

Avaliação de métodos de obtenção de celulose
com diferentes graus de cristalinidadeCellulose acquirement evaluation methods
with different degrees of crystallinityElaine Cristina Lengowski¹, Graciela Ines Bolzon de Muniz²,
Silvana Nisgoski³ e Washington Luiz Esteves Magalhães⁴**Resumo**

A celulose é um biopolímero extensamente estudado pela humanidade em virtude de ser renovável, inesgotável e em função de suas propriedades químico/físicas adequadas a diversas finalidades. A tendência é a aplicação deste material em diferentes produtos nas áreas de ciência e tecnologia, entre outras. O objetivo deste trabalho foi o de investigar a estrutura cristalina da celulose de polpa kraft industrialmente branqueada de *Eucalyptus* spp., obtida a partir de métodos mecânicos e químicos de modificação, através da técnica de difração de raios-X. Através da hidrólise ácida controlada foram obtidas as amostras com índice de cristalinidade (IC) mais elevado (90%) e houve a formação de celulose II nos tratamentos com ácido na concentração de 64% V/V⁻¹. O tratamento alcalino também propiciou a formação de celulose II. O microprocessamento resultou em uma diminuição do IC com uma menor rotação (1000 rpm) e maior número de passes (50) no moinho. Para a moagem em moinho de bolas, houve a diminuição do IC chegando à formação de amostras amorfas.

Palavras-chave: Índice de cristalinidade, modificação da celulose, métodos de tratamento.

Abstract

Cellulose is a biopolymer widely studied for being renewable, inexhaustible and because its chemical/physical properties are suitable for various purposes. The trend is the application of this material in different products in science and technology and others. The objective of this study was to investigate the crystalline structure of cellulose from *Eucalyptus* spp kraft pulp bleached industrially, obtained from chemical and mechanical methods of modification, using the technique of X-ray diffraction. Through controlled acid hydrolysis samples were obtained with a high (90%) crystallinity index (CI) and there was cellulose II formation in treatments with acid concentration of 64% V/V. The alkali treatment also led to the formation of cellulose II. The microprocessor resulted in a decrease in the CI with a lower speed (1000 rpm) and greater number of passes (50) in the mill. By grinding in a ball mill, there was a decrease in the CI up to the formation of amorphous samples.

Keywords: crystallinity index, cellulose modification, treatment methods.

INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero orgânico mais abundante do planeta e o maior componente da biomassa vegetal, pode ser encontrada na forma pura, como no algodão, mas é comumente encontrada associada à hemiceluloses e lignina na parede celular. Possui uma estrutura

relativamente simples, sendo formada de monômeros de D-glicose unidos por ligações glicosídicas β -1,4 (ATALLA et al., 1984; FENDEL; WEGNER, 1989).

A estrutura da celulose é formada através de ligações de hidrogênio entre grupos OH, podendo ocorrer na mesma molécula (ligações intramoleculares), sendo responsáveis pela rigidez

¹Doutoranda em Engenharia Florestal. UFPR - Universidade Federal do Paraná. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico. CEP: 80210-170 - Curitiba - PR - Brasil. Email: elainelengowski@yahoo.com.br

²Doutora em Engenharia Florestal. Coordenadora de Pesquisa e desenvolvimento tecnológico da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. UFPR - Universidade Federal do Paraná. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico. CEP: 80210-170 - Curitiba - PR - Brasil. Email: gmunize@ufpr.br

³Doutora em Engenharia Florestal. Prof. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. UFPR - Universidade Federal do Paraná. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico. CEP: 80210-170 - Curitiba - PR - Brasil. Email: silnis@yahoo.com

⁴Doutor em Engenharia Química. Pesquisador da Embrapa Florestas- Tecnologia da Madeira. Estrada da Ribeira, km 11 Caixa Postal 319 CEP: 83411-000 - Colombo, PR - Brasil. Email: washington.magalhaes@embrapa.br

das cadeias unitárias, ou entre moléculas adjacentes (ligações intermoleculares), que são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (D'ALMEIDA, 1981). Como resultado da estrutura supramolecular a celulose apresenta regiões altamente ordenadas, regiões cristalinas, intermediadas por regiões menos ordenadas, regiões amorfas. Devido a isso as regiões amorfas são mais acessíveis ao ataque de reagentes, enzimas ou até mesmo a absorção da água (KADLA; GILBERT, 2000) o que leva a muitas pesquisas sobre a utilização de amostras amorfas buscando compreender o comportamento térmico, químico e até mesmo mecânico da região cristalina (CIOLACU et al., 2006; 2001; ZUGENMAIER, 2008).

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade (IC) da celulose (D'ALMEIDA, 1981), o que em conjunto com a orientação dos domínios cristalino e amorfo nas fibras afetam as propriedades mecânicas das fibras de celulose (IYER et al., 1991; HU; HSIEH, 2001). A técnica padrão utilizada para mensuração do IC é a difração de raios-X (ZUGENMAIER, 2008), que consiste na incidência de um feixe de elétrons que ao ser difratado contém informações sobre a estrutura da amostra (SMITH, 1981). Outras técnicas vêm sendo estudadas para predição do IC, como infravermelho (O'CONNOR et al., 1958; TSHUCHIKAWA et al., 2005), ressonância magnética (ATALLA; VANDERHART, 1989; EARL; VANDERHART, 1981) e espectroscopia Raman (ATALLA; VANDERHART, 1989).

A celulose hoje é utilizada em diversos campos industriais, na indústria de papel (MIMMS, 1993); em sua forma cristalina, como emulsificante em fármacos (CERQUEIRA et al. 2009), produtos light (BARUFFALDI, 1998), cosméticos (ISHIZU, 1991), melhoria na resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio em medicina (HUBBE; ROJAS, 2008), para melhorar propriedades físico-mecânicas e até mesmo ópticas do papel (IO-LOVICH, 2010; HASSAN et al., 2011), como reforço de materiais compósitos, seja na forma cristalina ou amorfa (GAGNON et al., 2010; WANG et al, 2006; YANO; NAGAYTO, 2004), e vem sendo extensamente pesquisada como fonte para geração de etanol (OLSSON et al., 2006; ZHU et al., 2010) onde os pré tratamentos empregados na madeira visam facilitar o ataque enzimático para fermentação dos açúcares.

Há diversas formas de tratamento para alte-

ração das propriedades da celulose, entre elas o homogeneizador de alta pressão (TURBAK et al., 1983; STELTE; SANADI, 2009), microfluidização (ZIMMERMAN et al, 2004), desfibrilação (TANIGUCHI; OKUMURA, 1998) moinho de bolas (TERAMOTO et al., 2008) e agitação mecânica (CHERIAN et al., 2008). Além disso, uma combinação de processos tais como refino (NAKAGAITO; YANO, 2008; STELTE; SANADI, 2009), tratamento enzimático (LEE et al., 2009; TERAMOTO et al., 2008) e hidrólise ácida (BONDESON et al., 2006) têm sido estudados para produzir celulose para as mais diversas aplicabilidades.

Todas essas modificações exigem um conhecimento ultraestrutural das fibras antes e após processamento. Como objetivo este trabalho propõe avaliar o IC da polpa celulósica de *Eucalyptus* spp. após diferentes tipos de pré-tratamento utilizando a técnica de difração de raios-X. Foram avaliados os tratamentos de hidrólise ácida controlada, tratamento alcalino, microprocessamento e moagem em moinho de bolas buscando a melhor aplicabilidade de cada tratamento em função do IC alcançado.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas folhas secas de celulose Kraft de *Eucalyptus* spp. branqueada industrialmente. O material foi desagregado até ficar homogêneo por 3 minutos em um liquidificador de preparo de amostras, modelo Warning, sendo armazenado para posteriores tratamentos.

Para hidrólise ácida, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (98% m m⁻¹ com densidade de 1,98 g mL⁻¹). Para cada tratamento (Tabela 1) foram utilizados 10 mL g⁻¹ de solução ácida/amostra seca, com aquecimento através de banho-maria com controle constante de temperatura. A amostra foi agitada manualmente durante o tempo da reação através de bastão de vidro. Após o tempo de cada hidrólise as amostras foram lavadas com água até pH neutro e seguiram para membrana de diálise onde permaneceram em água corrente por 120 horas. Após permaneceram em água deionizada por 48h, com troca a cada 8h. As amostras então foram secas a temperatura de 100°C adquirindo um aspecto de pequenos cristais em pó.

Para o microfibrilamento da celulose foi utilizado o moinho microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo com a concentração de 1% de fibras e as rotações de 1000 e 1500

rpm, sendo coletadas amostras com 30, 40 e 50 passes. Foram formadas folhas com gramatura de 60 g m⁻².

Para o tratamento alcalino 2,2 mL g⁻¹ de licor branco/amostra foram colocados nos reatores de aço inoxidável com capacidade de 50 mL e hermeticamente fechados durante todo o processo, onde a amostra permaneceu em reação sem agitação. O licor branco apresentava uma concentração alcalina de 14,13 g L⁻¹ de álcali onde 2,26 g L⁻¹ é de sulfito de sódio, 7,29 g L⁻¹ de sulfureto de sódio e 4,58 g L⁻¹ de tiosulfato de sódio. Os tratamentos variaram com as temperaturas de 120°C e 180°C com 60, 120 e 180 minutos de duração do tratamento para cada temperatura. Posteriormente foram formadas as folhas com a gramatura de 60 g m⁻² para as análises.

Para moagem em moinho de bolas foi utilizado o equipamento gira moinho horizontal (marca Serviteck) com jarro de porcelana com motor de rotação de 54 rpm. Foram efetuados dois processos de moagem, um com os corpos moedores de zircônia e outro com de cerâmica. A celulose permaneceu no moinho por 26 dias onde amostras em dias intermediários eram co-

letadas para avaliação. O material obtido após processamento adquiria aspecto de pó sendo reservado em frascos fechados.

A determinação do IC da celulose original e após os tratamentos foi realizada no difratômetro de raios-X XRD-7000 da Shimadzu. A configuração adotada para a análise foi monocromador com fendas (1, 1, 0,3), operando a 40 kV com uma corrente de 20 mA. A velocidade adotada foi de 1° min⁻¹ usando uma radiação de Cu-K α com comprimento de onda de 0,15418 nm. A análise foi efetuada diretamente nas folhas formadas para o tratamento com microfibrilamento, tratamento alcalino e nos cristais formados na hidrólise e no pó formado durante a moagem em moinho de bolas.

A determinação do IC foi obtida pelo método de Segal et al. (1959), com auxílio do software OriginPro 8.5 onde os dados tiveram um tratamento matemático de filtros com transformada de Fourier com 15% de corte nos pontos para alisamento e obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo.

A nomenclatura adotada para cada tratamento se encontrada especificada na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos tratamentos aplicados.

Table 1. Characteristics of applied treatments.

| Amostra | Tratamento |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
| T0 | Celulose branqueada, sem tratamento |
| T1 | 10 minutos de reação a 54°C com concentração ácida de 64% V V ⁻¹ |
| T2 | 12 minutos de reação a 45°C com concentração ácida de 64% V V ⁻¹ |
| T3 | 20 minutos de reação a 45°C com concentração ácida de 64% V V ⁻¹ |
| T4 | 3 horas de reação a 54°C com concentração ácida de 35% V V ⁻¹ |
| T5 | 4 horas de reação a 54°C com concentração ácida de 35% V V ⁻¹ |
| T6 | 4½ horas de reação a 45°C com concentração ácida de 35% V V ⁻¹ |
| T7 | 5 horas de reação a 45°C com concentração ácida de 35% V V ⁻¹ |
| T8 | temperatura de 120 °C por 60 minutos |
| T9 | temperatura de 120 °C por 120 minutos |
| T10 | temperatura de 120 °C por 180 minutos |
| T11 | temperatura de 180 °C por 60 minutos |
| T12 | temperatura de 180 °C por 120 minutos |
| T13 | temperatura de 180 °C por 180 minutos |
| T14 | rotação de 1500 rpm com 30 passes |
| T15 | rotação de 1500 rpm com 40 passes |
| T16 | rotação de 1500 rpm com 50 passes |
| T17 | rotação de 1000 rpm com 30 passes |
| T18 | rotação de 1000 rpm com 40 passes |
| T19 | rotação de 1000 rpm com 50 passes |
| T20 | 2 dias moendo |
| T21 | 8 dias moendo |
| T22 | 15 dias moendo |
| T23 | 18 dias moendo |
| T24 | 21 dias moendo |
| T25 | 26 dias moendo |
| T26 | 2 dias moendo |
| T27 | 5 dias moendo |
| T28 | 8 dias moendo |
| T29 | 13 dias moendo |
| T30 | 19 dias moendo |
| T31 | 26 dias moendo |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diferentes tratamentos aplicados na celulose proporcionaram uma variação no IC (Tabela 2) em relação à celulose sem tratamento que apresentou uma cristalinidade de 79,22%.

Tabela 2. Índice de cristalinidade dos materiais após diferentes tratamentos.

Table 2. Crystallinity index of materials after the different treatments.

| Tratamento | IC(%) | Tratamento | IC(%) |
|------------|-------|------------|--------|
| T0 | 79.22 | T16 | 79.45 |
| T1 | 89.18 | T17 | 80.38 |
| T2 | 82.14 | T18 | 76.66 |
| T3 | 78.61 | T19 | 76.65 |
| T4 | 87.69 | T20 | 61.49 |
| T5 | 87.68 | T21 | 48.5 |
| T6 | 89.63 | T22 | 43.67 |
| T7 | 89.66 | T23 | 32.49 |
| T8 | 79.00 | T24 | 27.52 |
| T9 | 78.88 | T25 | 26.67 |
| T10 | 79.65 | T26 | 59.17 |
| T11 | 81.88 | T27 | 41.07 |
| T12 | 80.35 | T28 | 41.27 |
| T13 | 80.73 | T29 | amorfa |
| T14 | 82.53 | T30 | amorfa |
| T15 | 82.12 | T31 | amorfa |

As intensidades dos picos cristalinos e do halo amorfo foram obtidas através dos gráficos da Figura 1. O gráfico da celulose branqueada de *Eucalyptus* spp. (Figura 1A) é característico de celulose tipo I, onde o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$.

Durante as hidrólises (Figura 1B) foram variadas as concentrações ácida, tempo e temperatura para avaliar o efeito e buscar a melhor combinação em função de homogeneidade da reação e rendimento final. Foi observada uma diminuição da intensidade das curvas para os tratamentos T2 e T3, no entanto o IC para essas amostras se manteve próximo às outras hidrólises (Tabela 2). Foi observada a formação de celulose II para os tratamentos T2 e T3, sendo para o T3 o pico menos evidente. A possível causa para tal fator foi a concentração do ácido utilizada (64%), juntamente com o tempo e temperatura de reação, o que ocasionou a degradação tanto da região amorfa quanto cristalina das amostras e até mesmo a mudança das ligações na cadeia da celulose. Esse fato pode ser observado pela própria coloração da mistura durante a hidrólise, onde as mesmas apresentaram um tom marrom durante a reação quando comparada com as demais com um aspecto perolado.

O IC para as hidrólises ficou entre 78% e 89%, sendo o menor obtido pelo tratamento T3 e o maior pelo tratamento T7, o qual ocorreu devido à menor temperatura empregada (45°C) e menor concentração ácida ($35\% \text{ V V}^{-1}$) com um maior tempo de reação. O IC do T7 ficou bem próximo ao do T1, que utilizou a maior temperatura, maior concentração ácida e menor tempo, no entanto foram observadas regiões onde a amostra não foi totalmente hidrolisada e uma maior degradação também em função da alta concentração ácida. A hidrólise T6 também apresentou comportamento similar a T7, porém o tempo de reação foi menor, o que torna a hidrólise T6 mais apropriada. As hidrólises T5 e T4 apresentaram valores intermediários do IC em função dos parâmetros de reação adotados.

Como a taxa de hidrólise da celulose amorfa é cerca de 30 vezes mais rápida do que a da celulose cristalina (HALL et al., 2010; LYND et al., 2002), as reações com menor temperatura e concentração ácida tornam-se mais apropriadas para se obter um produto final mais homogêneo e com maior rendimento, porém as reações que demoram mais tempo, induzem a formação de uma maior quantidade de grupos sulfato na superfície dos cristais aumentando a atração entre os cristais (KIM et al., 2001). A formação de grupos sulfato também leva a diminuição da estabilidade térmica quando comparado com as reações que demoram menos tempo (ARAKI et al., 1998).

Os cristais de celulose formados através de hidrólise ácida controlada vêm sendo aplicados visando aumento de propriedades mecânicas, ópticas e elétricas em indústrias de compósitos como em indústria de plástico (LJUNGBERG et al., 2005; LU et al., 2005), PVC (CHAZEAU et al., 2000), em matriz com outros polímeros naturais (CAO et al., 2008; FAVIER et al., 1995), na preparação de filmes finos (HABIBI et al., 2007; HOEGGER et al., 2009) e vem sendo estudada como emulsificante em fármacos (CERQUEIRA et al., 2009), produtos light (BARUFFALDI, 1998) e cosméticos (ISHIZU, 1991).

Com o tratamento alcalino o IC manteve-se entre 78 e 81%, não alterando significativamente o valor quando comparado à celulose sem tratamento. Ouve um aumento no IC para a celulose tratada com uma temperatura mais elevada, 180°C (T11, T12 e T13) e com um menor tempo de reação (T11). Esse aumento do IC ocorre devido ao ataque do álcali nas regiões amorfas da celulose e hemiceluloses que são mais suscetíveis, causando também o inchamento da região crista-

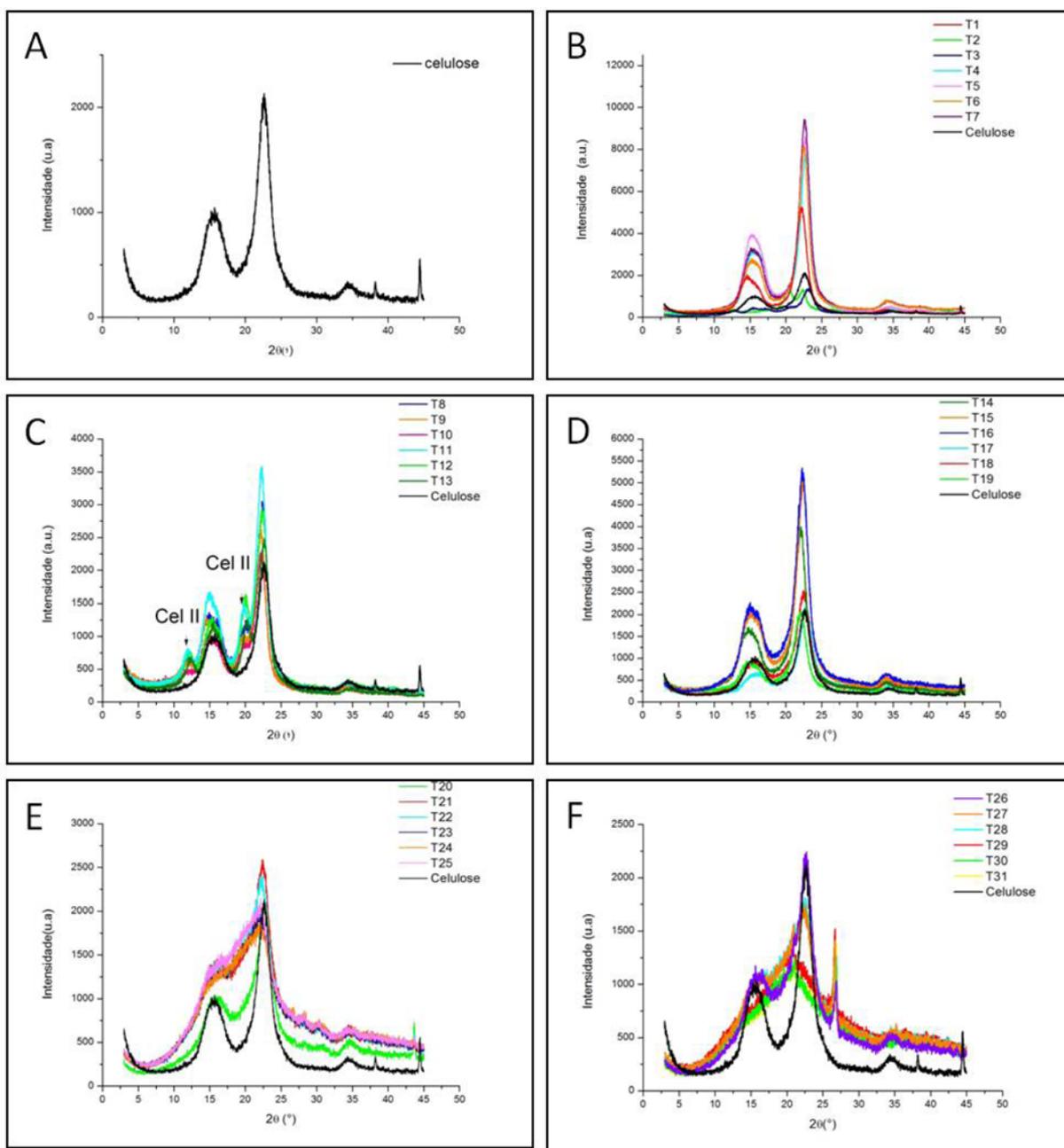


Figura 1. Difratoograma de raios-X das amostras de celulose: A) Celulose; B) Hidrólise ácida controlada; C) Tratamento alcalino; D) Microprocessamento; E) Moinho de bolas - zircônia; F) Moinho de bolas - cerâmica.

Figure 1. X-ray diffractogram of the pulp samples. A) Cellulose; B) Controlled acid hydrolysis; C) Alkaline treatment; D) Microprocessing; E) Ball mill - zircon; F) Ball mill - ceramics.

lina o que leva ao aumento da superfície interna e diminui o grau de polimerização (TAHERZADEH; KARIMI, 2008). Para os demais tratamentos com a temperatura de 160°C (T8, T9 e T10), não houve alteração no IC. Observou-se o surgimento do pico característico da celulose tipo II (Figura 1C) situado entre os ângulos $13^{\circ} \leq 2\theta \leq 15^{\circ}$ e $18^{\circ} \leq 2\theta \leq 22^{\circ}$ para todos os tratamentos.

Quando a celulose I sofre tratamento alcalino, o reagente penetra na sua estrutura cristalina quebrando as ligações intermoleculares, onde as cadeias se misturam, formando alcali-celulose, ocorrendo depois um rearranjo na estrutura

interna da fibra para um diferente tipo de cristalinidade, a celulose II (NISHIMURA; SARKO, 1991; SARKO, 2000).

Com a formação de celulose II, a rede cristalina é formada em 3 planos, onde algumas das ligações intermoleculares de hidrogênio não são formadas (RANBY, 1952; WANG et al., 2011), o que torna a energia livre dessa conformação menor e as ligações mais fáceis de serem quebradas. Em uma rede 2 planos (celulose I) essa reatividade é menor devido à menor quantidade de grupos hidroxila para reagirem. Wang et al. (2011) e ZHAO et al. (2009), encontraram uma

forte correlação entre o tipo cristalino de celulose e sua cinética durante a hidrólise. Através de seus estudos, obtiveram uma maior acessibilidade para celulose II em relação a celulose I e por sua vez, menor que para celulose amorfa. A estrutura cristalina monoclinica com duas cadeias antiparalelas na célula unitária (celulose II) (LANGAN et al., 2001), é caracterizada por ligações de hidrogênio, onde a força hidrofóbica entre as cadeias e as ligações de hidrogênio intermoleculares (LANGAN et al., 2001) atuam como um fator principal para resistir à quebra da estrutura da celulose (WADA et al., 2010). Já as cadeias paralelas de celulose I são ligadas principalmente por forças Van der Waals. Por consequência, a interação hidrofóbica é muito mais fraca na celulose II que na celulose I (LANGAN et al., 2001, KROON-BATENBURG; KROON, 1997), o que pode ser uma das razões mais importantes para a quebra das cadeias durante a hidrólise em celulose II. Essa acessibilidade da quebra das cadeias durante a hidrólise enzimática ou ácida é interessante para produção de etanol a partir da madeira, já que a liberação de açúcares para reação de fermentação acaba sendo facilitada aumentando o rendimento e a rapidez do processo.

Para a celulose obtida no microprocessador, o IC variou entre 82% e 76%, onde os picos para as amostras processadas em 1000 rpm foram menos intensos que em 1500 rpm. A queda no sinal também foi observada conforme a quantidade de passes, sendo menor quanto maior a quantidade de passes para ambas as rotações aplicadas pelo moinho (Figura 1D). Com uma menor rotação e maior número de passes no moinho há um maior fibrilamento, o que acaba atingindo a região cristalina da celulose, uma vez que essa região é mais sensível a esse tipo de processamento resultando em uma diminuição do IC.

Iwamoto et al. (2007) avaliaram o comportamento da celulose processada no mesmo moinho utilizado neste trabalho com 1, 3, 5, 9, 15 e 30 passes com uma rotação de 1500 rpm, observando que o grau de polimerização e o IC diminuíram com o aumento do número de passagens através do moinho. Como a elasticidade da celulose depende da estrutura cristalina, a diminuição do IC provoca a diminuição do módulo de elasticidade das folhas e compósitos que venham a utilizar as nanoceluloses como reforço. Com a diminuição do IC há um menor número de ligações de hidrogênio intermoleculares entre

as cadeias moleculares de celulose, o que causa um aumento do coeficiente de expansão térmica das folhas e compósitos (HORI et al., 2005).

Como principal aplicação, a celulose microprocessada é utilizada na indústria de papel a fim de aumentar a densidade de impressão, ou seja, são aplicadas como um aditivo superficial (LUU et al., 2011), para o aumento das propriedades físico-mecânicas (HASSAN et al., 2011). Na produção de compósitos, as microfibrilas têm atraído o interesse como revestimento e filmes por causa de sua área superficial específica, renovabilidade, e propriedades mecânicas (SPENCE et al., 2010). Há estudos que indicam a aplicação também na indústria farmacêutica, como carga para liberar fármacos devido à sua biocompatibilidade e menor custo quando comparado a outros materiais que são empregados atualmente (SHAIKH et al., 2007), na indústria de cosméticos e alimentícia como emulsificante e em produtos absorventes (KNUST, 2010).

Por apresentar um aumento da área superficial, diminuição do IC e do grau de polimerização, a celulose microprocessada pode ser aplicada também como um pré-tratamento para produção de etanol, já que quando comparada a outros processos (moagem em moinho de bolas, por exemplo), apresenta um tempo de processamento menor o que resulta em menor gasto energético.

As amostras que foram processadas em moinho de bolas, sejam com corpos moedores de zircônia (Figura 1E) ou cerâmica (Figura 1F), apresentaram uma diminuição dos picos correspondentes aos planos característicos da celulose tipo I. O IC para esse processo variou entre 61% e 26% chegando até a produção de celulose totalmente amorfa. A diminuição do IC da celulose ocorreu de forma mais intensa para as amostras que foram processadas com os corpos moedores de cerâmica. Para estas amostras também, foi observado o surgimento de um pico no difratograma na região de 27° (Figura 1F), onde o mesmo se intensificava com o tempo de moagem. Esse pico é característico da cerâmica, mostrando que a amostra foi contaminada por fragmentos do corpo moedor.

A principal aplicação da celulose processada em moinho de bolas é como pré-tratamento da produção de etanol. Como discutido acima, a taxa de hidrólise da celulose amorfa é cerca de 30 vezes mais rápida do que a cristalina (HALL et al., 2010; LYND et al., 2002;) na produção de etanol. Esse fato torna esse método vantajoso

em relação aos químicos, porque além de reduzir o tamanho das partículas, aumentar a área superficial e diminuir o IC para facilitar a acessibilidade das enzimas para que a hidrólise possa ocorrer de forma mais homogênea e rápida, ele não origina subprodutos. Contudo, não é economicamente viável por envolver alta demanda de energia para a trituração dos materiais que constituem as matérias-primas (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

CONCLUSÃO

A celulose que passou por tratamento ácido e por microfibrilamento a 1500 rpm apresentou aumento do IC.

Para as hidrólises, o melhor resultado em função de rendimento e qualidade do produto final, foi obtido com um tempo maior de reação, menor concentração ácida e menor temperatura. Já para o microfibrilamento, uma diminuição da rotação e aumento de número de passes resultou em uma diminuição do IC e maior formação de finos, o que acaba não agregando mais para sua principal aplicação, como reforço de materiais compósitos. No entanto, esse material formado (com menor IC) pode ser aplicado como um pré-tratamento para hidrólise enzimática para produção de etanol.

O moinho de bolas diminuiu o IC da celulose chegando a formação de celulose amorfa.

Houve a formação de celulose II nos tratamentos ácidos com maior concentração do ácido e maior tempo de hidrólise e em todos os tratamentos alcalinos podendo ser identificados nitidamente os picos através da técnica de difração de raios-X.

Para os tratamentos alcalinos, temperaturas maiores propiciaram um aumento no IC e na proporção de celulose II.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, n. 1, p.75-82, 1998.
- ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state ¹³C NMR. In *Cellulose and Wood: Chemistry and Technology*. Nova York: John Wiley and Sons, p.169-187, 1989.
- ATALLA, R. V.; ELLIS, J. D.; SCHROEDER, L. R., Some effects of elevated temperatures on the structure of cellulose and its transformation. *Journal Wood Chemical Technology*, Philadelphia, v. 4, n.4, p. 465-482, 1984.
- BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. *Fundamentos de Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Atheneu, 1998.
- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 13, n. 1, p.171-180, 2006.
- CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, v.109, n. 6, p. 3804-3810, 2008.
- CERQUEIRA, D. A.; VALENTE, A. J. M.; RODRIGUES FILHO, R.; BURROWS, H. G.; Synthesis and properties of polyaniline-cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. *Carbohydrate Polymers*, v.78, n. 3, p. 402-408, 2009.
- CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. Y.; PEREZ, J. Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. II. Plastic Behavior. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.38, n. 3, p. 383-392, 2000.
- CHERIAN, B. M.; POTHAN, L. A.; NGUYEN-CHUNG, T.; GÜNTHER, M.; KOTTAISAMY, M.; SABU, T. Novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, California, v. 56, n. 14, p.5617-5627, 2008.
- CIOLACU, D.; CIOLACU, E.; POPA, V. I. Amorphous cellulose – structure and Characterization. *Cellulose Chemical Technology*, Roma, v.45, n. 1-2, p.13-21, 2011.
- CIOLACU, D.; POPA V. I. E.; RITTER, H. Cellulose derivatives with adamantoyl groups. *Journal Applied Polymers Science*, v. 100, n. 1, p.105-112, 2006.
- D'ALMEIDA, M. L. O. *Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2. ed. v. 1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.
- EARL, W. L.; VANDERHART, D. L. Observations by high-resolution C-13 NMR of cellulose-I related to morphology and crystal-structure. *Macromolecules*, Minnesota, v.14, n. 4, p. 570- 574, 1981.

- FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J.Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, Minnesota, v. 28, n.18, p. 6365-6367, 1995.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 356 p.
- GAGNON, G. R.; RIGDAL, R.; SCHUAL-BERKE, J.; BILODEAU, M.; BOUSFIELD, D. W. **The effect of nano-fibrillated cellulose on the mechanical properties of polymer films**. 2010. Disponível em: <<http://www.tappi.org/content/events/10nano/papers/13.3.pdf>>. Acesso em: 02 fev. 2012
- 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.
- HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.316, n. 2, p.388-397, 2007.
- HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. *Wood and Fiber Science*, Madison, v. 43, n. 1, p. 76-82, 2011.
- HENDRIKS, A.; ZEEMAN, G. Pretreatment to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Essex, v. 100, n. 1, p.10-18, 2009.
- HOEGER, I.; HABIBI, Y.; KELLEY, S.; ROJAS, O.; Langmuir-Schaffer thin films of cellulose nanocrystals and their interfacial behavior. COLLOID AND SURFACES SYMPOSIUM, 82., 2008, Raleigh. **Proceedings...** Raleigh : ACS, 2009.
- HORI, R.; WADA, M. The thermal expansion of wood cellulose crystals, *Cellulose*, v.12, n. 5, p.479, 2005.
- HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. *Textile Research Journal*, Princeton, v. 71, n.3, p. 231-239, 2001.
- HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J. Colloidal stability and aggregation of lignocellulosic materials in aqueous suspension: A review. *Bioresources*, Raleigh, v. 3, n. 4, p. 1419-1491, 2008.
- IOELOVICH, M. Structure and properties nanoparticles used in paper compositions. TECNICELPA CONFERENCE AND EXHIBITIO. 21. CIADICYO. 7., 2010. **Anais...**Lisbon: Tecnicelpa, 2010.
- ISHIZU, A. Chemical modification of cellulose. In: HON, D. **Wood and cellulosic chemistry**. Tokyo: Marcel Dekker, 1991. v. 1, p. 525.
- IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 89, n. 2, p.461–466, 2007.
- IYER, P.B.; SREENIVASAN, S.; CHIDAMBARESWARAN, P. K.; BATIL, N. B.; SUNDARAM, V. Induced Crystallization of Cellulose in Never-Dried Cotton Fibers. *Journal Applied Polymers Science*, v.42, n. 6, p.1751–1757, 1991.
- KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. *Cellulose Chemical Technology*, Roma, v. 34, p. 197, 2000.
- KIM, D., NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S. High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. *Cellulose*, v.8, n. 1, p.29-33, 2001.
- KNUST, A. **Process installation and optimization to refine and produce NFC material**. Aalto: Aalto University, 2010. (Technical Report)
- 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.
- LANGAN, P., NISHIYAMA, Y., CHANZY, H.. X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution. *Biomacromolecules*, New York, v.2, n. 2, p.410–416, 2001.
- LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process I - effect of additives with cellulose affinity. *Bioresource Technology*, Essex, v.100, n.1, p. 275-279, 2009.

- LJUNGBERG, N.; BONINI, C.; BORTOLUSSI, F.; BOISSON, C.; HEUX, L.; CAVAILLE, J. Y. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**, New York, v. 6, n. 5, p.2732-2739, 2005.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, n. 11, 1101-1107, 2005.
- LUU, W. T.; BOUSFIELD, D. W.; KETTLE, J. **Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing**. PAPERCON, 2011, Covington. Disponível em: <<http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2011/2011-PaperCon-Conference/11PAP34.aspx>>. Acesso em: 02 fev. 2012.
- 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.
- MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. 2ed. Atlanta. TAPPI PRESS, 1993. 181 p.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of fiber content of mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on micro fibrillated cellulose. **Cellulose**, v.15, n. 6, p.555–559, 2008.
- NISHIMURA, H.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. Crystal and molecular structure of Na-Cellulose IV. **Macromolecules**, Minnesota, v. 24, n. 3, p.771-778, 1991.
- O'CONNOR, R. T.; DUPRÉ, E. F.; MITCHAN, D. Applications of infrared absorption spectroscopy to investigation of cotton and modified cottons. Part I: Physical and crystalline modifications and oxidations. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 28, n. 5, p.382-392, 1958.
- OLSSON, L.; SOERENDEN, H. R.; DAM, B. P.; CHRISTENSEN, H.; KROGH, K. M.; MEYER, A. S. Separate and simultaneous enzymatic hydrolysis and fermentation of wheat hemicellulose with recombinant xylose utilizing *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129, n. 1-3, p.117-129, p. 117-129, 2006.
- RANBY, B. G. The mercerisation of cellulose. Part III. A phase transition study using electron diffraction. **Acta Chemical Scandinavica**, London, v.6, p.128–138, 1952.
- SARKO, A. Advances in solid states structural studies of celluloses - a brief review. ANNUAL PARTNERSHIPS FOR ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT AND ECONOMIC DEVELOPMENT CONFERENCE, 2., 2000, Syracuse. **Proceedings...** Syracuse: EDF, 2000.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, 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 Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- SHAIKH, S.; BIRDI, A.; QUTUBUDDIN, S.; LAKATOSH, E.; BASKARAN, H. Controlled release in transdermal pressure sensitive adhesives using organosilicate nanocomposites, **Annals of Biomedical Engineering**, Landover, v. 35, n. 12, p. 2130–2137, 2007.
- SMITH, K. D. **Metals Handbook: diffraction Methods**. London: John Willey, 1981. v.10, p.326-355.
- SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J.. Aspects of Raw Materials and Processing Conditions on the Production and Utilization of Microfibrillated Cellulose. INTERNATIONAL CONFERENCE OF NANOTECHNOLOGY FOR THE FOREST PRODUCTS INDUSTRY. TECHNICAL ADVANCES AND APPLICATIONS IN NANOTECH PRODUCTS. 2010, Otaniemi. **Proceedings...** Otaniemi: TAPPI, 2010.
- STELTE, W.; SANADI, A. R. **Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulp**. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Seoul, v. 48, n. 24, p.11211-11219, 2009.
- TANIGUCHI, T.; OKUMURA, K. New films produced from microfibrillated natural fibers. **Polymer International**, London, v.47, p.291–294, 1998.
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, **Internacional Journal of Molecular Sciences**, Basel, v.9, n. 9, p. 1621–1651, 2008.

- TERAMOTO, Y.; TANAKA, N.; LEE, S. H.; ENDO, T. Pretreatment of Eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid-free ethanol cooking and ball milling. **Biotechnology and Bioengineering**, Amsterdam, v. 99, n. 1, p.75-85, 2008.
- TURBAK, A. F.; SYNDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal Applied Polymers Science**, v. 37, p. 815–827, 1983.
- TSHUCHIKAWA, S.; HIRASHIMA, Y.; SASAKI, Y.; ANDO, K.. Near-infrared spectroscopic study of the physical and mechanical properties of wood with meso- and micro-scale anatomical observation. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 59, p.86-93, 2005.
- WADA, M.; IKE, M.; TOKUYASU, K. Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, n. 4, p.543–548, 2010.
- WANG, S.; CHENG, Q.; RIALS, T. G.; LEE, S. H. Cellulose Microfibril/Nanofibril and its Nanocomposites. PACIFIC RIM BIO-BASED COMPOSITES SYMPOSIUM, 8., 2006, Tenesse. **Anais...Tenesse: University Tennessee**, 2006.
- WANG, K.; YANG, H. Y.; X. F.; SUN, R. C.. Structural comparison and enhanced enzymatic hydrolysis of the cellulosic preparation from Populus tomentosa Carr., by different cellulose-soluble solvent systems. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 6, p. 4524–4529, 2011.
- YANO, H.; NAKAGAITO, A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A- Materials Science & Processing**, n.78, n. 4, p. 547–552, 2004.
- ZHAO, H.; JONES, C. L.; BAKER, G. A.; XIA, S. Q.; OLUBAJO, O.; PERSON, V. N. Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis. **Journal of Biotechnology**, Valparaíso, v. 139, n. 1, p.47–54, 2009.
- ZIMMERMAN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, Berlin, v.6, p.754-761, 2004.
- ZHU, J. Y.; ZHU, W.; BRYAN, O. P.; DIEN, B. S.; TIAN, S.; GLEISNER, R.; PAN, X. J. Ethanol production from sporl-pretreated lodgepole pine: preliminary evaluation of mass balance and process energy efficiency. **Applied microbiology and biotechnology**, v.86, n. 5, p. 1355-1365, 2010.
- ZUGENMAIER, P. Crystalline Cellulose and Derivatives. In _____ **Characterization and Structures**. Berlin: Springer- Verlag, 2008., p.175-206. (Springer Series in Wood Science)

Recebido em 27/07/2012
Aceito para publicação em 07/03/2013