

ISOLAMENTO DE NANOCRISTAIS A PARTIR DE PASTA CELULÓSICA KRAFT BRANQUEADA DE EUCALIPTO

Isolation of nanocrystals from bleached eucalyptus kraft pulp

Deusanilde de Jesus Silva, Curso de Engenharia Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, deusanilde@ufv.br

Maria Luiza Otero de D'Almeida, Laboratório de Papel e Celulose CT Floresta – IPT Av. Prof. Almeida Prado, 532 Cidade Universitária, CEP 05508-901, São Paulo – SP, malu@ipt.br

Mariza Tsukuda Koga, Laboratório de Papel e Celulose CT Floresta – IPT Av. Prof. Almeida Prado, 532 Cidade Universitária, CEP 05508-901, São Paulo – SP, marizat@ipt.br

Resumo

No trabalho anterior foi realizada uma revisão de literatura de artigos contemplando os tópicos relacionados aos processos de isolamento, à caracterização e ao desempenho de *whiskers* de celulose provenientes de diferentes matérias primas[1]. Neste estudo, polpa celulósica branqueada de eucalipto comercial foi utilizada para obtenção de *whiskers* de celulose através da hidrólise com ácido sulfúrico, com tratamento prévio de purificação com hidróxido de sódio. *Whiskers* de celulose puderam ser observados na forma de feixes, com dimensões aproximadas de 450 nm, utilizando a técnica de microscopia de transmissão de elétrons (TEM). Resultados médios alcançados com a técnica de espalhamento dinâmico de luz confirmaram as dimensões dos feixes de *whiskers* obtidos nas imagens com TEM. Considerando os espectros no infravermelho obtidos com o material de partida, polpa de celulósica, e com os *whiskers* de celulose, foi observado o mesmo perfil para os dois materiais, com bandas em números de onda próximos e característicos para material celulósico. O processo de hidrólise ácida seguido no presente trabalho, com uma etapa prévia de purificação da polpa com solução de hidróxido de sódio, representou uma alternativa importante, uma vez que o tratamento alcalino remove as hemiceluloses presentes na polpa e aumenta a acessibilidade às regiões amorfas, fator importante para a hidrólise ácida e liberação dos *whiskers*. Entretanto, houve geração de grande quantidade de efluente, especialmente, ácido, necessitando de aprofundamento em pontos importantes como a determinação do rendimento em *whiskers* e aspectos voltados à sustentabilidade do processo.

Palavras-chaves: Polpa de celulose, Purificação e isolamento, Hidrólise ácida, Caracterização, *Whiskers* de celulose.

Abstract

In previous work was performed a literature review of articles covering topics related to procedures for isolation, characterization and performance of cellulose whiskers from different raw materials [1]. In this study, bleached eucalyptus pulp trade was used to obtain cellulose whiskers by hydrolysis with sulfuric acid and with sodium hydroxide pretreatment for pulp purification. Cellulose whiskers were observed in the form of beams, with approximate dimensions of 450 nm using the transmission electron microscopy (TEM) technique. Average results achieved with the technique of dynamic light scattering confirmed the dimensions of the beams of whiskers obtained in TEM images. Comparing the infrared spectra obtained with the starting material, cellulose pulp, and with the cellulose whiskers, the same profile was observed for both materials, with peaks in the wavenumber and characteristic next to cellulose. The acid hydrolysis process performed in this work, with a preliminary step purification of pulp with sodium hydroxide solution, represented an important alternative, since the alkaline treatment removes the hemicelluloses from the pulp and increases the accessibility of amorphous regions, important factor for hydrolysis and release of the whiskers. However, there was generation of large amount of effluent, especially acid, requiring further studies in the important points as determining the yield of whiskers and aspects related to the sustainability of the process.

Keywords: Pulp, Purification and isolation, acid hydrolysis, Characterization, Cellulose whiskers.

INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca pela sua competitividade na produção de celulose. No *ranking* mundial, situa-se em quarto lugar [2], sendo tendência a expansão na fabricação de celulose de mercado, oferecendo uma celulose mais competitiva em relação às concorrentes internacionais [3].

A produção de celulose no Brasil envolve em quase sua totalidade o cozimento de madeira de eucalipto com solução de soda e sulfeto de sódio - processo Kraft - e o branqueamento da pasta celulósica procedente deste cozimento. O resultado é uma pasta celulósica branqueada consistindo de fibras com comprimento médio de 0,9 mm, apresentando regiões amorfas e cristalinas e tendo, basicamente, carboidratos como componentes principais.

Celulose e hemiceluloses são os carboidratos presentes nas fibras celulósicas branqueadas de eucalipto. A celulose é um polímero linear, formado por unidade de β -D glicose ligadas através dos carbonos 1 e 4 [4]. Já, as hemiceluloses consistem de uma classe de polímeros correlatos tendo na sua formação monossacarídeos de 5 carbonos (xilose e arabinose) e de 6 carbonos (galactose, glicose, e manose), além de ácido 4-O-metilglicurônico e ácido galacturônico [4, 5]. Nas madeiras de folhosas, como o eucalipto, as hemiceluloses presentes tem como unidade estrutural básica monômeros de xilose ligados através dos carbonos 1 e 4, ou seja, são xilanas [5], sendo o polímero mais comum o 4-O-metilglicurono xilana [4].

As hemiceluloses ocorrem associadas à celulose nas paredes das fibras vegetais. Possuem grau de polimerização na faixa de 100 a 200, bem menor do que o da celulose, que fica na faixa de 7000 a 10000 para a madeira [5]. Além disso, as hemiceluloses são ramificadas e amorfas, o que faz com que sejam facilmente hidrolisadas aos seus monômeros de açúcares em comparação com a celulose.

As características particulares do polímero de celulose levam à formação da fibra vegetal. O polímero de celulose é linear e os três grupos hidroxilas livres do monômero glicose, ligados, respectivamente, aos C₂, C₃ e C₆, interagem de modo intra e intermolecular, por meio de ligações de hidrogênio, o que resulta na formação de estruturas sucessivas que dão origem à parede celular da fibra: micela, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados de micelas; e fibrilas, agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas. Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas. As regiões cristalinas resultam da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização. Essas são denominadas, por alguns autores, de regiões em que a cristalização ocorreu com defeito [6-8].

Os domínios cristalinos isolados das fibras celulósicas são conhecidos como nanocristais de celulose ou *whiskers* de celulose. Outras denominações para esses domínios são cristalitos ou cristais de celulose e nanofibras [1].

Atualmente, há um grande interesse por nanomateriais, principalmente porque, quando adicionados a matrizes poliméricas, melhoram os desempenhos destas. Sendo os *whiskers* de celulose nanomateriais, é natural que haja interesse em seu estudo pela possibilidade do desenvolvimento de novos produtos utilizando-os como material de reforço. Segundo Dufresne et al. (2002), além das excelentes propriedades mecânicas apresentadas pelos *whiskers* de celulose em relação a outras nanopartículas, a vantagem de apresentarem elevada superfície específica por peso de material os tornam altamente atrativos quando são considerados os fenômenos de interface sólido-líquido [9]. Além disso, são materiais provenientes de matéria prima abundante e renovável.

A confecção de matrizes poliméricas com *whiskers* de celulose tem sido tema de várias linhas de pesquisas. Entre elas, merecem citação as referentes a filmes plásticos [10, 11]; a matrizes com outros polímeros naturais [12-14]; à preparação de filmes finos [8, 15-17] e à produção de compósitos de nanofibras com álcool polivinílico [18].

Os principais processos de isolamento dos *whiskers* de celulose se apoiam no fato de que as regiões amorfas das fibras celulósicas são solúveis em ácidos com concentração em torno de 60% p/p, enquanto que as regiões cristalinas não. Isso se deve à inacessibilidade dessas últimas devido à elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Assim, o isolamento dos *whiskers* é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas [6]. Existem na literatura mecanismos propostos para a hidrólise da celulose [19]. De acordo com o mecanismo descrito [20], a hidrólise ácida inicia com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 1a) com posterior quebra da ligação C₁-O. O carbocátion gerado na etapa "b" é estabilizado pelo deslocamento do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente ao C₁. O ataque nucleofílico da água sobre o C₁ (Figura 1c) com regeneração do ácido (Figura 1d e 1e), encerra a etapa de despolimerização, caso ocorrer no interior da cadeia de celulose, gerando novos terminais, ou de produção de glicose quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais.

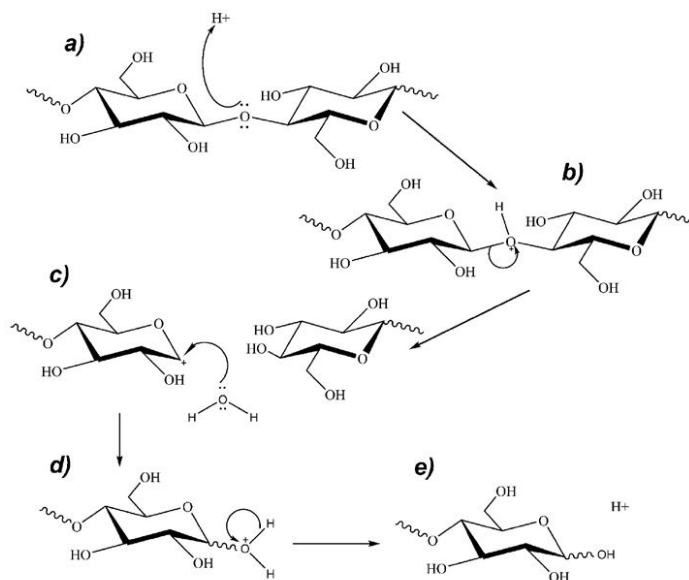


Figura 1 – Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácida. Daniel, 1994, citado por Ogeda e Petri, 2010 [20], e Fengel e Wegener, 1989 [19].

O ácido mais comumente empregado para o isolamento dos *whiskers* é o sulfúrico, sendo as concentrações usuais as de 64% p/p [15, 21-23] e de 65% p/p [6, 16, 24-26]. Quanto à temperatura, tem-se na literatura de 45°C [15, 21, 23] a 72°C [25], e em relação ao tempo, de 10 min [24] a 60 min [23]. Beck-Candanedo et al. (2005) isolaram *whiskers* de celulose de fibra curta branqueada de eucalipto usando as seguintes condições: 64% p/p de H₂SO₄, 45°C de temperatura, 25 min de tempo de reação e relação ácido matéria prima de 8,75 mL/g, sem realizar o pretratamento. Estes autores apontaram como dimensões dos *whiskers* de celulose isolados de eucalipto as seguintes: comprimento de 147±7 nm e diâmetro de 4,8±0,4 nm.

O processo de isolamento de *whiskers* de celulose consiste basicamente das etapas de hidrólise ácida para liberação das regiões cristalinas através da hidrólise ácida das regiões amorfas, lavagem do hidrolisado por centrifugação e diálise. O isolamento de *whiskers* de celulose consistiu-se em uma tarefa complexa, que envolve a escolha das condições de hidrólise e das melhores operações de isolamento até a caracterização desses nanomateriais propriamente dito.

Este estudo trata do isolamento de *whiskers* de celulose a partir de uma pasta comercial branqueada de eucalipto. A escolha do material considerou o fato de o Brasil ser um grande produtor de pasta celulósica branqueada de eucalipto e que neste material as fibras celulósicas encontram-se de certo modo já purificadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizada polpa kraft branqueada de eucalipto de mercado, produzida por um grande fabricante brasileiro. Nesta polpa foi determinado o teores de α-celulose (Tappi T 203 cm 99), de extrativos em diclorometano (Tappi T 204 cm-97) e de material inorgânico, cinzas, (Tappi T 244 cm

99). Todas as determinações foram efetuadas na base seca. A cristalinidade da polpa foi, também, determinada por difração de raios-X, empregando o difratômetro de raios-X da Panalytical, modelo X'Pert PRO MPD.

A polpa celulósica de partida, antes do processo de extração dos *whiskers*, foi purificada, com o objetivo de eliminar o máximo possível das hemiceluloses presentes, empregando o seguinte procedimento: 3g secos de polpa foram tratados com 200 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5% em peso, a 25°C por 30 min, sob agitação constante. Ao final desse tempo, 200 mL de água destilada foram adicionados, a temperatura mantida e foi aguardado mais 30 min, após o que o material foi filtrado com auxílio de vácuo e lavado com 250 mL de água destilada. Análise quantitativa do pretratamento foi realizada em triplicata.

Para o isolamento dos *whiskers* a partir da polpa purificada foram empregadas as seguintes condições:

- 2,74g de polpa foi submetida à hidrólise com ácido sulfúrico 65%, à 55 °C, por 60 min e relação de ácido e polpa de 13 mL/g, sob agitação.
- Imediatamente após esse período, o produto da hidrólise foi filtrado a vácuo através de cadinho de vidro sinterizado porosidade #3, sendo recebido em Kitasato contendo 250 g, aproximados, de gelo picado e água destilada com o objetivo de paralisar a reação de hidrólise.
- A suspensão de *whiskers* com pH extremamente ácido foi colocada em frasco ambar de 1000 mL. Após aproximadamente três horas, houve decantação do material hidrolisado e 150 mL do sobrenadante foi substituído por água destilada. Esta operação foi repetida por mais uma vez. Este procedimento reduz o número de ciclos de lavagem por centrifugação do material.
- Após, a suspensão de *whiskers* foi lavada por centrifugação em centrífuga Medifriger-BL, Selecta, com capacidade de centrifugação para 6 frascos de 30 mL por vez, em 12000 rpm por 15 min e temperatura fixa em 23 °C. Após o tempo estipulado, o sobrenadante foi substituído por água destilada e submetido à ultrassom por 6 minutos para dispersão dos nanocristais que estavam no fundo e na lateral do frasco de centrifugação. Após o terceiro ciclo de centrifugação, os *whiskers* foram coletados e armazenados em frasco de vidro. Este procedimento foi repetido para todo o material hidrolisado e cerca de 290 mL de suspensão de *whiskers* de celulose foram obtidos.
- Após o processo de centrifugação, a suspensão de *whiskers* de celulose foi novamente centrifugada em 12000 rpm por 15 min a mesma temperatura com recuperação do sobrenadante para garantir que apenas *whiskers* de tamanho mais uniforme estavam presentes na suspensão.
- A suspensão final foi dialisada contra água destilada em membrana de celulose regenerada, por um tempo tal que a última água de diálise tivesse pH próximo de 7.

Para caracterização dos *whiskers* isolados foram empregadas as seguintes técnicas:

- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – equipamento Nicolet iS10, modelo Nicolet iS10, da Thermo Fisher Scientific. Neste caso o objetivo foi verificar se havia diferença entre os espectros dos *whiskers* e do material de partida.
- Espelhamento dinâmico de luz (DLS) - equipamento BECKMAN COULTER N4 PLUS, fabricado pela Beckman Coulter, Inc., Califórnia, EUA. Neste caso o objetivo foi a determinação do diâmetro hidrodinâmico das partículas de *whiskers* em suspensão. O equipamento usado é composto de uma fonte de laser de Helio-Neon, 10mW, equivalente ao comprimento de onda de 632,8 nm. As funções de autocorrelação (ACF) foram determinadas para a suspensão após diluição e dispersão em ultrassom por 6 minutos, para que o coeficiente de difusão das partículas por segundos se encontrasse dentro da faixa recomendada pelo fabricante, $5,0 \times 10^4$ até $1,0 \times 10^6$. Os resultados de autocorrelação foram relacionados com o coeficiente de difusão e, a partir deste, o tamanho da partícula foi calculado com a equação de Stokes-Einstein com espalhamento de luz detectado nos ângulos $62,6^\circ$ de acordo com recomendado por Silva et al. (2010) para partículas não esféricas [27]. Os testes foram realizados em triplicata.
- Microscopia de transmissão de elétrons (TEM) – equipamento JEOL - JEM 2100. Neste caso o objetivo era obter imagens dos *whiskers* isolados. Para tal a suspensão de nanocristais de celulose foi submetida à ultrassom por 6 mim. Aproximadamente, três gotas desta suspensão foram colocadas sobre o porta amostra e seca a temperatura ambiente seguido de aplicação de ouro. Imagens dos nanocristais de celulose foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com voltagem de aceleração de 200 kV.

As etapas deste estudo podem ser resumidas como mostrado na Figura 2.

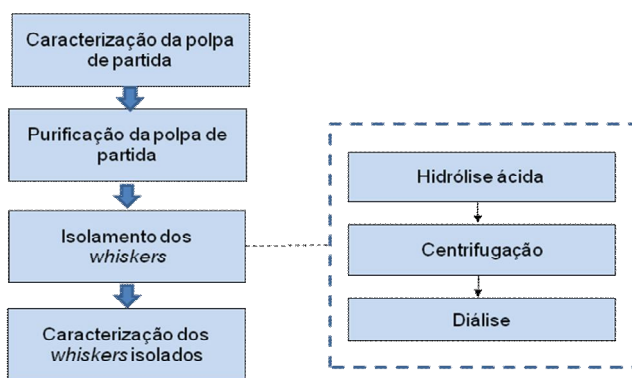


Figura 2 - Etapas envolvidas no estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da polpa de partida

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização da polpa celulósica de partida.

Tabela 1 – Caracterização da polpa celulósica de partida

Parâmetro	Teor, %
α -Celulose	92,60 \pm 0,12
Extrativos em diclorometano	0,01 \pm 0,00
Cinzas	0,28 \pm 0,02

Como mencionado no início deste trabalho, a polpa branqueada industrial é constituída basicamente por celulose, hemiceluloses, resinas procedentes da madeira e minerais procedentes da madeira e, ou, do processo de obtenção da polpa.

Na pasta estudada, o teor de resina (extrativos em diclorometano) e de minerais (cinzas) é praticamente insignificante. Ainda, o teor de α -Celulose é normalmente inferido em pastas branqueadas como sendo o teor de celulose. Deste modo, pode-se considerar que a pasta estudada tem alto teor de celulose e que o teor de hemiceluloses, achado por cálculo, fica em torno de 7%.

O difratograma da polpa celulósica de partida (Figura 3) permite verificar que o grau de cristalinidade da amostra estudada é 73% determinado segundo Stewart e Foster (1976), resultado abaixo do valor encontrado para línter de algodão, 77,8 % [28], e do valor encontrado para *Luffa Cylindrica*, 81,3 % [29], ambos sem tratamento para purificação.

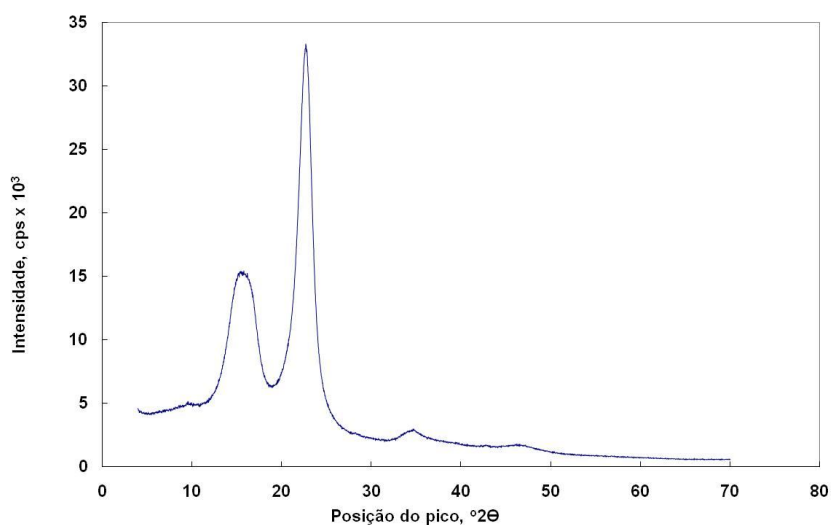


Figura 3 – Difratograma da polpa celulósica.

Purificação da polpa de partida

Na purificação da polpa de partida houve a remoção de 8,83 \pm 0,87 % de material. O material removido foi essencialmente hemiceluloses [4]. Estas são mais acessíveis por serem amorfas e

possuam peso molecular mais baixo do que a celulose. Se presentes no processo de isolamento dos *whiskers* competem com as reações de hidrólise, reduzindo a eficiência da reação. Além das hemiceluloses, a purificação realizada pode ter removido moléculas de celulose de baixo peso molecular e sais minerais.

A purificação efetuada com solução alcalina, além da remoção de materiais indesejáveis contribui para a abertura de espaços internos na fibra celulósica por meio de sua solvatação [4] facilitando a acessibilidade do ácido às regiões amorfas no interior da fibra.

Isolamento dos *whiskers*

No isolamento dos *whiskers* observou-se que, com o tempo de hidrólise, a amostra apresentou amarelamento gradativo, como pode ser observado na Figura 4.

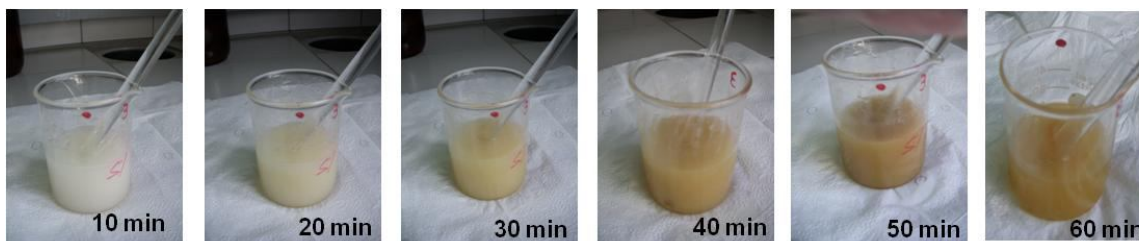


Figura 4 – Hidrólise da polpa purificada com ácido sulfúrico 65 %, à 55 °C, ao longo do tempo.

A filtração da amostra, após o tempo de hidrólise, ocorreu facilmente, não deixando resíduo aparente no cadinho de vidro sinterizado, o que indica que o tempo e as condições empregadas foram suficientes para a hidrólise total da polpa purificada. A mesma condição foi empregada para a polpa não purificada e observou-se que a hidrólise não foi completa e a filtração não foi possível, uma vez que um gel se formou sobre a placa sinterizada do cadinho.

Foram necessários 5 dias para a água de diálise atingir pH 6,9 na etapa de diálise, sendo nesse ponto o pH da suspensão de *whiskers* de celulose foi 4,9. A suspensão obtida apresentou aspecto azulado e cintilante (Figura 5).



Figura 5 – Suspensão de nanocristais de celulose após diálise.

Caracterização dos nanocristais de celulose

Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Tanto o material de partida como os *whiskers* isolados apresentam o mesmo espectro na região do infravermelho, exceto pelo aparecimento de mais uma banda no espectro do *whiskers* entre 3350 e 3600 cm^{-1} (Figura 6). Uma hipótese para esta ocorrência é a existência de diferentes interações entre os grupos -OH na polpa e nos nanocristais de celulose ou a presença de material inorgânico. Espectro de *whiskers* isolado de *Luffa Cylindrica* não apresentou a banda mencionada [29].

A Figura 6 permite observar bandas características do material celulósico: estiramento da ligação O-H na região de número de ondas de 3300 a 3700 cm^{-1} ; estiramento assimétrico da ligação C-H na região do 2900 cm^{-1} ; deformação angular da ligação C-H na região 1290 a 1350 cm^{-1} e estiramento da ligação C-O na região de 950 a 1200 cm^{-1} .

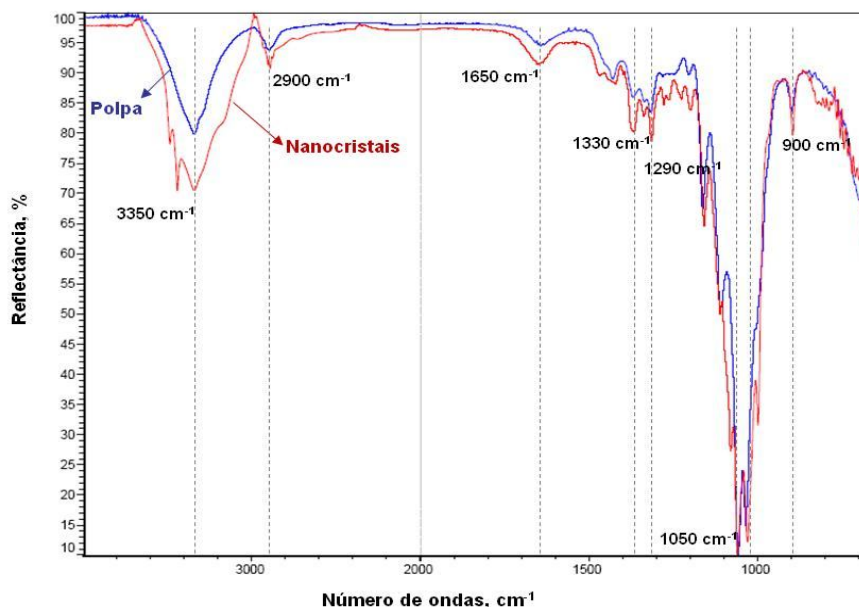


Figura 6 – Espectros no FTIR para a amostra de polpa celulósica de partida e para os nanocristais de celulose.

Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e imagens em microscopia com transmissão de elétrons (TEM)

Com a técnica DLS, observou-se picos com diferentes intensidades para a análise de distribuição de tamanho de partículas, com variação média de 8 nm a 464 nm, (Figura 7), o que foi confirmado pelo alto valor de índice de polidispersidade da amostra em questão, 0,820 encontrado com a mesma técnica. Uma explicação para este fato é a de que os *whiskers* não se encontravam totalmente dispersos e formavam agregados.

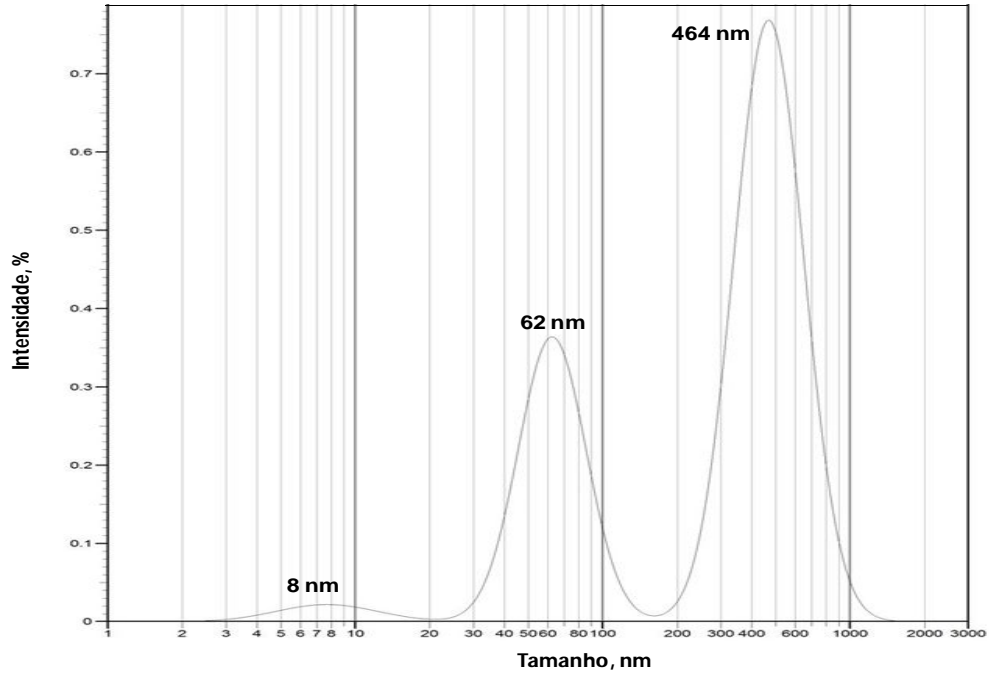


Figura 7 – Resultados de intensidade do tamanho médio de partícula utilizando a técnica de DLS.

Deve ser ressaltado que os resultados alcançados com a técnica de espalhamento dinâmico de luz se aproximam dos resultados reais quando a partícula analisada tende a um formato esférico, assim os resultados obtidos devem ser empregados apenas para dar uma idéia do tamanho aparente de partículas coloidais em suspensões.

Em imagens obtidas a partir da técnica de microscopia de transmissão de elétrons, foram identificados feixes de *whiskers* de celulose com dimensões próximas aos resultados alcançados com a técnica de espalhamento dinâmico de luz. A Figura 8 traz três imagens de diferentes agregados de *whiskers* presentes na suspensão.

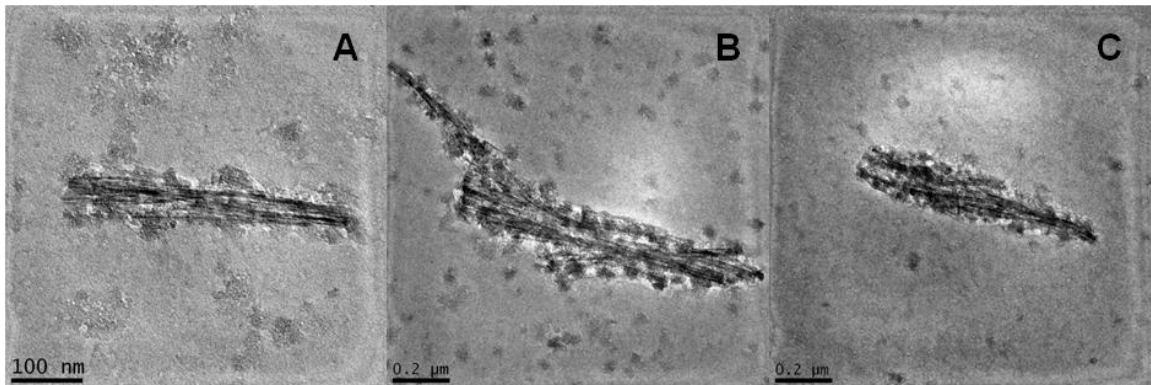


Figura 8 - Imagens em microscopia de transmissão de elétrons de nanocristais de celulose: A, escala 100 nm, e B e C, escala 200 nm.

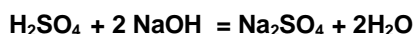
COMENTÁRIOS

As condições empregadas no estudo foram baseadas em dados encontrados na literatura e possibilitaram o isolamento de *whiskers* de celulose a partir de uma polpa comercial de eucalipto.

O processo empregado consome energia, água, e gera grande volume de efluente ácido. Estes fatores devem ser contornados para tornar o processo de isolamento sustentável e, portanto viável sob o ponto de vista de produção.

No procedimento empregado para o isolamento foram gerados, aproximadamente, 12 L de efluente para obter, aproximadamente, 290 mL de suspensão de *whiskers* de celulose.

Considerando a reação de neutralização apresentada (Reação 1), onde para um mol de H₂SO₄ são necessários dois moles de NaOH e que toda a quantidade de hidróxido de sódio empregada no tratamento tenha ficado na forma de efluente alcalino (35g de NaOH em 650ml) e, também, que todo o ácido usado tenha ficado no efluente ácido (36,03g de H₂SO₄ em 11L), a mistura desses efluentes seria básica com excesso de 0,15 moles de NaOH. A solução final obtida pela mistura é praticamente neutra, uma vez que a concentração excedente de hidróxido de sódio é de aproximadamente 30 mmol/L.



Reação 1

A mistura dos efluentes, uma vez neutralizada poderia ser descartada no esgoto, uma vez que a quantidade de matéria orgânica presente no mesmo pode ser desconsiderada, já que é muito baixa. Se toda a massa usada para hidrólise (3 g) estivesse no efluente e fosse de moléculas de glicose (massa molecular = 162 g), que é o monômero que forma a celulose, teríamos uma concentração $1,5 \times 10^{-3}$ de moléculas de glicose por litro. Esta concentração descarta eventuais processos de aproveitamento da matéria orgânica do efluente.

CONCLUSÕES

Neste estudo, polpa celulósica branqueada de eucalipto comercial foi utilizada para obtenção de *whiskers* de celulose.

Whiskers de celulose puderam ser observados na forma de feixes, com dimensões aproximadas de 450 nm, utilizando a técnica de microscopia de transmissão de elétrons. Resultados médios alcançados com a técnica de espalhamento dinâmico de luz confirmaram as dimensões dos feixes de nanocristais obtidos nas imagens com TEM.

O processo de hidrólise ácida seguido no presente trabalho, com uma etapa prévia de purificação da polpa com solução de hidróxido de sódio, representou uma alternativa importante, uma vez que o tratamento alcalino remove as hemiceluloses presentes na polpa e aumenta a acessibilidade às regiões amorfas, fator importante para a hidrólise ácida. Além disso, o efluente básico gerado pôde ser usado para neutralizar o efluente ácido procedente do isolamento dos *whiskers* e permitiu seu

descarte no esgoto uma vez que a quantidade de matéria orgânica presente nele é muito baixa ($1,5 \times 10^{-3}$ mol/L).

O estudo permitiu observar que há pontos que devem ser aprofundados no caso do isolamento de *whiskers* a partir de pasta celulósica branqueada de eucalipto, como a questão da eliminação das hemiceluloses antes da hidrólise, a cinética da hidrólise propriamente dita, a caracterização e rendimento dos *whiskers* e o manuseio de efluentes gerados.

AGRADECIMENTOS

As autoras são gratas ao Doutorando Justin Zoppe da Universidade Estadual da Carolina do Norte (NCSSU), pelas importantes discussões sobre o procedimento de isolamento dos *whiskers*; ao Prof Eliton Medeiros da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), pela contribuição na preparação de amostras de nanocristais de celulose para caracterização; ao Pós Doutorando Dennis Chicoma da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), pela contribuição nas análises com a técnica de espalhamento dinâmico de luz, e ao Nildemar Aparecido Messias Ferreira do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelas imagens no microscópio eletrônico de transmissão.

REFERÊNCIAS

1. SILVA, D.J., D'ALMEIDA, M.L.O., *Nanocristais de celulose*. O Papel, 2009. **70**(7): p. 34-52.
2. BRACELPA, *Relatório Anual 2008-2009*. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/publicacoes/index.html>>. Acesso em 28/01/2010. 2010a, Associação Brasileira de Celulose e Papel: São Paulo.
3. BNDES, *Banco Nacional para o Desenvolvimento Setorial. Panorama Setorial; Setor de florestal, Celulose e Papel*. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhe-cimento/liv_perspectivas/04.pdf>, 2010.
4. D'Almeida, M.L.O., *Composição química dos materiais lignocelulósicos*, in *Celulose e Papel*, M.L.O. D'Almeida, Editor. 1988: São Paulo. p. 45-106.
5. Yu, Y., X. Lou, and H. Wu, *Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods*. Energy & Fuels, 2008. **22**: p. 46-60.
6. 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, 2007. **316**: p. 388-397.
7. Samir, M.A.S.A., Alloin, F., Dufresne, A., *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*. Biomacromolecules, 2005. **6**: p. 612-626.
8. Souza Lima, M.M., Borsali, R., *Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications*. Macromol. Rapid Commun., 2004. **25**: p. 771-787.
9. Dufresne, A., Paillet, M., Putaux, J. L., Canet, R., Carmona, F., Delhaes, P., Cui, S., *Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2002. **37**: p. 3015-3023.
10. 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, 2005. **6**: p. 2732-2739.
11. Lu, Y., Weng, L., Cao, X., *Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter*. Macromol. Biosci, 2005. **5**: p. 1101-1107.

12. Cao, X., Dong, H., Li, C. M., *New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane*. *Biomacromolecules*, 2007. **8**: p. 899-904.
13. 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*, 2008. **109**: p. 3804-3810.
14. Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y., *Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 6365-6367.
15. Edgar, C.D., Gray, D. G. , *Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions*. *Cellulose*, 2003. **10**: p. 299-306.
16. Habibi, y., Dufresne, A., *Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**: p. 1974-1980.
17. Hoeger, I., Habibi, Y., Kelley, S., Rojas, O., *Langmuir-Schaffer thin films of cellulose nanocrystals and their interfacial behavior*, in *The 237th ACS National Meeting*. 2009: Salt Lake City, UT.
18. Peresin, M.S., et al., *Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization*. *Biomacromolecules*, 2010. **11**: p. 674-681.
19. Fengel, D., Wegener, G., *Wood: Chemistry, Ultrastrutucure, Reaction*, ed. W.d. Gruyter. 1989, New York. 613p.
20. Ogeda, T.L., Petri, F. S., *Hidrólise enzimática de biomassa*. *Quim. Nova*, 2010. **33**(7): p. 1549-1558.
21. Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G., *Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**: p. 1048-1054.
22. Braun, B., Dorgan, J.R., Chandler, J.P., *Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(4): p. 1525-1263.
23. Podsiadlo, P., Choi, S.-Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M., Kotov, N. A., *Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**: p. 2914-2918.
24. 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*, 1998. **142**: p. 75-82.
25. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., *The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**: p. 57-65.
26. Jean, B., Dubreuil, F., Heux, L., Cousin, F., *Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM*. *Langmuir*, 2008. **24**: p. 3452-3458.
27. SILVA, D.J., et al., *Effect of ph on macromolecular size of polyampholytes in aqueous solution evaluated by dynamic light scattering technique*, in *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. No prelo: Foz do Iguauçu - PR.
28. Nada, A.-A., et al., *Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC)*. *Bioresources*, 2009. **4**(4): p. 1359-1371.
29. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *Luffa Cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals*. *BioResources*, 2010. **5**(2): p. 727-740.