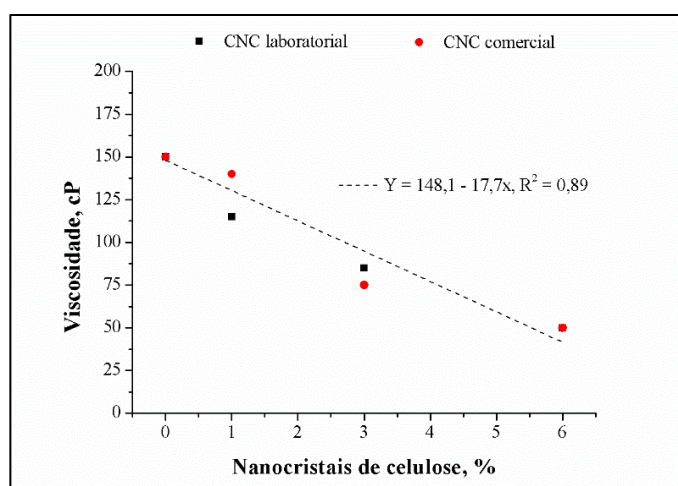


Figura 6. Valores médios observados e estimados pelas equações para a viscosidade (cP) da UF em função da proporção de nanocristais de celulose adicionados.

Para a adição de microcristais ao adesivo UF, o teste de identidade de modelos para as variáveis em estudo foi não significativo, assim, duas equações foram estimadas para a viscosidade da UF em função dos tipos de microcristais adicionados (Figura 7).

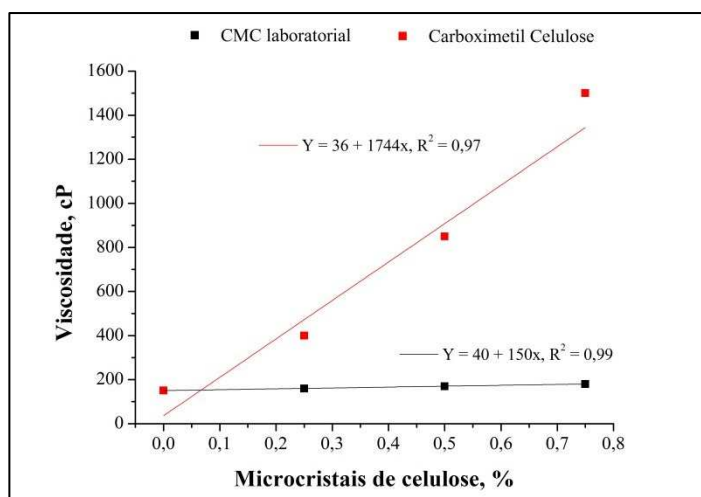


Figura 7. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para a viscosidade (cP) da UF em função da proporção de microcristais de celulose.

A adição dos microcristais de celulose contribuiu para aumentar a viscosidade da UF. Ao adicionar 0,75% dos microcristais obtidos em laboratório, observou-se um aumento de viscosidade de aproximadamente 20%. Os microcristais de celulose têm propriedades emulsificantes, em decorrência da grande quantidade de grupos hidroxílicos que interagem fortemente em sua superfície, o que explica o aumento de viscosidade na UF (CAPADONA Et al., 2009).

Por outro lado, a adição de pequenas quantidades de carboximetil celulose aumentou em maior magnitude a viscosidade da UF, sendo que a adição de apenas 0,25% de CMeC foi suficiente para ocasionar um aumento de 170% em comparação ao tratamento testemunha, e quando adicionou-se 0,75% de CMeC, o aumento foi 900% na viscosidade. Esse aumento de viscosidade pode ser explicado pela forte interação devido ao alto potencial zeta, o que justifica as características espessante da carboximetil celulose (CMeC), a qual já é consolidada na indústria alimentícia e farmacêutica por tal propriedade (CALEGUER; BENASSI, 2007; ESTACIA et al., 2013).

3.2.3. pH

O pH também foi influenciado pela adição de nanocristais e microcristais de celulose no adesivo UF. Para a adição de nanocristais, o teste de identidade de modelos para as variáveis em estudo não foi significativo, assim, duas equações foram estimadas para a pH da UF em função do tipo de nanocristais (laboratorial ou comercial) (Figura 8).

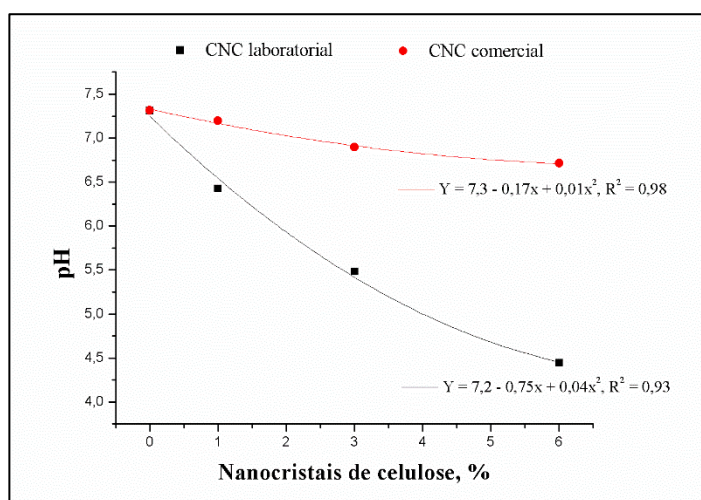


Figura 8. Valores médios observados e estimados pelas equações para o pH da UF em função da proporção de aditivo.

Nota-se na Figura 8 que à medida que se adiciona os nanocristais de celulose ocorre uma redução significativa do pH dos adesivos, em 8% e 40%, respectivamente para os CNC_L e CNC_C. Estes resultados, deve-se ao pH ácido dos nanocristais, obtidos em laboratório (pH 2,9) e obtidos comercialmente (pH 3,5), provenientes do processo de hidrólise ácida. Vale ressaltar que a característica ácida dos nanocristais ao final do processo permanece, mesmo com a etapa de diálise, sendo que o pH de equilíbrio dentro da membrana de diálise ficou entre 2,5 – 3,5, enquanto que o pH de equilíbrio da água fora da membrana está próximo da neutralidade.

Por outro lado, com a adição de microcristais na UF, a análise de variância do teste de identidades de modelos indicou efeito não significativo, e apenas um modelo foi ajustado para o pH em função da proporção de microcristais obtidos em laboratório (Figura 9), pois a adição de proporções de carboximetil celulose não influenciou o pH do adesivo UF, com média igual a 7.

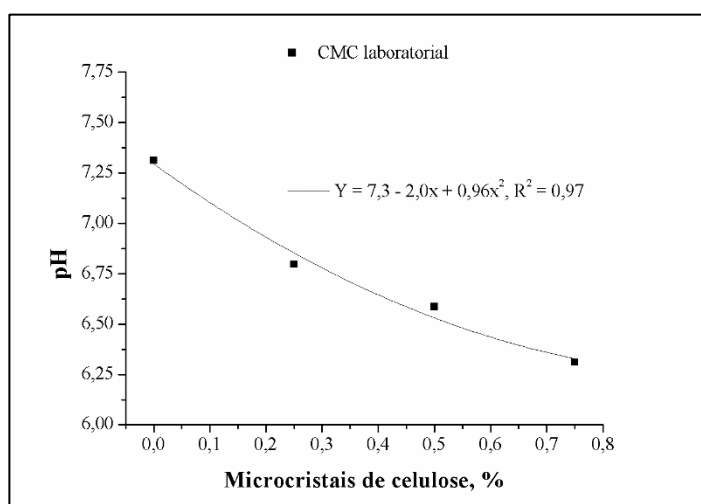


Figura 9. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para o pH do adesivo UF em função da proporção de microcristais de celulose.

Observa-se na Figura 9 que a medida que aumenta o percentual de microcristais ao adesivo UF, o pH da formulação adesiva diminui, e isso se deve a característica ácida dos microcristais obtidos da hidrólise ácida (pH =2,9). Verifica-se que ao adicionar 0,75% de microcristais obtidos em laboratório ao adesivo UF, o pH da solução adesiva é reduzido em 18%.

3.2.4. Tempo de gelatinização (GelTimer)

A polimerização do adesivo ureia-formaldeído ocorre tanto pela ação de calor quanto de calor e catalisador, de modo, a promover as reações finais de condensação (GIERENZ; KARMANN, 2001). É um adesivo muito utilizado pelas indústrias de

produção de compensados, cuja prensagem ocorre entre 120 a 130 °C e, também pelas industriais de MDF e MDP, os quais são prensados entre 180 a 200 °C.

O tempo de gelatinização indica a velocidade de polimerização do adesivo, sendo que quanto maior a velocidade de reação, maior será a produtividade industrial e, menor o custo energético no processo. Todavia, ressalta-se que o tempo de gel não pode ser muito curto, pois senão pode ocorrer pré-cura do adesivo antes que ele realize as suas funções de movimento e mobilidade.

Para a adição de nanocristais ao adesivo UF, a hipótese de igualdade das curvas foi rejeitada para o teste F de identidade de modelos. Assim, dois modelos foram ajustados para o tempo de gelatinização em função do tipo de nanocristal adicionado, laboratorial ou comercial (Figura 10).

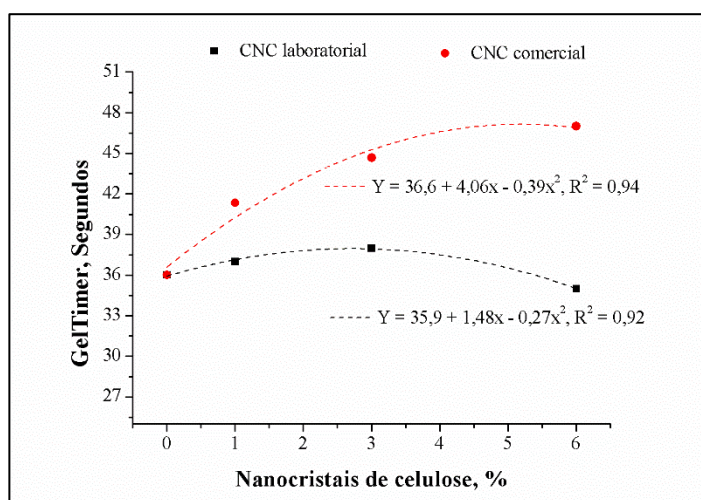


Figura 10. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para o tempo de gelatinização dos adesivos em função da proporção da adição de nanocristais de celulose.

Observa-se na Figura 10 que o tempo de gelatinização aumentou 30% ao adicionar 6% de nanocristais comercial, e variou entre 35 - 38 segundos com a adição de nanocristais obtidos em laboratório. Esses valores podem ser explicados, pelo menos em parte, com o maior potencial zeta do CNC_C em relação ao CNC_L, que

pode ter aumentado à interação do adesivo a 130 °C, reduzindo a incidência das reações de polimerização, e conseqüentemente, reduziu o tempo de gelatinização.

A adição de microcristais também influenciou no tempo de gelatinização da UF. De acordo o teste F, a hipótese de igualdade das curvas foi rejeitada, e duas curvas foram ajustadas para o tempo de gelatinização em função do tipo de microcristais adicionados, laboratorial ou carboximetil celulose (Figura 11).

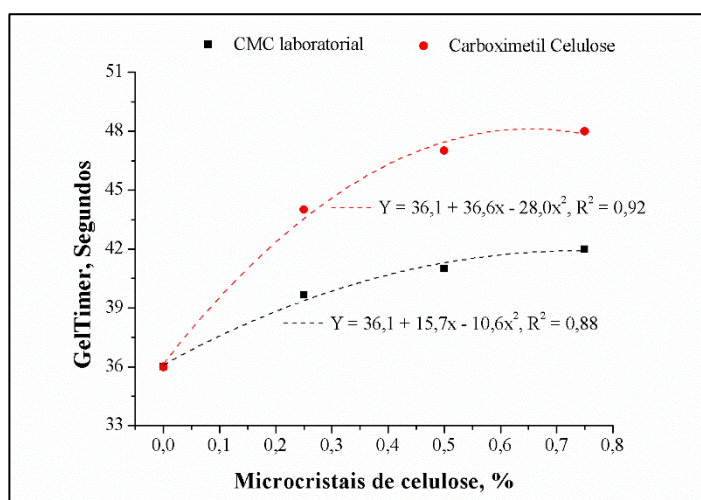


Figura 11. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para o tempo de gelatinização em função da proporção da adição de microcristais de celulose.

Nota-se na Figura 11 que houve um aumento do tempo de gelatinização de 16% e 34%, com a adição de 0,75% de microcristais obtidos em laboratório e carboximetil celulose, respectivamente. Esses valores podem ser explicados pela interação entre os microcristais e a UF, a qual houve uma menor quantidade de catalisador que reagiu com o formaldeído, que aumentou o tempo de gelatinização.

3.2.5. Tempo de trabalho

A adição dos cristais de celulose teve efeito nos tempos de trabalho dos adesivos testados, com adição de catalisador. De modo geral, verificou-se que quanto

maior a porcentagem de cristais de celulose adicionado, menores foram os tempos de trabalho. Na Figura 12 são apresentadas as curvas do tempo de trabalho em relação à adição de nanocristais. Observa-se que quando se adicionou 6% de nanocristais, houve uma redução de 5% no tempo de trabalho com a adição de CNC comercial (Figura 12a), e uma redução de 34% com a adição de CNCs obtidos em laboratório. Ainda, nota-se que até 200 minutos após a preparação do adesivo, não houve influência da adição das nanocristais no tempo de trabalho.

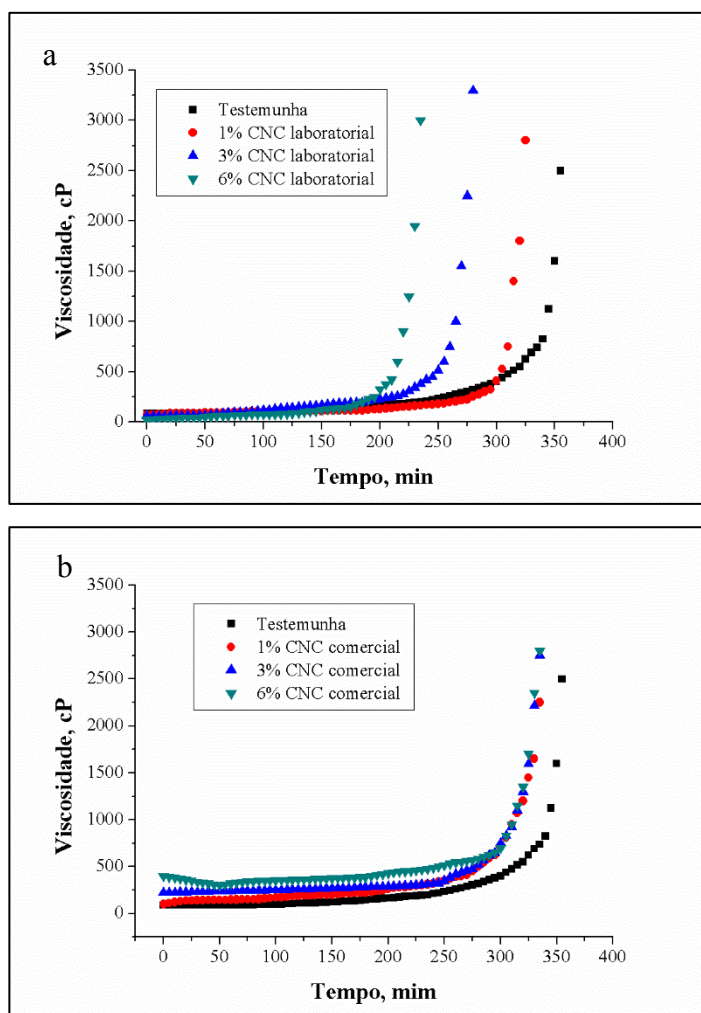


Figura 12. Tempo de trabalho da UF com adição de catalisador (sulfato de amônia), em relação à adição de diferentes proporções de nanocristais de celulose como aditivo. (a) celulose nanocristalina comercial. (b) nanocristais obtidos em laboratório.

Por outro lado, a adição de 0,75% de CMCs obtidos em laboratório reduziu 29% (Figura 13a), e a adição de 0,75% de carboximetil celulose reduziu 47% no tempo de trabalho (Figura 13b), ou seja, obteve-se menores tempos de trabalho em relação às formulações UF com adição dos nanocristais. Essas reduções são explicadas pela propriedade espessante dos microcristais, especialmente da carboximetil celulose.

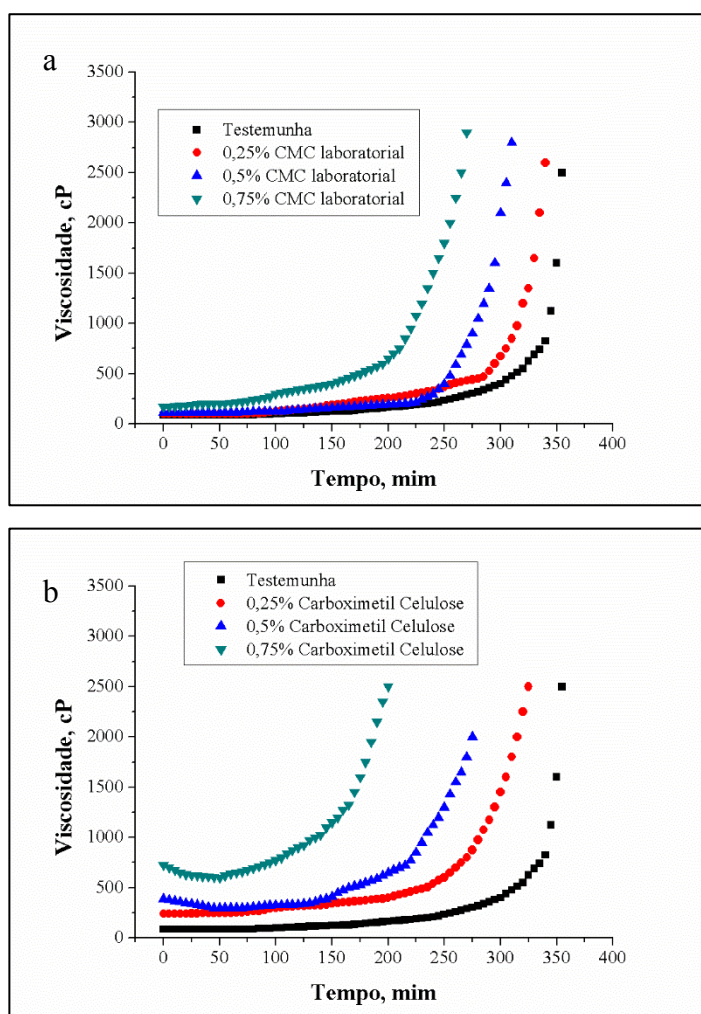


Figura 13. Tempo de trabalho da UF com adição de catalisador (sulfato de amônia), em relação à adição de diferentes proporções de microcristais de celulose como aditivo. (a) CMCs laboratorial. (b) carboximetil celulose.

Apesar da redução do tempo de trabalho do adesivo UF com a adição dos cristais de celulose, a viscosidade das formulações adesivas UF tiveram aumentos

significativos somente após 180 minutos e 300 minutos do seu preparo, respectivamente para CNC e CMC.

O tempo de trabalho está relacionado com a viabilidade de trabalhar com o adesivo antes de um aumento excessivo de sua viscosidade, que dificulta sua mobilidade e atrapalha nas funções de movimentação na madeira. Assim, Ferreira (2017) ressalta que tempos de trabalhos mais curtos limitam a quantidade de adesivo preparado pela empresa ou, exigem maior velocidade de produção da fábrica.

3.3. Propriedades das juntas de lâminas coladas

3.3.1. Resistência ao cisalhamento e falha na madeira: Efeito da adição de nanocristais de celulose (CNC's) ao adesivo UF

A adição de CNC's ao adesivo UF influenciou significativamente na resistência da linha de cola do adesivo tanto na condições a seco quanto a úmido.

Para a resistência da linha de cola na condição a seco, o teste de identidade de modelo para as variáveis em estudo foi não significativo, logo teve que ser ajustado dois modelos (curvas), ou seja, uma para cada tipo de nanocristal (Figura 14a).

Para a resistência da linha de cola, na condição úmida, o teste de identidade de modelo para as variáveis em estudo foi significativo, logo pode utilizar-se apenas uma equação para estimar a resistência ao cisalhamento em função da porcentagem de CNC (Figura 14b).

Observa-se na Figura 14a que a resistência da linha de cola, condição a seco, foi máxima quando se adicionou 3,7% de CNC's obtidos em laboratório e 3% quando da adição de CNC's comercial (Figura 16a). Em comparação ao adesivo UF (testemunha), ou seja, sem adição de CNC, esses percentuais promoveram um

aumento da resistência ao cisalhamento de 70% e 50%, respectivamente. Esses valores estão próximo aos encontrados por Damásio et al. (2017), que também observaram um incremento médio de 50% na resistência ao cisalhamento de juntas coladas de eucalipto, condição a seco, ao adicionar 4% de CNC's comercial ao adesivo UF.

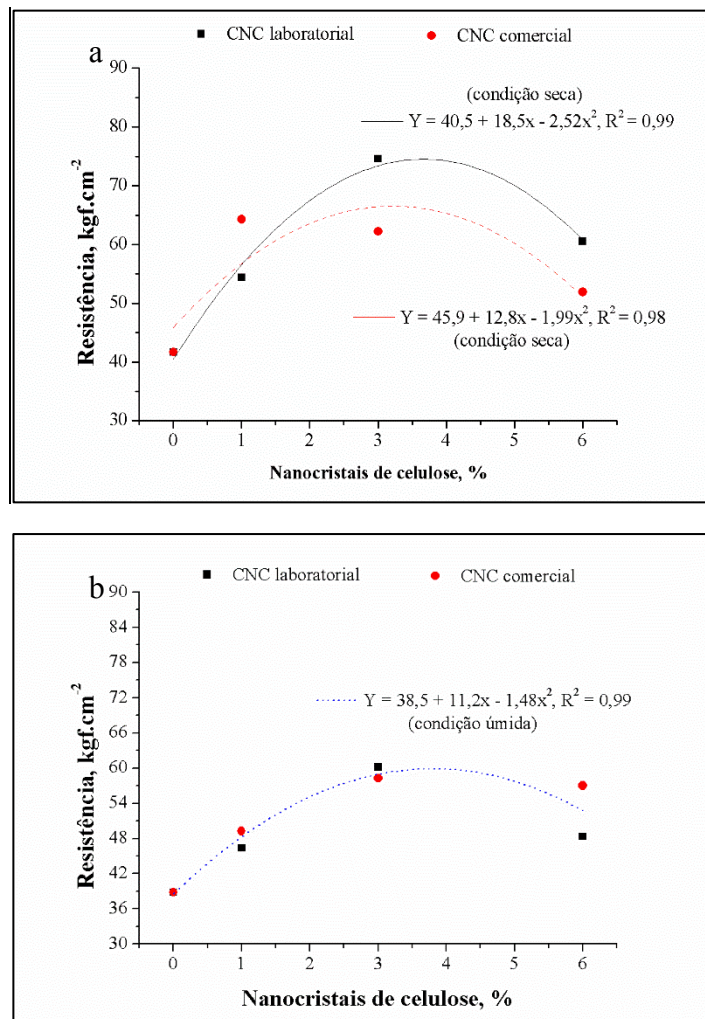


Figura 14. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para a resistência ao cisalhamento em função da proporção de nanocristais de celulose adicionado ao adesivo UF. (a) Condição seca. (b) condição úmida.

O aumento de resistência ao cisalhamento com a adição dos nanocristais pode ser explicado pelo aumento da frequência de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas dos CNC's e as hidroxilas do adesivo UF, as quais formam um polímero ramificado, que proporciona maior interação da interface madeira-adesivo-madeira, conforme relatado por Damásio et al. (2015). Além disso, a maior resistência, condição a seco, observada nas juntas coladas com adesivo UF aditivado com CNC_L, também pode ser estar associado ao seu maior índice de cristalinidade em relação ao CNC_C, uma vez que o módulo de elasticidade das nanopartículas tem relação direta com sua cristalinidade.

A perda de resistência ao cisalhamento das juntas coladas com adesivos UF aditivados com CNC em quantidades superiores aos percentuais ótimos obtidos, se deve principalmente ao seu excesso adicionado, saturando a solução adesiva, acarretando aglomeração das partículas, fazendo com que o mesmo atuasse como carga, interferindo nas propriedades adesivas da UF conforme também observado por Ferreira (2017) e Zhang et al. (2011).

Apesar da resistência ao cisalhamento a úmido ter sido menor em relação a condição a seco, nota-se na Figura 14b que a adição de CNC's promoveu um aumento da resistência ao cisalhamento na linha de cola, condição úmida, em relação à testemunha. Isso evidencia que a adição de CNC's colaborou com o aumento da resistência a umidade dos adesivos UF, quando em contato com água. Verifica-se que a máxima resistência pode ser atingida quando adicionou-se 3,8% de CNCs, o que corresponde a um aumento de resistência de 55% em relação a testemunha. A maior interação entre madeira-adesivo-madeira com a adição dos CNC's, provavelmente se deve a redução da quantidade de grupos (-OH) livres do adesivo

UF para interagir com a água, proporcionando aumento de resistência à umidade (DAMÁSIO et al., 2017).

Os valores de resistência a seco da UF sem adição de CNC's, foram superiores aos valores encontrados por Ferreira (2017) em adesivo UF sintetizado em laboratório, e inferiores aos valores encontrados por Boa et al. (2014) e Damásio et al. (2017) em adesivo UF comercial, todos com a gramatura de 200 g/cm² aplicados em lâminas de madeira de eucalipto. Ressalta-se, que os resultados de resistência foram superiores do adesivo UF-CNC deste estudo foram superiores aos observados por Ferreira (2017) que incorporou CNC durante a síntese do adesivo UF, a qual observou que a adição de 4% de CNC comercial promoveu aumento de resistência de 35,7 kgf/cm² no tratamento testemunha para 47 kgf/cm².

A adição de CNC's com superfície modificada por APES (3-aminopropiltrióxissilano), em adesivo UF foi testada por Zhang et al. (2011). Os autores verificaram que adição de 1,5% de CNC modificado aumentou aproximadamente 24% os valores médios de resistência ao cisalhamento, condição a seco, além de reduzir a emissão de formaldeído em 21%.

Os resultados observados para a resistência média ao cisalhamento nas juntas de madeira colada em condições a seco, com granulometria do adesivo UF-CNC de 200 g/m², tiveram valores máximos de 75,5 kgf/cm², estando próximo da resistência ao cisalhamento da própria madeira, que foi de 82 ± 14 kgf/cm², que apresenta densidade básica de 0,61 g/cm³.

Para a porcentagem de falha na madeira, tanto na condição a seco quanto a úmido, o teste de identidade de modelo para as variáveis em estudo foi significativo, logo pode utilizar-se apenas uma equação para estimar a porcentagem de falha na madeira em função da porcentagem de CNC's (Figura 15).

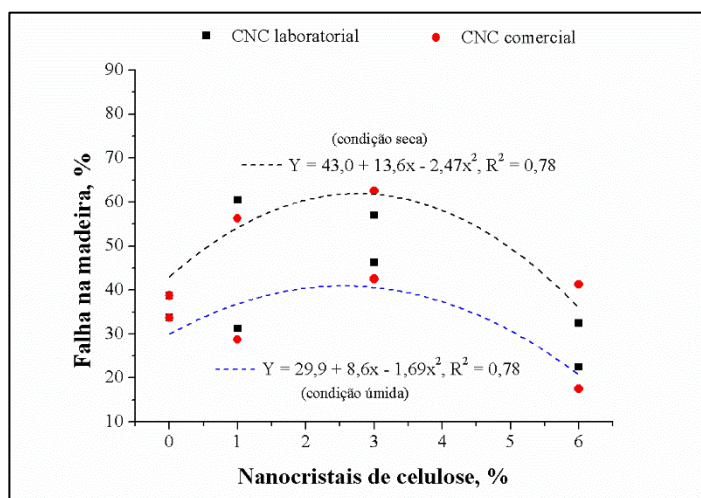


Figura 15. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para a falha na madeira de juntas coladas, em função da proporção de nanocristais de celulose adicionado ao adesivo UF, condição seca e úmida.

Na condição seca, a porcentagem de falha na madeira apresentou correlação positiva significativa com a resistência ao cisalhamento na linha de cola ($r = 0,53$). Os adesivos formulados tiveram valores máximos de resistência ao cisalhamento com a adição de porcentagens próxima a 3,5% de nanocristais (laboratorial e comercial), e próximo a essa mesma proporção, também foi observado os maiores valores de porcentagem de falha na madeira. É possível observar que o comportamento foi semelhante em ambas às curvas, de falha na madeira (Figura 15) e resistência ao cisalhamento (Figura 14a).

Na condição úmida, a porcentagem de falha na madeira também apresentou correlação positiva significativa com a resistência ao cisalhamento na linha de cola ($r = 0,45$). Os adesivos formulados tiveram valores máximos de resistência ao cisalhamento com a adição próxima a 3,8% de nanocristais (laboratorial e comercial), e próximo a 3%, foram observados os maiores valores de porcentagem de falha na madeira.

Segundo Pizzi (2003), o adesivo UF forma ligações cruzadas com as hidroxilas da madeira, sendo estas importantes após a sua cura, pois aumenta sua resistência. Além disso, por meio dos grupos hidroxilas dos nanocristais, as ligações cruzadas podem aumentar, e assim, a interação adesivo-madeira-adesivo também aumenta, na condição seca e úmida, o que pode explicar, pelo menos em parte, a maior porcentagem de falha na madeira com a maior resistência na linha de cola.

De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771, as juntas coladas devem apresentar pelo menos 75% de falha na madeira para uso estrutural, e 60% para uso não estrutural (ASTM, 2000). Assim, apenas os tratamentos na condição seca, com a adição de 1% e 3% de nanocristais, laboratorial e comercial, respectivamente, foram os que apresentaram porcentagem de falha mais próxima ao normatizado para o uso não estrutural.

3.3.2. Resistência ao cisalhamento da linha de cola na UF com adição de microcristais e falha na madeira

Para a resistência da linha de cola na condição a seco, o teste de identidade de modelo para as variáveis em estudo foi não significativo, logo teve que ser ajustado dois modelos (curvas), ou seja, uma para os microcristais obtidos em laboratório e outro para a carboximetil celulose (Figura 16a).

Para a resistência da linha de cola, na condição úmida, o teste de identidade de modelo para as variáveis em estudo foi significativo, logo pode utilizar-se apenas uma equação para estimar a resistência ao cisalhamento em função da porcentagem de microcristais (Figura 16b).

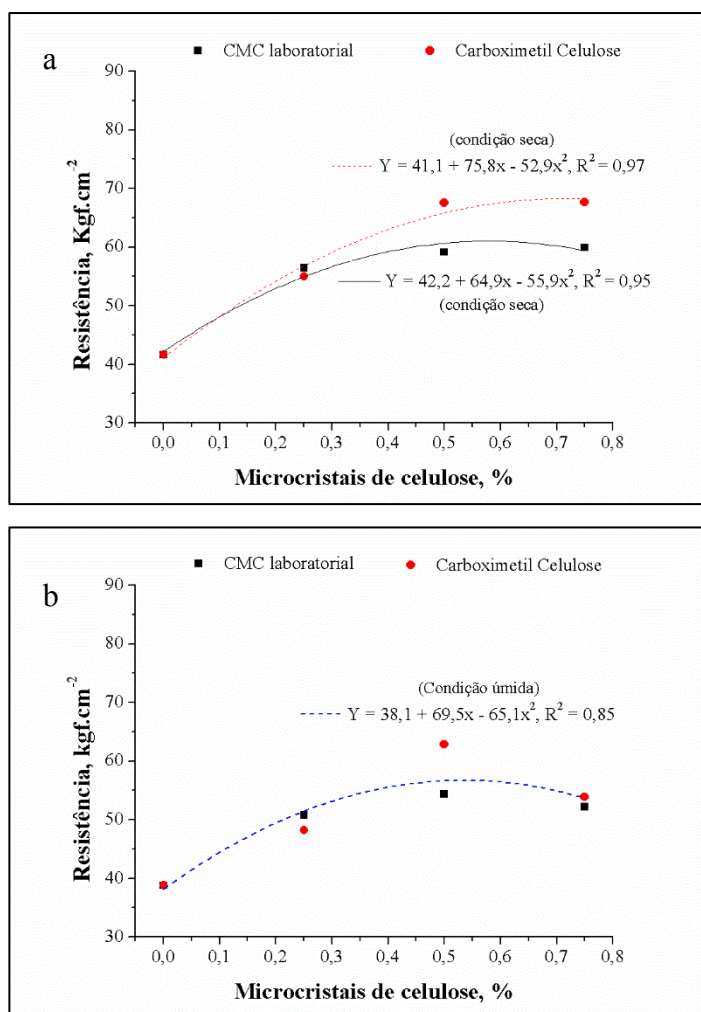


Figura 16. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para a resistência ao cisalhamento em função da proporção de microcristais de celulose adicionado ao adesivo UF. (a) condição seca. (b) condição úmida.

A resistência da linha de cola em condição seca foi máxima quando adicionou o maior percentual de CMC laboratorial, e 0,55% de adição de CMeC (Figura 16a). Em comparação ao adesivo UF (testemunha), ou seja, sem adição de microcristais, esses percentuais promoveram um aumento da resistência ao cisalhamento de 64% e 44%, respectivamente.

O aumento de resistência da linha de cola com a adição de microcristais, também, pode ser explicado pelo aumento da frequência de ligações de hidrogênio, entre os grupos terminais (-OH) dos microcristais que possuem maiores dimensões

que os CNC's (Tabela 1), e da UF, proporcionando maior interação entre madeira-adesivo-madeira, permitindo ganhos de resistência, conforme relatado por Hu et al. (2014). Além disso, a maior resistência ao cisalhamento, em condições a seco, observada no adesivo UF-CMC_L, também pode ser explicada pelo seu maior índice de cristalinidade (93,6 %) quando comparado aos cristais derivados da carboximetil celulose (82,8%).

A maior interação do adesivo UF-CMC_L, também, é observada na resistência da linha de cola na condição úmida. Apesar da resistência ao cisalhamento do adesivo UF ter reduzido na condição úmida, nota-se na Figura 16b que o adesivo UF-CMC_L teve um aumento de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em relação à testemunha, após os corpos de provas serem imersos em água por 24 horas. A resistência foi máxima com a adição de 0,5% de CMC laboratorial e também com adição de CMeC, apresentando um incremento de 46% de resistência na condição úmida.

Os microcristais são solúveis em água em decorrência dos grupos OH da celulose microcristalina laboratorial e, dos grupos CH₂COONa da carboximetil celulose. Assim, a adição de microcristais ao adesivo UF aumentou a interação entre madeira-UF-madeira, e consequentemente reduziu a higroscopicidade da UF, pois esses aditivos reduzem a quantidade de grupos (-OH) livres da UF, impedindo a sua interação com a água, proporcionando um aumento de resistência às condições úmidas. Esse aumento de resistência pode estar associado com a quantidade de microcristais adicionados, e com o grau de substituição de grupos OH, capazes de formar ligações com a UF e com a própria madeira.

O efeito da adição de microcristais ocorreu de forma similar na porcentagem de falha na madeira quando observado a sua resistência mecânica (Figura 17). Além

disso, o percentual de falha na madeira apresentou relação significativamente positiva com a resistência na linha de cola, apresentando coeficiente de correlação de 0,46 e 0,59 nas condições a seco e a úmido.

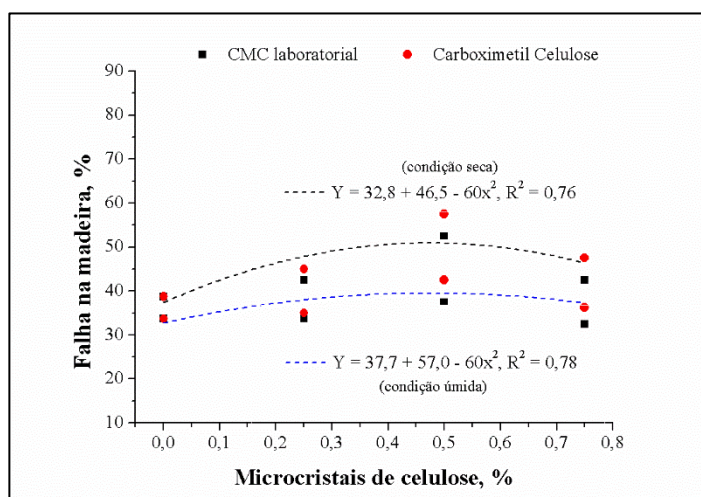


Figura 17. Valores médios observados e estimados pelas equações ajustadas para a falha na madeira em lâminas de juntas coladas, em função da proporção de microcristais de celulose adicionado ao adesivo UF, condição seca e úmida.

4. CONCLUSÕES

A adição de nanocristais no adesivo UF interferiu no teor de sólidos, pH, tempo de gelatinização, viscosidade, e no tempo de trabalho. Contudo, não interferiu negativamente nas suas propriedades de forma que afetasse nas ações de movimento do adesivo. Por outro lado, a adição de nanocristais aumentou a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido das juntas coladas até proporção de adição de 3% com base no teor de sólidos do adesivo. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento a seco e a úmido, com a adição de 3% até 6% de nanocristais, todas as proporções de adições contribuíram para um aumento da resistência quando comparado com a testemunha.

Por outro lado, a adição de microcristais pouco influenciou no teor de sólidos, no pH, no tempo de gelatinização, com exceção do tempo de trabalho. Porém, a adição limite de 0,75% de CMC e de CMeC afetou na viscosidade, e interferiu negativamente nas ações de movimento do adesivo. Todavia, a adição de CMC e CMeC na UF, aumentou a resistência ao cisalhamento nas condições seca e úmida das juntas coladas até a proporção de adição de 0,5% com base no teor de sólidos do adesivo. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento, nas condições seca e úmida, com a adição de 0,5% até 0,75% de CMC e de CMeC, todas as proporções de adições contribuíram para um aumento da resistência, quando comparado com o adesivo testemunha.

Assim, os nanocristais e microcristais de celulose são partículas eficazes de reforço quando associado à matriz polimérica do adesivo ureia-formaldeído, em decorrência das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da UF e CNC/CMC, que aumentou a interação madeira-adesivo, adesivo-nanocristais, e adesivo-microcristais. A sua aplicação como aditivo na proporção de 3% de nanocristais e 0,5% de microcristais é recomendado, a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo UF, assim como sua resistência à umidade.

5. REFERÊNCIAS

ADSUL, M., SONI, S. K., BHARGAVA, S. K., BANSAL, V. Facile approach for the dispersion of regenerated cellulose in aqueous system in the form of nanoparticles. *Biomacromolecules*, v.13, n.9, p:2890-2895. 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Annual book of ASTM standards: Adhesives. Washington D. C.: 1994. 608p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D 1490-01: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013, 2 p.

AZIZI, S. M. A. S., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, v.6, n.2, p:612-626. 2005.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, v.6, n.2, p.1048-1054. 2005.

BOA, A. C., GONÇALVES, F. G., OLIVEIRA, J. T. D. S., PAES, J. B., ARANTES, M. D. C. (2014). Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente *Scientia Forestalis*, v.42, n.102, p.279-288, 2014.

BONDESON, D., MATHEW, A., OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, v.13, p:171–180. 2006.

BÖRJESSON, M; WESTMAN, G. Crystalline Nanocellulose - Preparation, Modification, and Properties. In Poletto, M; Ornaghi, H. L. *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*. 2015.

BRAS, J; VIET, D; BRUZZESE, C; DUFRESNE, A. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. *Carbohydr Polym*. v.84, n.1, p:211–215, 2011.

CALEGUER, V. D. F., BENASSI, M. D. T. Effect of adding pulp, carboxymethyl cellulose and arabic gum to sensory characteristics and acceptance of powdered orange-flavored refreshments. *Food Science and Technology*, v.27, n.2, p.270-277. 2007.

CAPADONA, J. R., SHANMUGANATHAN, K., TRITTSCHUH, S., SEIDEL, S., ROWAN, S. J., WEDER, C. Polymer nanocomposites with nanowhiskers isolated from microcrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, v.10, n.4, p:712-716. 2009.

DAMÁSIO, R. A. P; CARVALHO, A. G; GOMES, F. B. G; CARNEIRO, A. C. O; FERREIRA, J. C; COLODETTE, J. L. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. *Scientia Forestalis*, v.5, n.113. 2017.

DONG, X. M.; REVOL, J.F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, v.5, n.1, p:19-32. 1998.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; PEJIS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Dordrecht, v.45, n.1, p.1–33, 2010

ESTACIA, P., REGINATTO, R. S., NUNES, T. T., SILVA, T. M. B. D., PASQUALOTTI, A. Evaluation of the cost of lubricating eye drops based

exclusively on carboxymethylcellulose in the brazilian market. *Revista Brasileira de Oftalmologia*, v.72, n.5, p.331-334. 2013.

FERREIRA, J. C. 2017. 119 f **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

FERREIRA, B. C. S; GIL, L. F; GURGEL, L. V. A; Freitas, R. P. Obtenção de um novo derivado carboxilado de celulose microcristalina: uma síntese fácil e sem solvente. *Rev. Virtual Quim.* v.9, n.1. 2017.

GHANBARZADEH, B; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.48, n.1, p:44-49. 2011.

GIERENZ, G.; KARMANN, W. Adhesives and adhesive tapes. Weinheim: Wiley-VCH / Verlag GmbH, 2001. 138 p.

HAMAD, W. Y., HU, T. Q. Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.88, n.3, p:392-402. 2010.

HU, K; KULKARNI, D. D.; CHOI, I; TSUKRUK, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, v.39, p.1934-1972, 2014.

HUBBE, M. A, ROJAS, O. J, LUCIA, L. A, SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*. v.3, p:929–980. 2008.

KOLPAK, FRANCIS J.; WEIH, MARK; BLACKWELL, JOHN. Mercerization of cellulose: 1. Determination of the structure of mercerized cotton. *Polymer*, v.19, n.2, p:123-131, 1978.

KHALED, B., ABDELBAKI, B. Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. *International Journal of Physical Sciences*, v.7, n.11, 1790-1798. 2012.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconjugate Journal*, v.14, n.5, p.677-690, 1997.

LEE, C. M., MITTAL, A., BARNETTE, A. L., KAFLE, K., PARK, Y. B., SHIN, H., KIM, S. H. Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: identification of exocyclic CH₂OH conformation and chain orientation. *Cellulose*, v.20, n.3, p:991-1000. 2013.

LIU, Y. P; HU, H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH. *Fiber Polym*, v.9, p:735-739. 2008.

LIMA, M. M. L., BORSALI, R. Static and dynamic light scattering from polyelectrolyte microcrystal cellulose. *Langmuir*, v.18, n.4, p:992–996. 2002.

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sinese. *Biomass and Bioenergy*, v.70, p.267-272, 2014.

MESQUITA, J. P; DONNICI, C. L; PEREIRA, F. V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan,” *Biomacromolecules*, v.11, n.2, p:473–480, 2010.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Review*, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

MOON, R; BECK, S; RUDIE, A. W. Cellulose Nanocrystals – A Material with Unique Properties and Many Potential Applications. In: Michael T. Postek; M. T; Moon, R. J; Rudie, A. W; Bilodeau, M. A. *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*. TAPPI press. 2013. 321p.

NEVELL, T. P; ZERONIAN, S. *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Chichester, Ellis Horwood Ltd. 1985.

NG, H. M., SIN, L. T., TEE, T. T., BEE, S. T., HUI, D., LOW, C. Y., RAHMAT, A. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, v.75, p:176-200. 2015.

NOGI, M., IWAMOTO, S., NAKAGAITO H, A. N., YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. *Advanced materials*, v.21, n.16, p:1595-1598, 2009.

PÉREZ, S. MAZEAU, K. Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses. In: Dimitriu, S., Ed., *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, Marcel Dekker, Inc., New York, 41-68. 2005.

PIZZI, A. Urea–Formaldehyde Adhesives. In: PIZZI, A; MITTAL, K. L. *Handbook of Adhesive Technology*. Marcedle Kkeirn, C . New York Basel. 2003. 999p.

PU, Y., ZHANG, J., ELDER, T., DENG, Y., GATENHOLM, P., RAGAUSKAS, A. J. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites Part B: Engineering*, v.38, n.3, p:360-366. 2007.

REGAZZI, A. Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. *Revista Ceres, Viçosa*, v. 40, n. 228, p. 176-195. 1993.

REGAZZI, A.; SILVA, C. H. O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. *Revista Matemática Estatística, São Paulo*, v. 22, n. 3, p. 33-45. 2004.

SCAN: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee. SCAN-test Methods; Stockholm, Sweden, 2004.

SELLERS, T. Adhesives in wood industry. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. Handbook of adhesive technology. New York: Marcel Dekker, p. 599-614, 1994.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Res*, v.29, p. 786-794, 1959.

SEBTI I., DELVES-BROUGHTON J., COMA V. Physicochemical properties and bioactivity of nisin-containing cross-linked hydroxypropylmethylcellulose films. *J. Agric. Food Chem.* v.51, p:6468–6474. 2003.

SILVA, D. L. Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina. 187p. Tese. Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa. 2016.

SHANKAR, S., RHIM, J. W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: the effect on the performance and properties of agar-based composite films. *Carbohydrate polymers*, v.135, p:18-26. 2016.

SHINODA R., SAITO T., OKITA Y., ISOGAI A. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, *Biomacromolecules*, v.13, p:842-849. 2012.

SONESSO, M. F. C. Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft. Dissertação (Mestrado). Florianópolis – UFSC. 111p. 2011.

SUN, B., HOU, Q., LIU, Z., NI, Y. Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive. *Cellulose*, v.22, n.2, p:1135-1146. 2015.

SUN, B., ZHANG, M., HOU, Q., LIU, R., WU, T., SI, C. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. *Cellulose*, v.23, n.1, p:439-450. 2016.

TANPICHAI, S. F. QUERO, M. NOGI, H. YANO, R. J. YOUNG, T. LINDSTROM, W. W. SAMPSO; EICHHORN, S. J. "Effective Young's Modulus of Bacterial and Microfibrillated Cellulose Fibrils in Fibrous Networks," *Biomacromolecules*, v.13, n.5, p. 1340-1349. 2012.

TONOLI, G. H. D., TEIXEIRA, E. M., CORRÊA, A. C., MARCONCINI, J. M., CAIXETA, L. A., SILVA, M. A. P., MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate polymers*, v,89, n.1, p:80-88. 2012.

VILLALOBOS, R., CHANONA, J., HERNÁNDEZ, P., GUTIÉRREZ, G., CHIRALT, A. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Food hydrocolloids*, v.19, n.1, p:53-61. 2005.

WANG, Q. Q; ZHU, J. Y; REINER, R. S; VERRILL, S. P; BAXA, U; MCNEIL, S. E. Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CMC) and CNC. *Cellulose*, v.19, n.6, p. 2033-2047, 2012.

YAN, L., CHEN, J., BANGAL, P. R. Dissolving cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution: a topochemical investigation. *Macromolecular bioscience*, v.7, p:1139-1148. 2007

YUE, Y. A comparative study of cellulose i and ii fibers and nanocrystals. Thesis, M.Sc., Louisiana/ USA. 2007.

ZULUAGA, R., PUTAUX, J. L., RESTREPO, A., MONDRAGON, I., GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. *Cellulose*, v.14, n.6, p:585-592. 2007.

ZHANG, H., ZHANG, J., SONG, S., WU, G., PU, J. Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. *BioResources*, v.6, n.4, p.4430-4438. 2011.

ZUGENMAIER, P. *Crystalline Cellulose and Derivatives*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 285p. 2008.

CONCLUSÕES GERAIS

As variáveis, tempo e temperatura, influenciaram no rendimento e nas características dos nanocristais e dos microcristais obtidos das três diferentes polpas hidrolisadas.

As melhores condições de hidrólise para cada polpa considerando o rendimento dos nanocristais, de microcristais, e seus respectivos valores de mercado foram: polpa 1 (55 °C, 120 minutos de hidrólise), polpa 2 e 3 (50 °C, e 120 minutos de hidrólise).

A hidrólise da polpa de fibras desagregadas (polpa 1) foi dificultada pela integridade das fibras. A desintegração das fibras facilitou a hidrólise da polpa 2 e aumentou o rendimento de nanocristais. A polpa proveniente da madeira de reação (polpa 3) foi facilmente hidrolisada e convertida em nanocristais comparada às demais polpas.

Os nanocristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de agulhas, diâmetro médio de 6, 4 e 3 nm, comprimento médio de 154, 130 e 304 nm, e índice de cristalinidade de 74,6; 74,5; e 78,2%. Os microcristais das polpas 1, 2 e 3 tiveram formato de bastonete, diâmetro médio de 2,4; 1,4; e 1,1 μm , comprimento médio de 37, 22 e 15 μm , e índice de cristalinidade de 73,1; 74,5; e 77,1%. A celulose das três polpas, assim como dos respectivos nanocristais e microcristais derivados foi a Celulose I polimorfa.

Por outro lado, a adição de nanocristais no adesivo UF interferiu no teor de sólidos, pH, tempo de gelatinização a 130 °C e 180 °C, viscosidade, e no tempo de trabalho. Contudo, não interferiu negativamente nas suas propriedades de forma que afetasse nas ações de movimento do adesivo. Por outro lado, a adição de nanocristais

aumentou a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido das juntas coladas até proporção de adição de 3% com base no teor de sólidos do adesivo. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento a seco e a úmido, com a adição de 3% até 6% de nanocristais, todas as proporções de adições contribuíram para um aumento da resistência quando comparado com a testemunha.

A adição de microcristais pouco influenciou no teor de sólidos, no pH, no tempo de gelatinização a 130 °C e 180 °C, com exceção do tempo de trabalho. Porém a adição limite de 0,75% de CMC e de CMeC afetou fortemente na viscosidade, e interferiu negativamente nas ações de movimento do adesivo. Todavia, a adição de CMC e CMeC na UF, aumentou a resistência ao cisalhamento nas condições seca e úmida das juntas coladas até a proporção de adição de 0,5% com base no teor de sólidos do adesivo. Apesar de haver uma redução gradativa da resistência ao cisalhamento, nas condições seca e úmida, com a adição de 0,5% até 0,75% de CMC e de CMeC, todas as proporções de adições contribuíram para um aumento da resistência na linha de cola, quando comparado com o adesivo testemunha.

Assim, os nanocristais e microcristais de celulose são partículas eficazes de reforço quando associado à matriz polimérica do adesivo ureia-formaldeído, em decorrência das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da UF e CNC/CMC, que aumentou a interação madeira-adesivo, adesivo-nanocristais, e adesivo-microcristais. A sua aplicação como aditivo na proporção de 3% de nanocristais e 0,5% de microcristais é recomendado, a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo UF, assim como sua resistência à umidade.