

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRA DE
BAMBU USANDO ULTRASSOM DE ALTA INTENSIDADE

Asaph Armando Jacinto

Santo André – SP
2016

Asaph Armando Jacinto

OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRA DE BAMBU
USANDO ULTRASSOM DE ALTA INTENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de Pesquisa: Polímeros

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Santo André – SP

2016



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Asaph Armando Jacinto, realizada em 26 de fevereiro de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Aparecida da Silva Spinacé** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Demetrio Jackson dos Santos** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Leonardo Gondim de Andrade e Silva** (USP) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Mirela Inês de Sairre** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Cristiane Reis Martins** (UNIFESP) – Membro Suplente



Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 24 de março de 2016.

Assinatura do autor: Asaph Armando Jacinto

Assinatura do orientador: Marcelo José Siqueira

AGRADECIMENTOS

Ao meu SENHOR e Deus.

À minha família (Helen, Gemima e todos os outros) e à minha namorada (Jéssica).

Aos amigos, em especial aos do Grupo de Estudos Bíblicos da UFABC (Aliança Bíblica Universitária - ABU), que tanto me incentivaram e apoiaram durante o curso.

À minha orientadora, Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé.

Aos colegas do grupo de pesquisa e de laboratório (Laboratório de Espectroscopia, eletrônica e óptica): Karen, Aline, Bruno, Gustavo, Larissa, Talita, Cezar, Emerson, Cynthia, Mariana, Verônica, João e Roberto.

Aos alunos e professores do Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais (LCCEM), na Universidade Federal do ABC. Em especial, Alex, Juliana, Carlos Eduardo, Lindomar e os professores Jean-Jacques Bonvent e Fernando Giacomelli.

À Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 132312/2014-0) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo 10/17804-7) pelo apoio e financiamento.

“O fim das coisas é melhor do que o seu início, e o paciente é melhor que o
orgulhoso.”
Eclesiastes 7:8

RESUMO

Nos últimos anos, vários métodos têm sido desenvolvidos para obtenção de nanocristais de celulose. Dentre eles, destaca-se o por ultrassom de alta intensidade, utilizado neste trabalho para fibra de bambu. Foram avaliadas diferentes condições de extração de celulose por ultrassom, alterando tempo de reação, densidade de massa e de potência em relação ao volume e tipo de pré tratamento. As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, teor de umidade, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espalhamento de luz dinâmico, microscopia de força atômica, análise termogravimétrica e difração de raio X. A fibra de partida apresentou razão de aspecto de 2,33, com comprimento médio de 35 μm e diâmetro médio de 15 μm . Os nanocristais obtidos apresentaram dimensão entre 3 nm a 1 μm , com geometria elipsoidal. Concluiu-se que maior densidade de potência e maior quantidade de massa conferiram maior reprodutibilidade ao processo e maior grau de cristalinidade à amostra (75 %), sendo indicado para aplicação em nanocompósitos poliméricos.

Palavras chave: Lignocelulose, Nanocelulose, Sonificação, Bambu, Nanocompósito

ABSTRACT

In the last years, a lot of methods have been developed to obtain cellulose nanocrystals. Among them, there is high intensity ultrasound, used in this work to bamboo fiber. Different conditions of extraction of cellulose by ultrasound were evaluated, changing reaction time, mass and power density in relation to volume and pretreatment type. The samples were characterized by optics microscopy, moisture content, infrared spectroscopy, scanning electronic microscopy, dynamic light scattering, atomic force microscopy, thermogravimetric analysis and X ray diffraction. The original fiber showed aspect ratio of 2,33, with medium length of 35 μm and medium diameter of 15 μm . The nanocrystals showed dimensions between 3 nm and 1 μm , with ellipsoidal geometry. It was observed that higher power density and higher mass allow better reproducibility of the process and higher crystallinity to the sample (75 %), it is indicated to applications in polymeric nanocomposites.

Key words: Lignocellulose, Nanocellulose, Ultrasonication, Bamboo, Nanocomposite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura de uma fibra lignocelulósica (a micrografia se refere à fibra de eucalipto).	15
Figura 2 - Representação da estrutura química da celulose.....	16
Figura 3 - Número de artigos publicados buscando pelos termos "lignocellulosic fiber" e "bamboo fiber" no período de 2000 a 2015.	18
Figura 4 - Representação de um bambu.	19
Figura 5 - Exemplo da espécie de bambu <i>Dendrocalamus giganteus</i>	20
Figura 6 - Micrografia eletrônica de transmissão de NC de tunicado.....	23
Figura 7 - Micrografia eletrônica de varredura de celulose bacteriana (<i>Acetobacter xylinum</i>).	23
Figura 8 - Cadeia de celulose com grupos sulfatos introduzidos pela reação de hidrólise com ácido sulfúrico.	25
Figura 9 - Esquema de utilização de ultrassom com ponta.	28
Figura 10 - Exemplo de deconvolução para difratograma de fibras de casca de arroz (RH).	32
Figura 11 - Ultrassom em operação.	33
Figura 12 - Fluxograma de sequência de atividades para obtenção de NC na primeira etapa.	34
Figura 13 - Fluxograma de sequência de etapas para obtenção de NC na segunda etapa.....	35
Figura 14 - Fluxograma de sequência de etapas para obtenção de NC na terceira etapa.....	36
Figura 15 - Fluxograma de sequência de etapas para obtenção de NC na quarta etapa.....	36
Figura 16 - Exemplo de resultado de DLS, de diâmetro hidrodinâmico equivalente para NC a partir de fibra de eucalipto, curauá, bambu e sisal.	38
Figura 17 - Fluxograma da sequência final para obtenção de NC.	39
Figura 18 - Fotografias de FB antes e após moagem.....	40
Figura 19 - Micrografias ópticas da FB moída e peneirada.	41
Figura 20 - Histograma de distribuição de comprimento (a) e diâmetro (b) da FB....	41
Figura 21 - MEV da FB antes (a) e após a moagem (b).	42

Figura 22 - Espectros de FTIR da FB antes e após o pré tratamento (em banho-maria).....	43
Figura 23 - Difratoograma com deconvolução dos picos para amostra de FB após pré tratamento.....	45
Figura 24 - Curvas termogravimétricas para FB: TGA (a) e taxa de perda de massa (b).	46
Figura 25 - Modelagem de massa total que seria produzida após 30 processos de sonificação.....	48
Figura 26 - Difratoogramas com deconvolução dos picos para amostras D ₁ (a), D ₂ (b), D ₃ (c) e D ₄ (d).....	49
Figura 27 - Gráfico de barras (a) e superfície de resposta (b) para IC em função da massa e de tempo.....	50
Figura 28 - Gráfico de barras (a) e superfície de resposta (b) para taxa de rendimento em função da massa e de tempo.....	52
Figura 29 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para amostras D ₁ , D ₂ , D ₃ e D ₄	54
Figura 30 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para amostras D _{2.3-M} , D _{2.3} e D _{2.3-V} em cada etapa de sonificação (I, II e III).	56
Figura 31 - Micrografias de AFM da amostra D _{2.3-M} , para a região de 10 x 10 µm, com topografia (a) e flexão da ponta (b), e para a região de 4 x 4 µm, com topografia (c), flexão da ponta (d) e imagem tridimensional (e).....	57
Figura 32 - Histograma de distribuição de tamanho de D _{2.3-M} por AFM.....	58
Figura 33 - Difratoogramas com deconvolução de picos para amostras D _{2.3-M} (a), D _{2.3} (b) e D _{2.3-V} (c).	59
Figura 34 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para amostras D ₃ e D ₃₋₁₅₀	60
Figura 35 - Difratoograma com deconvolução dos picos para amostra D ₃₋₁₅₀	61
Figura 36 - Espectros de FTIR da FB antes e após o pré tratamento em banho-maria e NaOH (a) e região ampliada em torno de 1730 cm ⁻¹ (b).....	62
Figura 37 - Curvas termogravimétricas para FB e FB NaOH: TGA (a) e taxa de perda de massa (b).	63
Figura 38 - Difratoograma com deconvolução dos picos para amostra FB NaOH.....	65

Figura 39 - Espectros de FTIR das amostras D ₃ , D ₃ -150 e D ₃ -150-NaOH (a) e região ampliada em torno de 1730 cm ⁻¹ (b).....	66
Figura 40 - Curvas termogravimétricas para as amostras D ₃ -150 e D ₃ -150-NaOH: TGA (a) e taxa de perda de massa (b).....	67
Figura 41 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para amostras D ₃ , D ₃ -150 e D ₃ -150-NaOH.	68
Figura 42 - Difratoograma com deconvolução dos picos para a amostra D ₃ -150-NaOH.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média de fibras lignocelulósicas.	14
Tabela 2 - Produção mundial de fibras lignocelulósicas em 2008.	19
Tabela 3 - Características de reatores de ultrassom.	27
Tabela 4 - Condições da primeira etapa de sonificação.	34
Tabela 5 - Segunda etapa de condições de sonificação.	35
Tabela 6 - Resultados de rendimento e energia para a primeira etapa de condições de sonificação.	47
Tabela 7 - Resultados de índice de cristalinidade e taxa de rendimento para a primeira etapa de sonificação.	49
Tabela 8 - Etapa para estudo da influência do volume.	60
Tabela 9 - Etapa para estudo da influência do pré tratamento.	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Fibras lignocelulósicas.....	13
1.1.1 Fibra de bambu	18
1.2 Nanocristais de celulose	21
1.2.1 Métodos para obtenção de NC a partir de fibras lignocelulósicas	24
1.2.1.1 Ultrassom de alta intensidade	25
1.3 Objetivos	29
1.3.1 Objetivo geral	29
1.3.2 Objetivos específicos	29
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	30
2.1 Materiais.....	30
2.2 Caracterização da fibra de bambu (FB)	30
2.3 Obtenção dos nanocristais de celulose (NC)	33
2.3.1 Primeira etapa.....	33
2.3.2 Segunda etapa.....	34
2.3.3 Terceira etapa	35
2.3.4 Quarta etapa	36
2.4 Caracterização dos NC.....	37
2.4.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	37
2.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)	38
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.1 Caracterização da fibra de partida FB	40
3.1.1 Distribuição de tamanho da FB	40
3.1.2 Morfologia da FB.....	42

3.1.3 Teor de umidade da FB.....	43
3.1.4 Composição química da FB	43
3.1.5 Difração de Raios X para a FB.....	44
3.1.6 Termogravimetria para a FB.....	45
3.2 Primeira etapa de sonificação.....	47
3.2.1 Dimensão dos NC	53
3.3 Segunda etapa de sonificação.....	55
3.3.1 Dimensão dos NC	55
3.3.2 Difração de Raios X	58
3.4 Terceira etapa de sonificação	60
3.4.1 Dimensão dos NC	60
3.4.2 Difração de Raios X	61
3.5 Quarta etapa de sonificação	61
3.5.1 Dimensão dos NC	68
3.5.2 Difração de Raios X	69
CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm se intensificado a procura por materiais com propriedades diferenciadas como alto desempenho mecânico, propriedades de barreiras, transparência e que não sejam ambientalmente nocivos. Além disso, o uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem atraído grande interesse em razão das questões ambientais como a redução das fontes de energia e redução da emissão de CO₂.

Dentre essas matérias primas, destaca-se a celulose que, de acordo com Csóka *et al.* (2015), é um dos recursos renováveis mais abundantes do mundo. Suas aplicações e de seus derivados abrangem diversas áreas nas indústrias alimentícia e biomédica, entre outras.

A utilização da celulose apresenta grande relevância como reforço em compósitos de matriz polimérica, pois desde o final da década de 1990, tem sido buscados materiais menos agressivos ao meio ambiente em substituição aos reforços provenientes de fontes não renováveis, como carbonato de cálcio, sílica, talco e fibras de vidro, carbono e aramida (MORREALE e LA MANTIA, 2011, MONTEIRO, 2012; FARUK *et al.*, 2012).

Contudo, ainda que haja um crescente interesse no uso de fibras lignocelulósicas em substituição às fibras inorgânicas, sempre há desvantagens implícitas. Por exemplo, a composição das fibras lignocelulósicas pode mudar de acordo com as condições climáticas e idade da planta, alterando assim suas propriedades (ASKARINEJAD *et al.*, 2015; FARUK *et al.*, 2012). Mesmo assim, elas são aplicadas em diversas áreas, como produtos têxteis, em tratamento de resíduos industriais como absorventes de metais pesados ou como reforço em compósitos de matriz polimérica (RUBIRA *et al.*, 2009).

1.1 Fibras lignocelulósicas

As fibras naturais podem ser divididas entre animais, minerais e vegetais ou lignocelulósicas. Em meio à grande possibilidade de fibras animais, destacam-se a lã e a seda, constituídas basicamente por proteínas (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996; ZENI *et al.*, 2005). Entre as fibras minerais destaca-se o amianto, que é composto

por silicatos de magnésio, ferro, cálcio e sódio, mas seu uso vem diminuindo e é proibido em vários países, em razão das doenças causadas ao ser humano durante sua manipulação (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996; D'ACRI, 2003).

As fibras lignocelulósicas são constituídas por 40 a 60 % de celulose, de 20 a 40 % de hemicelulose e de 10 a 25 % de lignina, além de pequenas quantidades de amido, proteínas, componentes inorgânicos e extratos como açúcares e clorofila (FARUK *et al.*, 2012; HASEGAWA, CHANDRA e TAKEUCHI, 2012; SPINACÉ *et al.*, 2009).

A hemicelulose é um polímero amorfo com diferentes unidades de açúcares como glicose, manose, xilose e outras hexoses e pentoses, formando um polímero com grau de polimerização de cerca de 100. Sendo que a xilose e a glicose são os açúcares predominantes. A composição da hemicelulose varia de acordo com a espécie e confere flexibilidade às plantas. Suas cadeias permanecem ligadas à celulose por interações intermoleculares, principalmente por meio de ligações de hidrogênio. Em comparação à celulose, ela apresenta maior número de ramificações em sua cadeia principal, porém com grau de polimerização menor, sendo também mais facilmente hidrolisada. Por definição, a holocelulose é a soma de celulose e hemicelulose da fibra (MONTEIRO, 2012; HASEGAWA, CHANDRA e TAKEUCHI, 2012).

A lignina é uma macromolécula com configuração tridimensional amorfa de fenil-propano com uma variedade de grupos funcionais como alquila, hidroxila, carboxila, carboximetila e metoxila. Ela confere melhores propriedades mecânicas, impermeabilidade e resistência química à fibra e atua na adesão da formação da parede celular (HASEGAWA, CHANDRA e TAKEUCHI, 2012; ELVERS, HAWKINS e SCHUZ, 1988).

As fibras lignocelulósicas são extraídas de sementes, talos e folhas da planta. Sua composição química varia de acordo com o método de purificação e da fonte da fibra, Tabela 1.

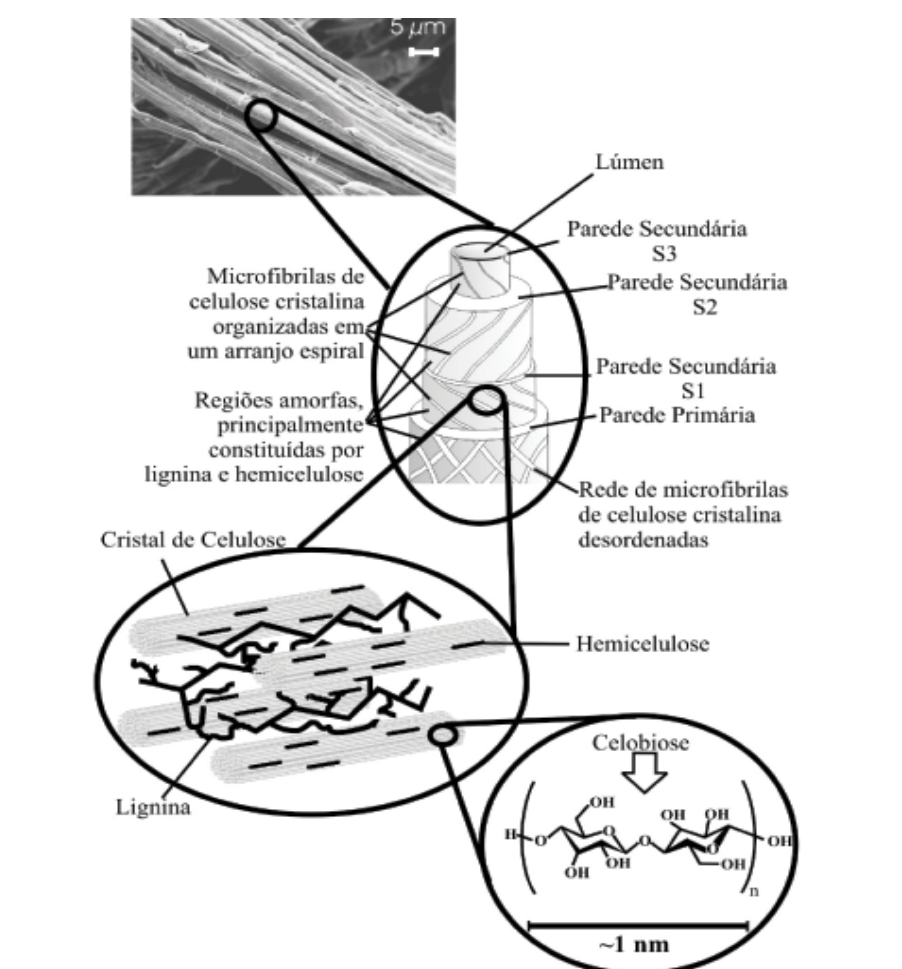
Tabela 1 - Composição média de fibras lignocelulósicas.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bambu	26 a 43	30	21 a 31
Curaua	73,6	9,9	7,5
Juta	61 a 71	14 a 20	12 a 13
Sisal	65	12	9,9
Coco	32 a 43	0,15 a 0,25	40 a 45

Fonte: FARUK *et al.*, 2012.

Cada fibra é composta por uma grande quantidade de células, as quais formam microfibrilas cristalinas de celulose (MCC). As MCC são conectadas por lignina amorfa e hemicelulose formando uma camada completa. Várias destas camadas constituem a parede primária e as três paredes secundárias da planta, como mostrado na Figura 1 (LABIDI *et al.*, 2011; BIDLACK, MALONE e BENSON, 1992).

Figura 1 - Estrutura de uma fibra lignocelulósica (a micrografia se refere à fibra de eucalipto).



Fonte: RUBIRA *et al.*, 2009.

As paredes celulares diferem em sua composição (razão entre celulose e lignina/hemicelulose) e orientação da MCC. O ângulo das fibrilas e o teor de MCC são importantes, pois geralmente determinam as propriedades mecânicas e o grau de cristalinidade das fibras (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

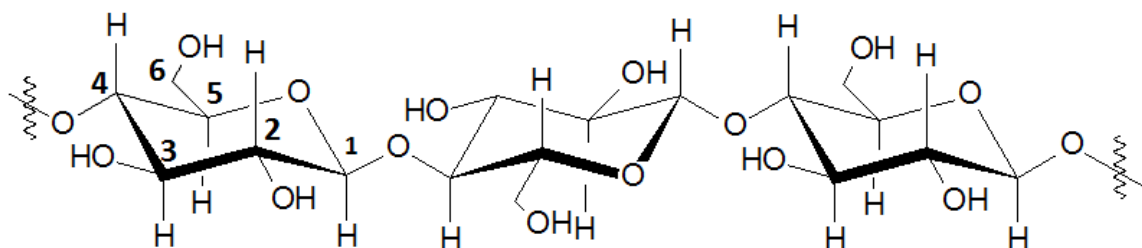
Um dos motivos que dificulta a elucidação completa da estrutura das fibras lignocelulósicas é a heterogeneidade constitucional, já que cada fibra é constituída

por uma grande quantidade de células que compõe as MCC, e estas se encontram associadas a outros compostos. Assim, o conjunto destas conexões forma as fibras que são compostas por várias células. Cada célula possui uma parede celular formada de camadas: primária e secundária (S). A primeira camada é formada por feixes de nanofibras desordenadas. A camada S, Figura 1, divide-se em camadas S1, S2 e S3, sendo a S2 a dominante e formada de feixes de nanofibras orientadas formando um ângulo agudo com o eixo do feixe, sendo responsável por um aumento em sua resistência mecânica, característica da fibra de celulose, sendo o feixe envolto em uma matriz de hemicelulose e lignina (RUBIRA *et al.*, 2009; BLEDZKI e GASSAN, 1999).

A celulose é sempre biosintetizada na forma de fibras com dimensões nanométricas. Cada nanofibra é composta por regiões cristalinas, resultante da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose via processos enzimáticos, e regiões amorfas que são resultantes da má formação da estrutura em razão da alteração no processo de cristalização (ELVERS, HAWKINS, SCHUZ, 1988). A estrutura de uma fibra lignocelulósica está mostrada na Figura 1.

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, e estima-se que sejam sintetizadas cerca de 10^{10} a 10^{11} toneladas/ano em todo o planeta (FROLLINI, LEÃO e MATTOSO, 2000; MAHESWARI *et al.*, 2012). A celulose é um polímero linear composto por até 15 mil unidades repetitivas de D-glicose ligadas por ligações β -glicosídicas nos carbonos C_1 e C_4 . A celulose apresenta um grupo hidroxílico no carbono primário C_6 e dois grupos hidroxílicos nos carbonos secundários C_2 e C_3 por unidade de glicose, conferindo-lhe um caráter hidrofílico (VOET, VOET e PRATT, 2002). A estrutura da cadeia principal e os grupos laterais citados são mostrados na Figura 2.

Figura 2 - Representação da estrutura química da celulose.



Fonte: adaptado de VOET, VOET e PRATT, 2002.

A presença de grupos hidroxilas na estrutura da celulose, como mostrado na Figura 2, favorece principalmente as interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals (HASEGAWA, CHANDRA, TAKEUCHI, 2012).

Suas propriedades mecânicas são influenciadas por diversos fatores, como o grau de polimerização, a orientação das cadeias e o diâmetro da fibra. Destaca-se também o grau de cristalinidade da estrutura, sendo esta propriedade diretamente proporcional à resistência à tração da fibra (BLEDZKI e GASSAN, 1999). Portanto, quanto maior a cristalinidade da fibra, melhores serão suas propriedades mecânicas, o que pode resultar em uma atuação mais eficaz como reforço em compósitos poliméricos.

Apesar da utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas ser um tema antigo, sendo o primeiro trabalho de 1908 em que elas foram incorporadas em matrizes de resina fenólica na produção de compósitos (DAS, TZOUNIS *et al.*, 2014), atualmente este tema ainda possui relevância.

Lodge *et al.* (2009) discutiram esta relevância em seu trabalho sobre desafios e oportunidades para pesquisa em polímeros para a década a partir de 2010 e destacaram cinco grandes áreas considerando seu impacto na sociedade: energia, sustentabilidade, saúde, segurança e defesa. Na área de sustentabilidade são destacados os compósitos poliméricos reforçados com biomateriais como a celulose e o amido.

Satyanarayana, Arizaga e Wypych (2009) afirmaram que essa importância tem sido conquistada em razão da busca da diminuição dos impactos ambientais negativos de compósitos (como a poluição ao meio ambiente devido ao seu descarte), ao fato de que as fontes de petróleo são finitas e, à um aumento da quantidade de dados sobre estrutura e propriedade dos materiais naturais.

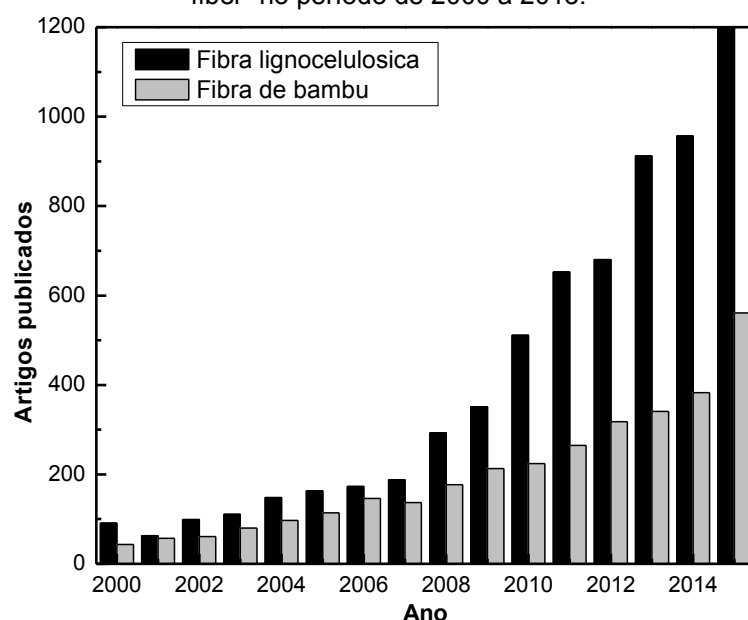
Além disso, as fibras lignocelulósicas apresentam algumas vantagens sobre as sintéticas, como: menor desgaste aos equipamentos de processo, menor risco de doenças respiratórias aos trabalhadores, possibilidade de baixo custo e alta rigidez específica (FARUK *et al.*, 2012; SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009). Contudo, elas possuem menor estabilidade térmica (inferior à 230 °C) o que, segundo Bledzki e Gassan (1999) reduz o número de termoplásticos que podem ser utilizados como matrizes em compósitos, já que suas temperaturas de processamento geralmente excedem esse valor.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada a fibra de bambu, cujas características estão descritas no item 1.1.1.

1.1.1 Fibra de bambu

A utilização das fibras lignocelulósicas como objeto de pesquisas vem crescendo como mostrado na Figura 3, em que se verifica o aumento do número de artigos publicados no período de 2000 a 2015 resultantes de busca no *ScienceDirect* usando os termos: "lignocellulosic fiber" e "bamboo fiber". Verificou-se que nos últimos 14 anos, a fibra de bambu foi pelo menos citada em cerca de 40 % das publicações da área de fibras lignocelulósicas, Figura 3. Este fato impulsionou a escolha da fibra de bambu para o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 3 - Número de artigos publicados buscando pelos termos "lignocellulosic fiber" e "bamboo fiber" no período de 2000 a 2015.



Apesar do grande número de publicações relacionadas ao uso das fibras, como mostrado na Figura 3, não foram encontrados trabalhos sobre estudos das condições de extração de NC a partir da fibra de bambu utilizando ultrassom de alta intensidade como realizado neste trabalho.

O bambu é uma das fontes de fibras lignocelulósicas mais cultivadas no mundo com produção estimada em 2008 de 30×10^6 toneladas/ano, inferior apenas

à produção de cana de açúcar de 70×10^6 toneladas/ano (FARUK *et al.*, 2012), Tabela 2.

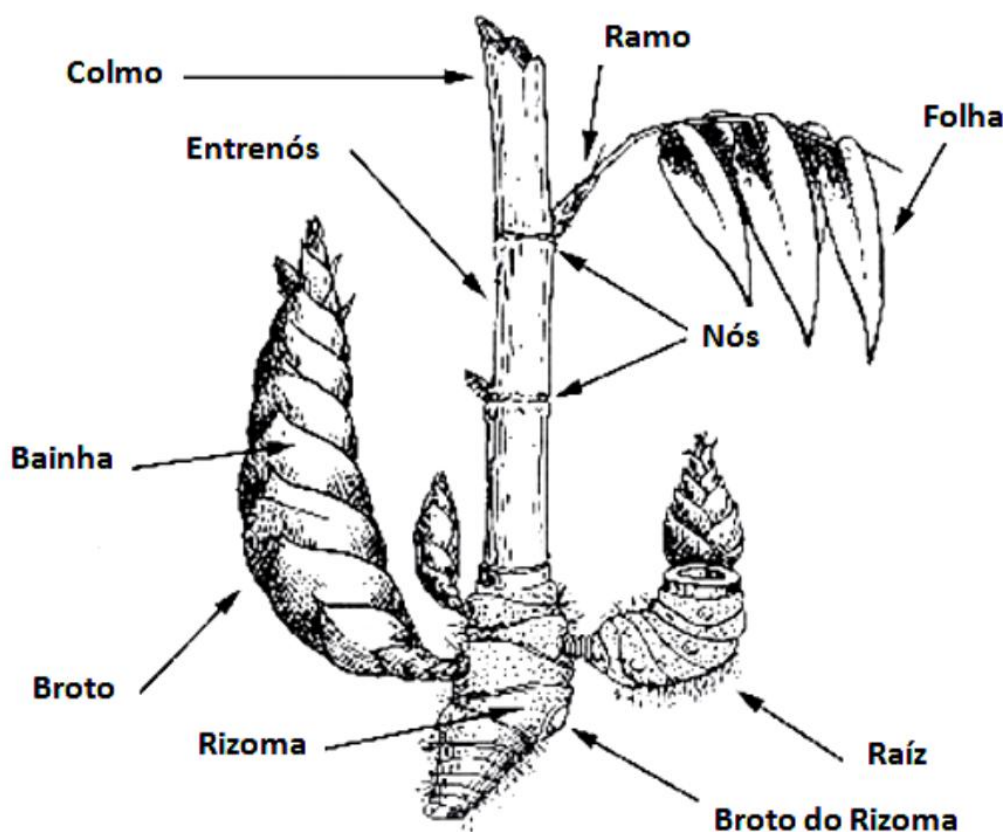
Tabela 2 - Produção mundial de fibras lignocelulósicas em 2008.

Fibra	Produção anual (10^3 t)
Cana de açúcar	75.000
Bambu	30.000
Juta	2.300
Linho	830
Capim	700

Fonte: FARUK *et al.*, 2012.

O bambu é uma gramínea pertencente à família *Poaceae* e subfamília *Bambusoideae* com mais de 1200 espécies, e consiste basicamente de um colmo cilíndrico oco, com divisões denominadas de nós ao longo de seu comprimento (ASKARINEJAD *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2015; MARINHO, 2012). Abaixo do nível do solo, a planta possui rizomas, brotos do rizoma e as raízes (MARINHO, 2012), como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação de um bambu.



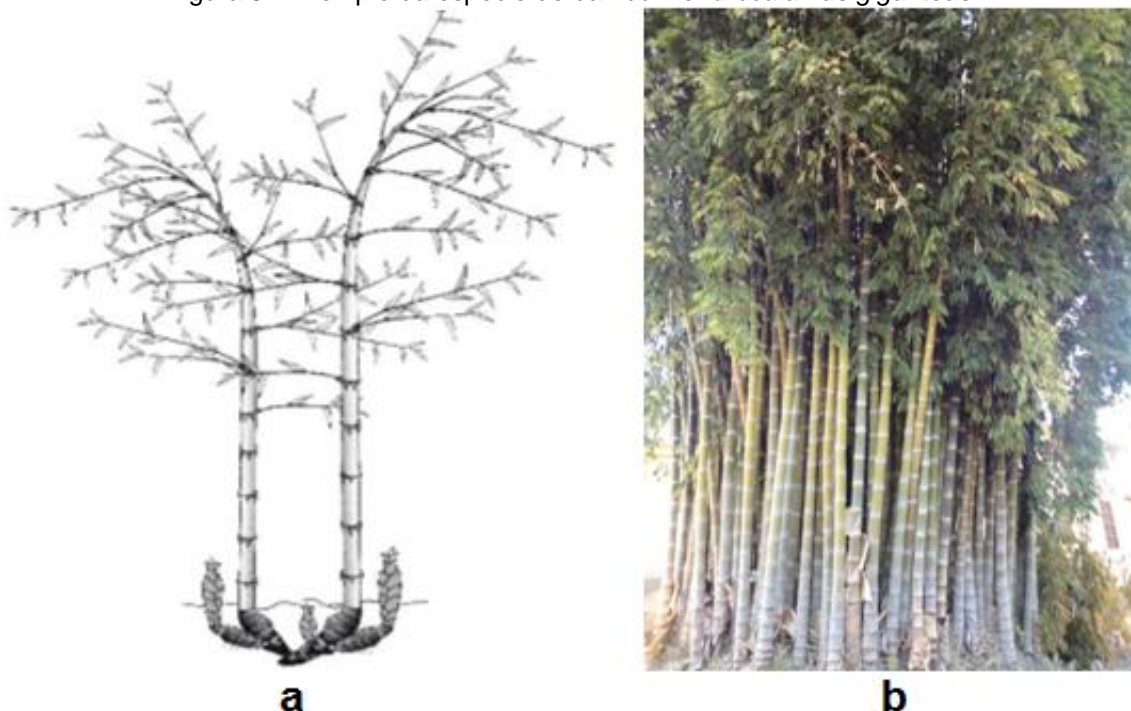
Fonte: MARINHO, 2012.

Ela é considerada uma das plantas que crescem mais rapidamente no mundo, com seu colmo aumentando em média pelo menos 70 mm por dia. Seu amadurecimento completo pode levar de 2 a 6 anos, dependendo da espécie (ATANDA, 2015). Jaramillo (1992) *apud* Marinho *et al.* (2012) afirma que “não há nenhuma outra espécie florestal que possa competir em velocidade de crescimento e de aproveitamento” com o bambu.

O Brasil é considerado um dos maiores produtores do continente americano, com mais de 200 espécies, incluindo nativas e algumas que foram trazidas da Ásia, como o bambu gigante, cujo nome científico é *Dendrocalamus giganteus* (MATHIAS e PINTO, 2011; MARINHO, 2012). Esta espécie, o bambu gigante, tem maior incidência em território nacional nas regiões sul e sudeste (MARINHO, 2012) e foi escolhida para ser utilizada neste trabalho

O *Dendrocalamus giganteus* apresenta colmos com altura de 24 a 40 m, entrenós de 0,40 a 0,50 m, diâmetro médio de 0,10 a 0,20 m e a espessura da parede varia de acordo com a altura do colmo (BATTISTELLE, MARCILIO e LAHR, 2008). Ele está representado na Figura 5. Neste projeto, foi utilizada apenas a região dos colmos da planta para extrair as fibras.

Figura 5 - Exemplo da espécie de bambu *Dendrocalamus giganteus*.



Fonte: a) adaptado de Marinho, 2012. b) GUADA BAMBOO, 2016.

O bambu apresenta propriedades anisotrópicas, ou seja, dependem da direção de aplicação da solicitação (SHARMA *et al.*, 2015). Taylor *et al.* (2015) comprovaram que o material não sofre falha por fadiga ao longo do colmo, porém perpendicularmente sofre fadiga rapidamente.

Ele é aplicado nas indústrias moveleira, farmacêutica, de construção civil, energética, têxtil, entre outras (ADHIKARI *et al.*, 2015; ASKARINEJAD *et al.*, 2015; ATANDA, 2015). Entre suas características funcionais, há também a atividade bactericida que foi observado tanto na planta como em seus derivados (TAUSIF *et al.*, 2015; MAHISH, PATRA e THAKUR, 2012; SHANMUGASUNDARAM e GOWDA, 2010; ERDURLU e OZİPEK, 2008; LANS *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2012).

As principais aplicações das fibras de bambu são na área das indústrias têxteis, pois além de apresentar propriedades mecânicas equivalentes às fibras de algodão, possui a propriedade bactericida que evita a proliferação de microrganismos geradores de odor desagradável devido ao suor (SHANMUGASUNDARAM e GOWDA, 2010; ERDURLU e OZİPEK, 2008). Por exemplo, Shanmugasundaram e Gowda (2010) demonstraram que a fibra de bambu conseguiu reduzir em 100 % e 98,5 % as colônias de bactérias de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, respectivamente.

Entretanto, o suposto agente responsável por essa atividade no bambu é bastante contestado na literatura. O trabalho de An *et al.* (2013) apresentou atividade eficiente apenas para fibras de extrato de bambu, que passam por um tratamento com enxofre (AFRIN *et al.*, 2009), e não para a fibra pura.

É importante destacar que, apesar do grande interesse no estudo de aplicação das fibras lignocelulósicas com dimensões micrométricas, é crescente também o interesse no uso das fibras com dimensões nanométricas.

1.2 Nanocristais de celulose

Um dos fatores que limita a aplicação de fibras lignocelulósicas em compósitos é sua resistência térmica (BLEDZKI e GASSAN, 1999). Isso ocorre pela presença da hemicelulose, que possui baixa temperatura de degradação, menor do que a da celulose, e pela lignina, que degrada lentamente ao longo do aquecimento (SPINACÉ e PRADO, 2015).

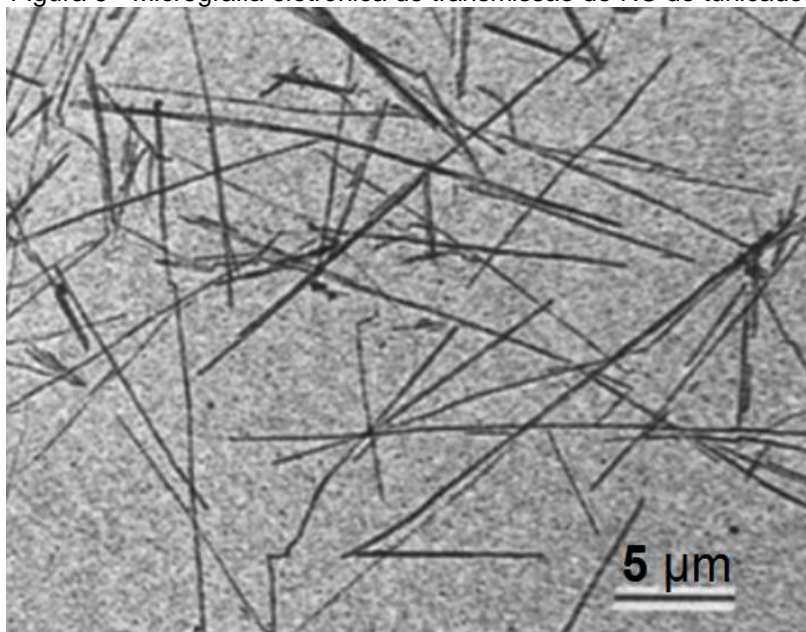
Entre as maneiras para aumentar a estabilidade térmica das fibras e, assim, ampliar as possibilidades de aplicação dos compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas encontra-se a extração da lignina e da hemicelulose da estrutura, obtendo apenas celulose.

Consequentemente, cresce o interesse por reforços com nanocristais de celulose (NC), pois a utilização da estrutura em escala nanométrica resulta em uma área superficial de contato específica mais alta comparada à em escala micrométrica, possibilitando acréscimo em propriedades (CAMMARATA, 2004). O reforço usando nanoestruturas de celulose foi reportado apenas em 1986, em matrizes de polipropileno, poliestireno e polietileno de alta densidade (BOLDIZAR *et al.*, 1987; BISMARCK *et al.*, 2014).

A celulose com dimensões nanométricas pode ser produzida a partir de diversas fontes: animais, bactérias e vegetais, que inclui as fibras lignocelulósicas (AITOMÄKI e OKSMAN, 2014).

As fontes animais, como os tunicados (*Microcosmus fulcatus*), que são animais marinhos, apresentam diâmetro entre 5 a 10 cm e possuem uma camada de celulose de 1 cm. A celulose apresenta estrutura micrométrica, sendo necessário um tratamento químico para separar seus nanocristais. Os nanocristais obtidos apresentam morfologia semelhante aos nanofios, com diâmetro entre 10 e 20 nm e comprimento de pelo menos 100 nm (CHANZY, CAVAILLÉ e FAVIER, 1995; VIGNON, HABIBI e CHANZY, 2006; KLEMM *et al.*, 2011). Na Figura 6 é mostrada uma micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de NC extraídos do tunicado.

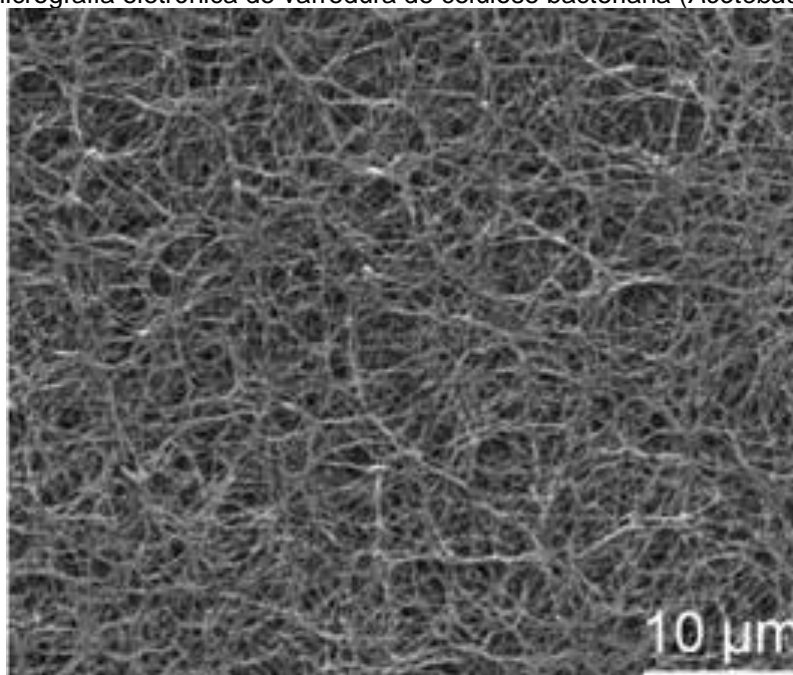
Figura 6 - Micrografia eletrônica de transmissão de NC de tunicado.



Fonte: adaptado de Chanzy, Cavaillé e Favier, 1995.

Entre as bactérias produtoras de celulose, podem ser citadas *Acetobacter*, *Acanthamoeba*, *Achromobacter* e *Gluconacetobacter*. Elas são encontradas na fermentação de açúcar e carboidratos de plantas, como frutas estragadas. A celulose nanoestruturada produzida apresenta estrutura tridimensional e em rede, Figura 7 (KLEMM *et al.*, 2011; KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 7 - Micrografia eletrônica de varredura de celulose bacteriana (*Acetobacter xylinum*).



Fonte: KLEMM *et al.*, 2011.

Quanto às fibras lignocelulósicas, são utilizadas diferentes metodologias para extração da celulose dos outros componentes da fibra, como hemicelulose, lignina e demais constituintes da planta. Neste trabalho, foi usada a celulose nanocristalina obtida a partir da fibra de bambu.

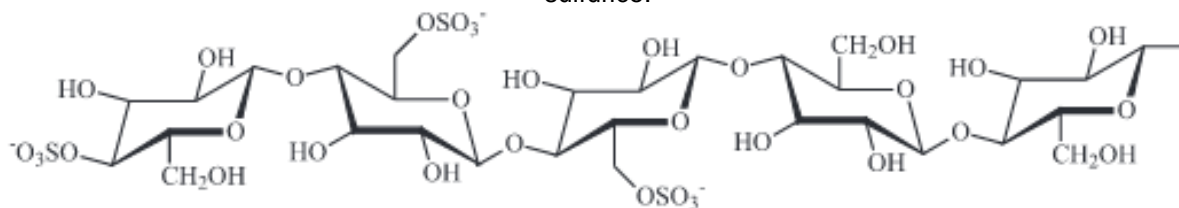
1.2.1 Métodos para obtenção de NC a partir de fibras lignocelulósicas

Nos últimos anos, várias técnicas têm sido desenvolvidas para isolar a celulose de seu material de origem, as fibras lignocelulósicas, a fim de obter os nanocristais. Destacam-se os métodos: químico (como por hidrólise ácida ou básica), enzimático, por solvente fracionado (como por líquido iônico) e o mecânico (como por moagem ou ultrassom) (JÉRÔME *et al.*, 2013; MENEGALLI *et al.*, 2014).

A técnica mais utilizada tem sido a hidrólise ácida, em que a fibra é colocada em solução ácida (geralmente de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , ou ácido clorídrico, HCl) em temperatura e tempo controlados e, em seguida, lavada sucessivamente para retirada do ácido residual (PEREIRA *et al.*, 2014). Também é possível extrair celulose em meio básico, usando hidróxido de sódio ($NaOH$) (JEAN *et al.*, 2012). As condições da extração, como o tempo, a temperatura, a concentração e o tipo de reagente químico, irão influenciar na morfologia, nas dimensões e nas propriedades estruturais dos NC (PEREIRA *et al.*, 2014).

O uso de diferentes tipos de ácidos na hidrólise ácida resulta em formação de cargas elétricas distintas na superfície das cadeias de celulose, afetando a agregação e a dispersão dos nanocristais na água (TEIXEIRA *et al.*, 2010). Além disso, durante a reação de hidrólise pode ocorrer a inserção de grupos químicos na estrutura que podem diminuir sua estabilidade térmica, como ocorre com o uso de H_2SO_4 , que adiciona grupos sulfatos na cadeia de celulose que atuam como catalisadores na degradação térmica, Figura 8.

Figura 8 - Cadeia de celulose com grupos sulfatos introduzidos pela reação de hidrólise com ácido sulfúrico.



Fonte: PEREIRA *et al.*, 2014.

Além da diminuição da estabilidade térmica, a extração dos NC por meio de hidrólise ácida gera uma grande quantidade de resíduos nocivos ao meio ambiente (JÉRÔME *et al.*, 2013).

Já as enzimas xilanases são usadas no método enzimático, por exemplo, para promover a hidrólise, porém, difere da hidrólise ácida / básica, que ataca regiões amorfas, ricas em lignina, e inicia a extração degradando inicialmente a hemicelulose (MENEGALLI *et al.*, 2014).

Outra técnica utiliza os líquidos iônicos, cujos mais empregados são sais de imidazólio derivados de cloretos e visa dissolver a celulose no meio reacional (LIU *et al.*, 2011). Entre suas desvantagens são destacados: o alto custo, a toxicidade do solvente, difícil remoção completa do líquido iônico e longo tempo para dissolução completa (até 10 horas), o que inviabiliza sua aplicação em larga escala (JÉRÔME *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2011).

Por outro lado, os métodos mecânicos apresentam a grande vantagem de não utilizar solventes, entretanto, na maioria dos casos, consomem grande quantidade de energia. Podem ser citados os casos que envolvem a moagem, a fratura com criogenia ou o homogeneizador de alta pressão (JÉRÔME *et al.*, 2013; DUFRESNE, CAVAILLÉ e VIGNON, 1997).

Dentre os métodos mecânicos, destaca-se o ultrassom de alta intensidade, muito descrito na literatura como HIUS – *High Intensity Ultrasonication* (CHENG, WANG e HAN, 2009) que foi a metodologia utilizada neste trabalho.

1.2.1.1 Ultrassom de alta intensidade

Na metodologia HIUS ocorre a aplicação direta de ondas na faixa de frequência do ultrassom, entre 10 kHz e 20 MHz, no meio líquido com a amostra. Esta energia é transferida ao meio gerando cavitação e processos secundários

(FANG, LUO e SMITH, 2014). Estes processos secundários que surgem incluem, por exemplo, a decomposição química de compostos pelos efeitos primários causados diretamente pelo ultrassom (GOGATE, CSOKA e SUTKAR, 2010).

São formadas bolhas no líquido, que são constituídas por várias microbolhas com vapor do solvente, e crescem de 4 a 300 μm de diâmetro. Quando a frequência do campo de ultrassom aplicado supera a de ressonância, as bolhas colapsam e explodem (FANG, LUO e SMITH, 2014). Esse fenômeno é denominado de cavitação acústica (ASHOKKUMAR, 2011).

Essa explosão gera micro jatos sobre a superfície do sólido, de pelo menos 100 m/s, temperaturas altas (de pelo menos 400 °C chegando a milhares de graus Celsius) e até pressões acima de 1 GPa. Eles podem gerar radicais livres com curto tempo de vida, como H^\cdot ou HO^\cdot (ASHOKKUMAR, 2011; FANG, LUO e SMITH, 2014). Segundo Liu, Li e Yue (2012), essas solicitações intensas promovem a separação dos componentes da fibra lignocelulósicas e fratura até que a celulose seja obtida em escala nanométrica. Contudo, é importante citar que todo esse processo não é uniforme ao longo do meio (GOGATE, CSOKA e SUTKAR, 2010).

Há diversos tipos de reatores disponíveis atualmente, como os banhos de ultrassom ou os modelos com ponta (FANG, LUO e SMITH, 2014). Na Tabela 3 são apresentadas as comparações entre ambos, com vantagens e desvantagens.

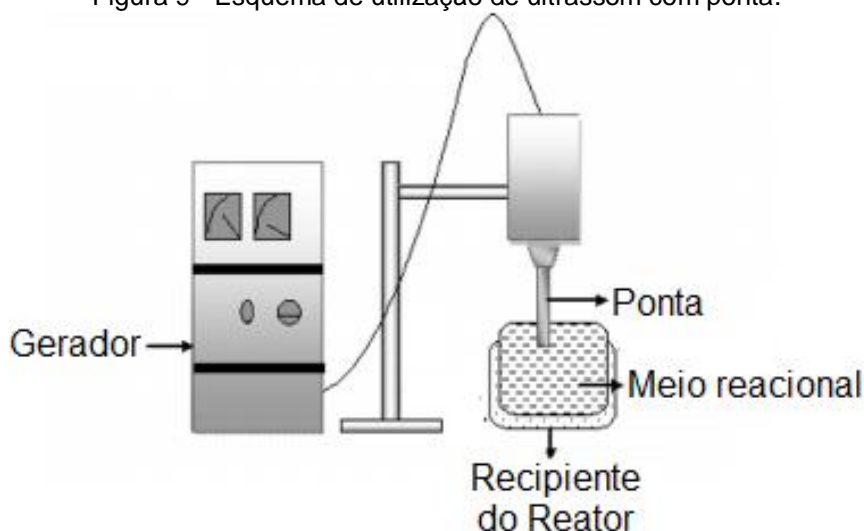
Tabela 3 - Características de reatores de ultrassom.

Reator	Banho	Com ponta
Descrição	<ul style="list-style-type: none"> - Transdutor fixo no fundo ou na lateral do banho. - Local de reação limitado a alguns pontos 	Transferência direta da energia da ponta para o meio líquido
Intensidade	1 a 2 W/cm ²	Acima de 100 W/cm ²
Vantagens	Baixo custo	<ul style="list-style-type: none"> - Alta saída de potência; - Transferência concentrada de energia
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> - Necessária agitação mecânica - Distribuição não homogênea 	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil erosão da ponta - Distribuição não homogênea - Difícil controle de temperatura
Uso em larga escala	Possível	Possível

Fonte: FANG, LUO e SMITH, 2014.

Quanto à utilização do reator com ponta, esse pode exibir diversas configurações, como a ponta na vertical (Figura 9), longitudinalmente ou no fundo do reator, sendo que a primeira é que oferece maior eficiência (GOGATE, CSOKA e KATEKHAYE, 2011). Para auxiliar no controle de temperatura, o meio pode estar imerso em água ou gelo (CSÓKA *et al.*, 2015). Neste trabalho foi utilizado o reator com ponta na vertical e banho de gelo.

Figura 9 - Esquema de utilização de ultrassom com ponta.



Fonte: adaptado de Gogate, Csoka e Katekhaye, 2011.

Uma das desvantagens destacadas dessa configuração de equipamento é a erosão de sua ponta. Cheng, Wang e Han (2009) descreveram que esse fenômeno pode levar ao acúmulo de material particulado micrométrico escuro na suspensão, identificado como uma liga de titânio e alumínio (proveniente da ponta), que deve ser retirado após a formação dos nanocristais. Quanto maior for a erosão da ponta, menor será a eficiência da extração da celulose. Além disso, a região próxima à ponta apresenta concentração de energia muito maior do que o restante do meio, o que dificulta a homogeneidade da suspensão (WEAVERS *et al.*, 2015).

Entre outros fatores que influenciam os resultados das estruturas obtidas, podem ser citados: tempo de sonificação, concentração da amostra, temperatura do meio, potência do equipamento, distância da ponta ao fundo do recipiente e diâmetro da ponta (CSÓKA *et al.*, 2015; FANG, LUO e SMITH, 2014). De acordo com Fang, Luo e Smith (2014), quanto maior for o diâmetro da ponta, menor será a densidade de energia do ultrassom (pela maior superfície de emissão do ultrassom) e, assim, menor será a eficiência de extração da celulose. Já a alteração na potência produz o efeito inverso, o trabalho de Schouten *et al.* (2011) demonstrou que o aumento na potência do equipamento leva à maior eficiência do processo. A distância da ponta ao fundo do recipiente, por sua vez, interfere na altura do líquido em que haverá reflexão das ondas geradas e, conseqüentemente, na atividade de cavitação (NAFFRECHOUX *et al.*, 2012).

Recentemente, estão surgindo técnicas alternativas que combinam procedimentos diferentes, como ultrassom e hidrólise (RAGAUSKAS *et al.*, 2007;

YU, CHEN e LIU, 2011; HUANG *et al.*, 2014) ou ultrassom com líquido iônico (LIU *et al.*, 2011). No entanto, as desvantagens dos métodos químicos para obter nano estruturas continuariam e, por isso, neste trabalho foi escolhido apenas o HIUS para a extração de NC.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo deste projeto foi estudar as condições de extração de nanocristais de celulose extraído a partir da fibra de bambu, da espécie *Dendrocalamus giganteus*, usando o método mecânico de ultrassom de alta intensidade (HIUS) em meio aquoso.

1.3.2 Objetivos específicos

Avaliar influências de massa inicial de fibra, volume de solvente e tipo de pré tratamento sobre as características dos nanocristais de celulose como tamanho de partícula, rendimento e cristalinidade, usando planejamento fatorial 2^k .

Caracterizar os nanocristais de celulose obtidos usando DRX, DLS, FTIR, TGA e AFM, a fim de identificar qual a condição que produziu um material com características mais adequadas para utilização como reforço em compósitos poliméricos.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Como matéria prima para extração dos NC foi usado o colmo do bambu, espécie *Dendrocalamus giganteus*, gentilmente cedido pelo Sítio Beija-flor (Limeira, SP), hidróxido de sódio P.A. (Chemco) e água deionizada como solvente.

2.2 Caracterização da fibra de bambu (FB)

O colmo da fibra de bambu (FB) foi moído em moinho de facas (Marconi, M048) com peneira de 30 mesh. Em seguida, foi peneirado por 6 min em peneirador eletromagnético (Contenco) usando peneira de 200 mesh.

Usando microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV), foram determinadas a distribuição de tamanho e morfologia da FB, respectivamente.

As micrografias da FB foram obtidas por microscópio óptico (Zeiss Scope A.1, objetiva 5x/0,12). Equipamento localizado no Laboratório Didático de Engenharia de Materiais, na Universidade Federal do ABC, *Campus* Santo André. As dimensões da FB foram determinadas pelo auxílio do *software ImageJ*, que permitiu a medida de comprimento e diâmetro de cada partícula na região selecionada de cada micrografia.

As morfologias da FB original e moída foram determinadas por microscópio eletrônico de varredura compacto (JEOL, JSM-6010LA), a 5kV e a 10kV, após realizado recobrimento. Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System MED020), pois a amostra não é boa condutora elétrica. Equipamento localizado na Central Experimental Multiusuário na Universidade Federal do ABC, *Campus* Santo André.

Para a determinação do teor de umidade, o ensaio foi realizado em triplicata. Cada amostra foi seca por 30 min a 120 °C em estufa (Nova Instruments, NI1512), sendo resfriada em dessecador e pesada em balança analítica (Shimadzu, AUX). O processo foi repetido até que fosse verificada a estabilidade de massa.

A porcentagem de teor de umidade foi calculada a partir da Eq. 1. Sendo que m_i representa a massa inicial após secagem e m_f a massa final após absorver umidade.

$$Umidade\ absorvida\ (\%) = (100) \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \quad (1)$$

Foi realizado um pré-tratamento para retirar componentes solúveis em água a fim de aumentar o rendimento do processo de sonificação. Portanto, a FB foi mantida em água deionizada a 75 °C por 4 h em banho-maria e, a seguir, filtrada sob vácuo.

Também foi preparada uma amostra com pré tratamento químico baseado no trabalho descrito por Das e Chakraborty (2006), que consistiu em deixar a FB imersa em solução aquosa de NaOH (10 % m/m) na proporção de 15:1 (solução : fibra), por 1 h, a 25 °C. A seguir, a fibra foi lavada com água deionizada, usando filtragem a vácuo, até atingir pH neutro.

A seguir, cada filtrado foi seco a 100 °C por 4 h em estufa (Nova Instruments, NI1512) e suas massas foram medidas para determinar o rendimento do processo, de acordo com a Eq. 2. Sendo que m_i representa a massa inicial antes do pré tratamento e m_f a massa final após pré tratamento.

$$Rendimento\ (\%) = (100) \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \quad (2)$$

A composição química da FB, antes e depois de cada pré tratamento, foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), no espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier 100 FT-IR, no modo de refletância total atenuada (ATR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, em ambiente com temperatura e umidade controladas. Equipamento localizado no Laboratório de Espectroscopia, eletrônica e óptica da Universidade Federal do ABC, Campus Santo André.

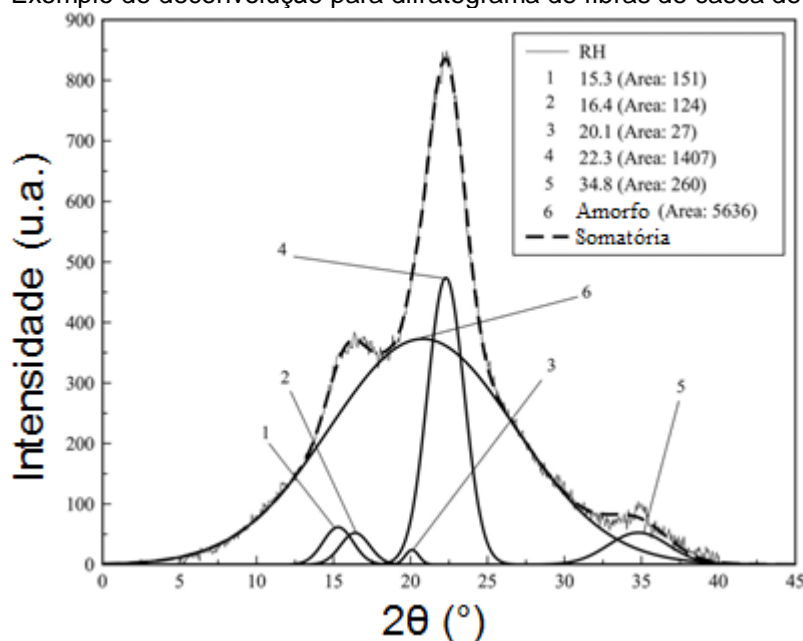
A análise de termogravimetria (Q500, TA Instrumentos) permitiu a avaliação da estabilidade térmica das amostras. O ensaio foi realizado de 50 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Equipamento localizado na Central Experimental Multiusuário na Universidade Federal do ABC, Campus Santo André.

Foi realizado ensaio de difração de raios-X (DRX) para as amostras no difratômetro de raios-X por policristais (Stoe, STADI-P), operando em modo de

transmissão, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), selecionada por um monocromador curvo de $\text{Ge}(111)$. Foi utilizada uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA., com 2θ de 5 a 45° , com 2° / passo. Equipamento localizado no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais (LCCEM), na Universidade Federal do ABC, *Campus* Santo André.

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado usando o método de deconvolução (YOO *et al.*, 2005), utilizando o *software* Origin[®] considerando as curvas segundo as funções Pseudo-Voigt 2. Neste método, é feita a deconvolução da curva original entre os picos cristalinos característicos do material e a banda amorfa, como mostrado no exemplo da Figura 10 que apresenta um difratograma para fibras lignocelulósicas de casca de arroz.

Figura 10 - Exemplo de deconvolução para difratograma de fibras de casca de arroz (RH).



Fonte: SPINACÉ e PRADO, 2015.

São utilizados os picos característicos dos planos cristalinos da celulose. É feito o ajuste de cada curva de forma que a somatória de todas elas, incluindo a curva da região amorfa, coincida ou fique o mais semelhante possível aos dados experimentais. Uma vez que isso seja alcançado, é calculada a área sob cada curva da deconvolução e, assim, é possível determinar a área da fração amorfa (A_a) e a área total (A_T), que inclui a região cristalina. De acordo com a Eq. 3, obtém-se o índice de cristalinidade (IC) do material.

$$\text{índice de Cristalinidade} = 100 \left(1 - \frac{A_a}{A_T} \right) \quad (3)$$

2.3 Obtenção dos nanocristais de celulose (NC)

2.3.1 Primeira etapa

As amostras foram sonificadas em ultrassom de alta intensidade (Cole-Parmer, CPX750 – 750 W) em 4 condições (baseadas no trabalho de Santos, 2015), seguindo o método de planejamento fatorial 2^k (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995), utilizando água deionizada como solvente e mantidas em banho de gelo, Figura 11.

Figura 11 – Esquema de montagem do Ultrassom.



Na Tabela 4 são apresentados os detalhes de cada condição. Essas amostras passaram apenas pelo pré tratamento com banho-maria a 75 °C, por 4 h.

Tabela 4 - Condições da primeira etapa de sonificação.

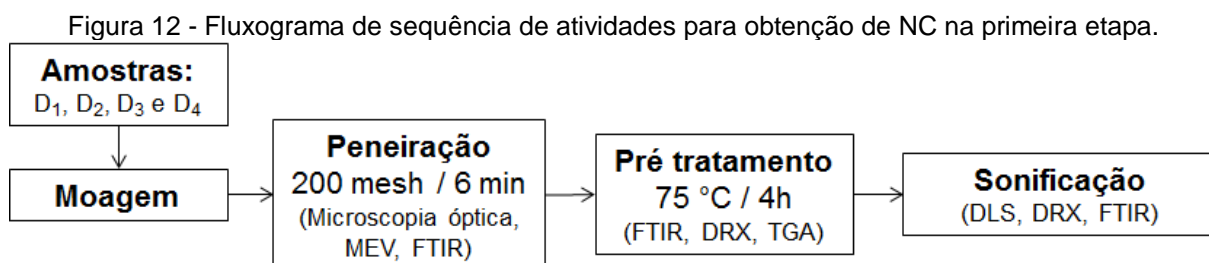
Amostra	Massa (g)	Volume H ₂ O (mL)	Potência (%)	Tempo (min)
D ₁	0,1	300	70	30
D ₂	0,1	300	70	100
D ₃	0,2	300	70	30
D ₄	0,2	300	70	100

Essas condições foram determinadas seguindo o planejamento 2² (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995), já que foram estudados os efeitos de apenas dois fatores: massa de fibra e tempo de sonificação. Cada fator foi analisado em dois níveis, sendo 0,1 e 0,2 g para massa e 30 e 100 min para tempo.

Foi determinado o efeito principal de cada fator. Ele pode ser entendido como a análise quantitativa do que ocorre com a amostra ao alterar as condições de um nível para outro. Por definição, é a média dos resultados em cada nível (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995).

Depois de sonificada, cada amostra foi mantida por 24 h na geladeira a 5 °C, e depois foi centrifugada (Nova Instruments, NI1803). Após a centrifugação foi retirado de cada amostra a fração em escala micrométrica que decantou e a fração sobrenadante foi seco em estufa a 100 °C. A massa final obtida foi determinada e calculou-se o rendimento de cada condição.

No fluxograma da Figura 12 pode ser encontrada a sequência de atividades e técnicas de caracterização para a primeira etapa.



2.3.2 Segunda etapa

Para avaliar a influência do volume de água no meio, foi escolhida a amostra com maior rendimento entre as amostras D₁, D₂, D₃ e D₄. Para a amostra escolhida (D_{2.3}) e para duas amostras, onde o volume de água foi reduzido à metade (D_{2.3-V}) e a massa foi dobrada (D_{2.3-M}), foram realizados 3 processos de sonificação, Figura

13. Após cada processo, as amostras foram mantidas na geladeira em 5 °C por 24 h, e, a seguir, retirou-se o sobrenadante. Nas 3 condições, a potência do equipamento (70 %) e o tempo de extração (100 min) foram mantidos constantes, Tabela 5.

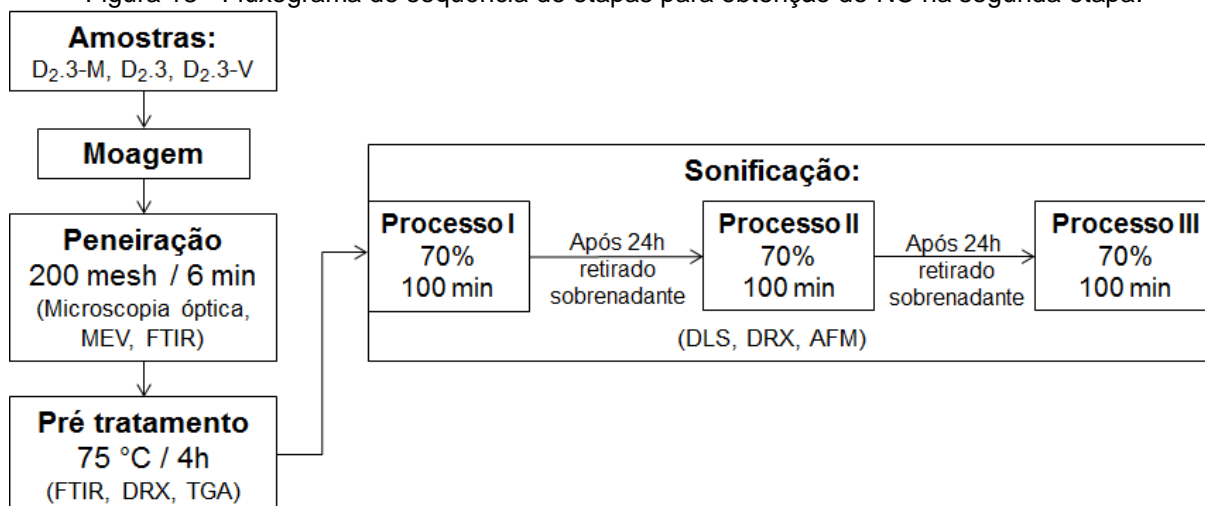
Tabela 5 - Segunda etapa de condições de sonificação.

Amostra	Massa (g)	Volume H ₂ O (mL)	Potência (%)	Tempo (min)
D _{2.3} -M	0,2	300	70	100
D _{2.3}	0,1	300	70	100
D _{2.3} -V	0,1	150	70	100

Foram realizados ensaios de difração de raio-X (DRX) e espalhamento de luz dinâmico (DLS) para todas as amostras. Para a amostra que apresentou a menor dimensão verificada por DLS, foi realizada microscopia de força atômica (AFM) visando analisar sua morfologia.

Na Figura 13 são mostradas a sequência experimental e as técnicas de caracterização utilizadas para cada condição na segunda etapa.

Figura 13 - Fluxograma de sequência de etapas para obtenção de NC na segunda etapa.



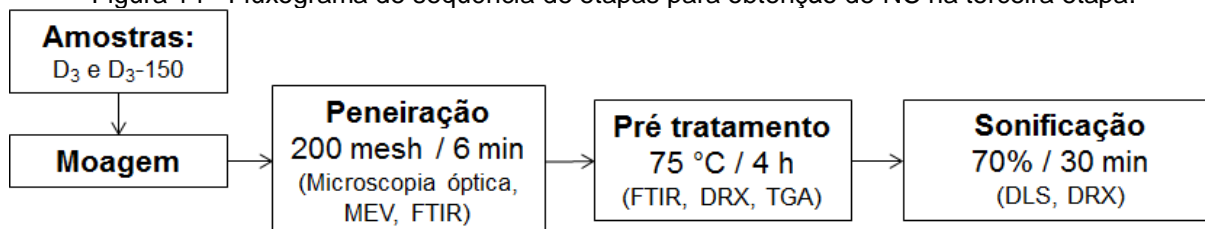
2.3.3 Terceira etapa

Um novo estudo foi realizado considerando apenas a condição com melhor taxa de rendimento entre as condições da primeira etapa (D₁, D₂, D₃ e D₄, Tabela 4). O melhor resultado foi utilizado para determinar a influência do volume de água

durante a extração. O volume passou de 300 mL (amostra D₃) para 150 mL (amostra D₃-150).

Na Figura 14 é mostrada a sequência experimental e as técnicas de caracterização utilizadas para cada condição na terceira etapa.

Figura 14 - Fluxograma de sequência de etapas para obtenção de NC na terceira etapa.

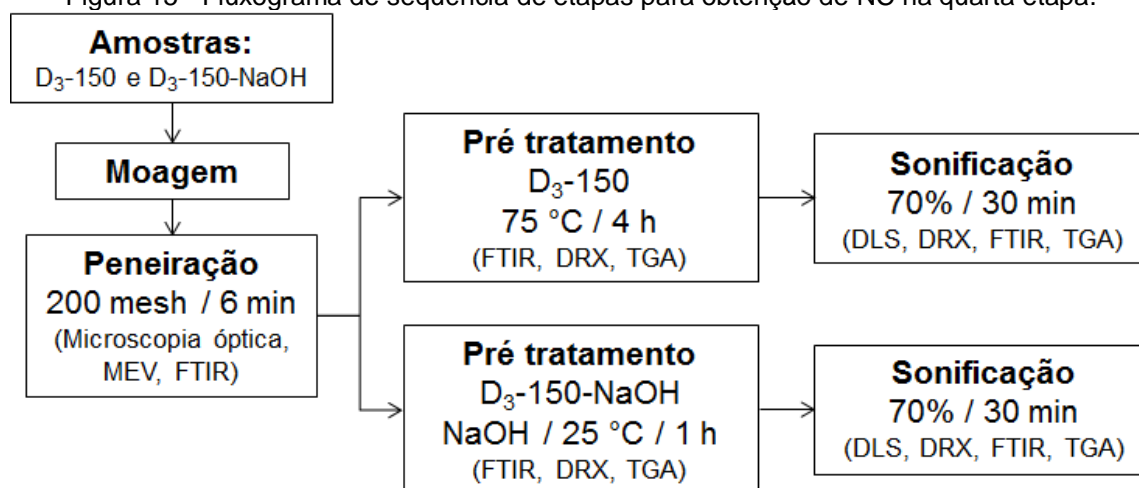


2.3.4 Quarta etapa

Os resultados da terceira etapa foram utilizados para verificar a influência do tipo de pré tratamento. Foi comparada uma amostra que foi mantida em água a 75 °C por 4 h, e outra que passou por pré tratamento químico com NaOH, sendo denominada D₃-150-NaOH.

Na Figura 16 são mostradas a sequência experimental e as técnicas de caracterização utilizadas para cada condição na terceira etapa.

Figura 15 - Fluxograma de sequência de etapas para obtenção de NC na quarta etapa.



2.4 Caracterização dos NC

O IC de todas as amostras foi avaliado por DRX, enquanto que os ensaios de FTIR e TGA foram realizados para as amostras D₃, D₃-150 e D₃-150-NaOH, nas mesmas condições utilizadas (item 2.2) para as amostras de FB.

As dimensões dos NC para todas as amostras foram avaliadas por DLS e da amostra D₂.3-M também foi avaliada por AFM.

2.4.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O raio hidrodinâmico das suspensões obtidas na sonificação foi determinado por DLS (ALV, LSE-5004). Os ensaios foram realizados a 25 °C, em um ângulo de detecção de 90 °, realizando 3 corridas por amostra, com duração de 20 s de leitura para cada corrida. As análises foram realizadas em 1 mL de suspensões aquosas obtidas após 24 h do término da sonificação. O Equipamento utilizado está localizado no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais (LCCEM), na Universidade Federal do ABC, *Campus* Santo André.

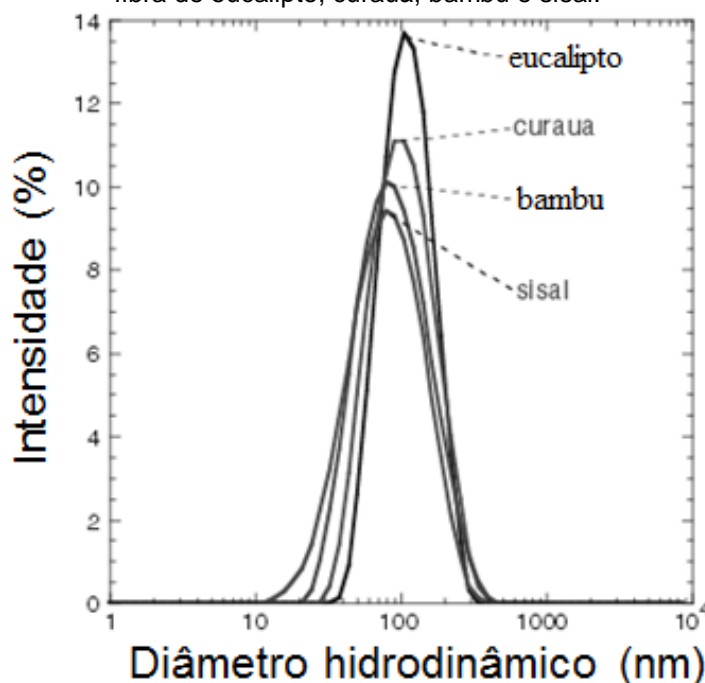
A técnica de DLS (*Dynamic Light Scattering*) permite a determinação de tamanho, distribuição de tamanho, polidispersividade de suspensões e de massa molecular média (KHAN, SINGH e SEM, 2016; MONTEIRO, SOARES e LUCAS, 2001).

A detecção da luz espalhada ocorre ao atingir uma partícula, em função do tempo em um dado ângulo fixo (ENOKI, 2010). Como as partículas estão em constante movimento, ocorrem flutuações na concentração de um certo volume ao longo do tempo. As mesmas são detectadas por alterações na intensidade da luz espalhada (MONTEIRO, SOARES e LUCAS, 2001).

Essa técnica considera a aproximação que as partículas sejam esféricas. Assim, pode ser calculado seu diâmetro hidrodinâmico, pela equação de Stokes-Einstein. Os valores obtidos não são a dimensão exata da amostra, mas o raio (ou diâmetro) da esfera equivalente com mesmo coeficiente de difusão (ENOKI, 2010).

Na Figura 16 pode ser visto um exemplo de resultado de DLS para amostras de NC, extraídos por método químico, a partir de fibras de eucalipto, curauá, bambu e sisal.

Figura 16 - Exemplo de resultado de DLS, de diâmetro hidrodinâmico equivalente para NC a partir de fibra de eucalipto, curauá, bambu e sisal.



Fonte: JEAN *et al.*, 2012

É importante ressaltar que partículas maiores espalham mais do que partículas menores, portanto, interferem no resultado de distribuição de tamanho (KHAN, SINGH e SEN, 2016).

2.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

Uma das limitações do DLS é não permitir a confirmação da morfologia da partícula, pois utiliza a aproximação para esferas equivalentes. Portanto, para uma amostra da segunda etapa de sonificações foi realizado ensaio de AFM (Agilent 5500 AFM). Equipamento localizado na Central Experimental Multiusuário na Universidade Federal do ABC, *Campus* Santo André.

Nesta técnica, é medida a distância entre a amostra e a sonda do equipamento, a partir da deflexão desta causada pela força de interação entre ambas. A sonda se movimenta horizontalmente em duas direções e a deflexão da ponta permite determinar a altura também (CAMMARATA, 2004).

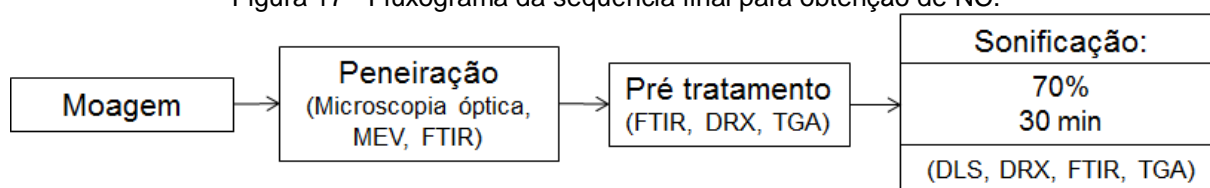
Quando a sonda está distante da amostra (da ordem de dezenas a centenas de Angstroms), prevalece a força atrativa entre ambas e o equipamento opera em modo não contato. No regime repulsivo, considera-se que a sonda está em contato

direto com a amostra e o equipamento opera em modo contato (CAMMARATA, 2004).

Para a análise da amostra D_{2.3-M} usando a AFM, esta foi dispersa sobre substrato de mica usando *spin coating*. Foram utilizadas pontas em modo contato (ASPIRE CCSR-10), com frequência de ressonância de 28 kHz e constante de força de 0,1 N/m. As imagens foram analisadas com auxílio do *software* Gwyddion®.

Para a amostra D₃₋₁₅₀ que apresentou os melhores valores de IC foram realizadas as caracterizações descritas no fluxograma da Figura 17.

Figura 17 - Fluxograma da sequência final para obtenção de NC.



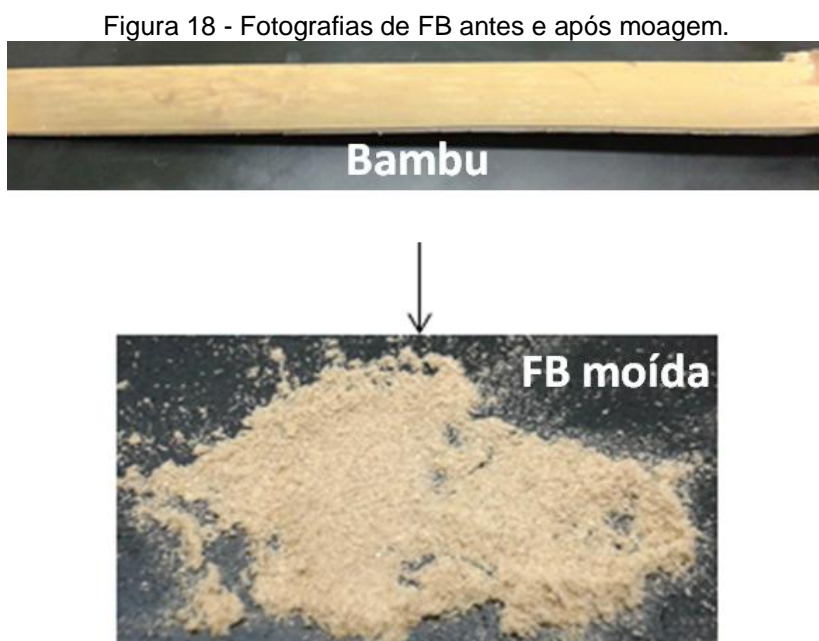
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da fibra de bambu (FB)

Após moagem e peneiração da FB, foram analisadas sua distribuição de tamanho, morfologia, absorção de umidade, IC e composição química.

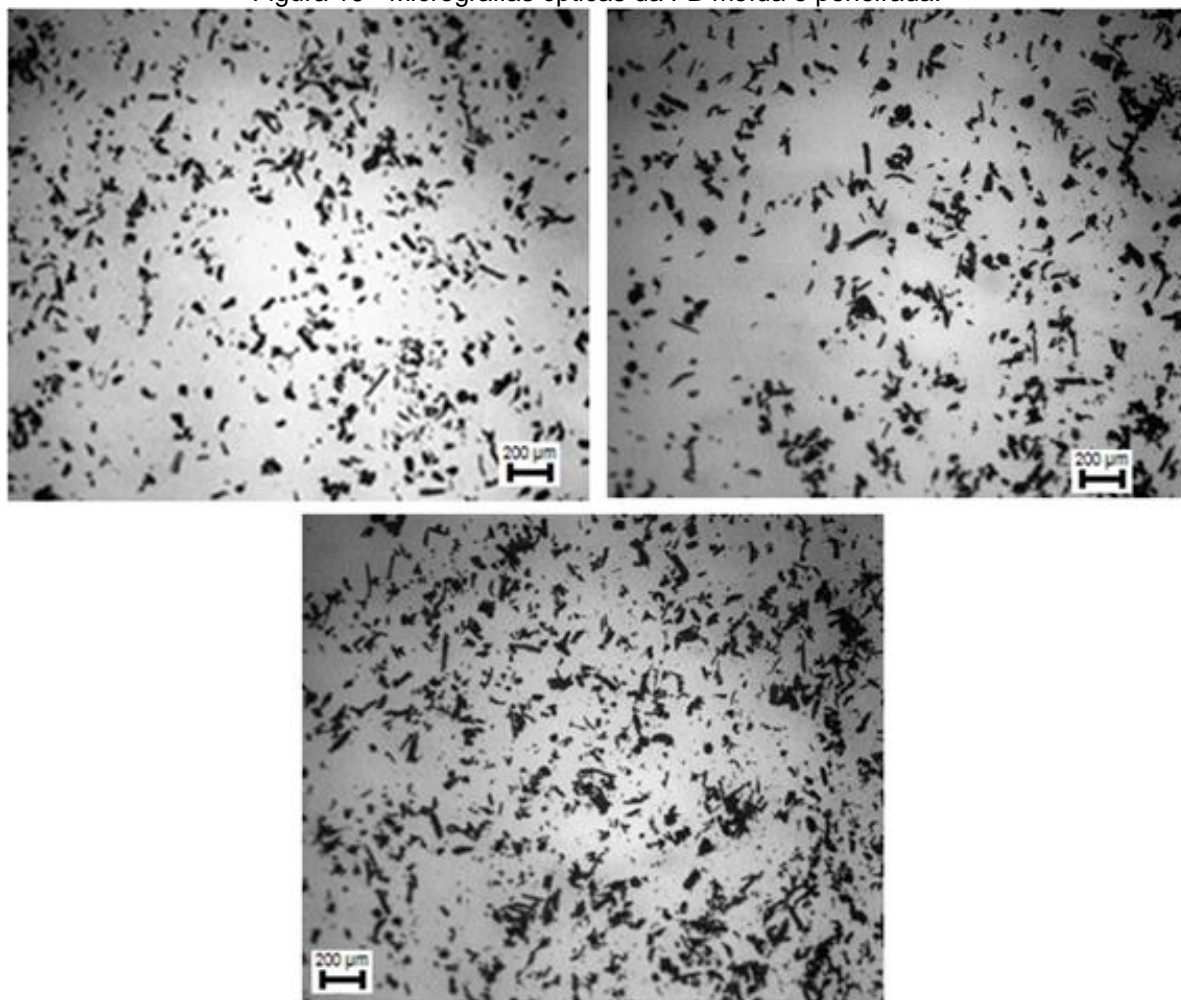
3.1.1 Distribuição de tamanho da FB

A Figura 18 mostra o colmo do bambu antes da moagem e a FB moída em moinho de facas.



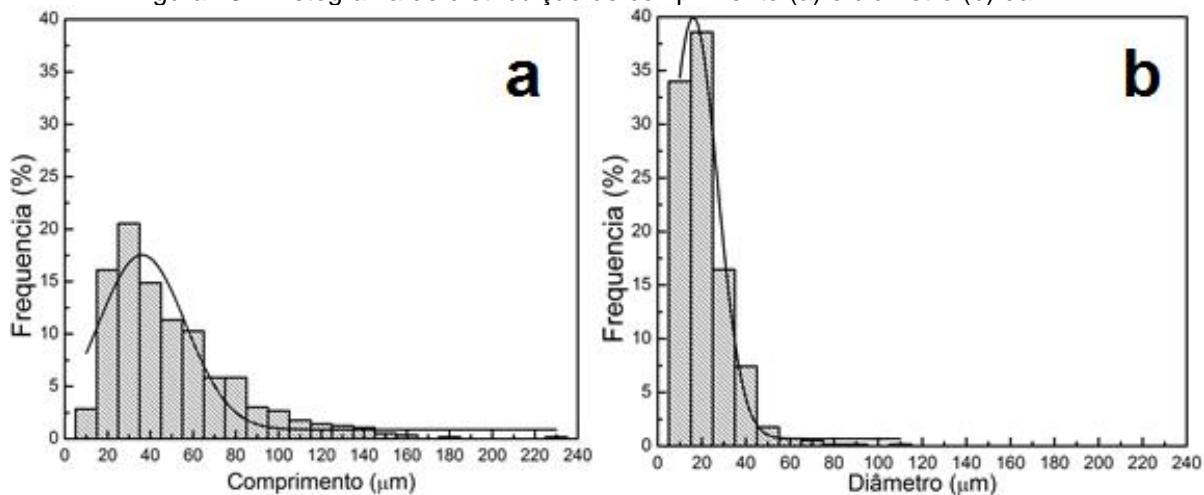
A distribuição de tamanho da FB foi realizada a partir de microscopia ótica do material moído e peneirado. Foram analisadas imagens com no mínimo de 565 partículas. As micrografias usadas na análise estão mostradas na Figura 19.

Figura 19 - Micrografias ópticas da FB moída e peneirada.



A partir das imagens de microscopia óptica, foram realizados os histogramas com a distribuição de comprimento e de diâmetro das fibras, com contagem mínima de 565 unidades, Figura 20.

Figura 20 - Histograma de distribuição de comprimento (a) e diâmetro (b) da FB.



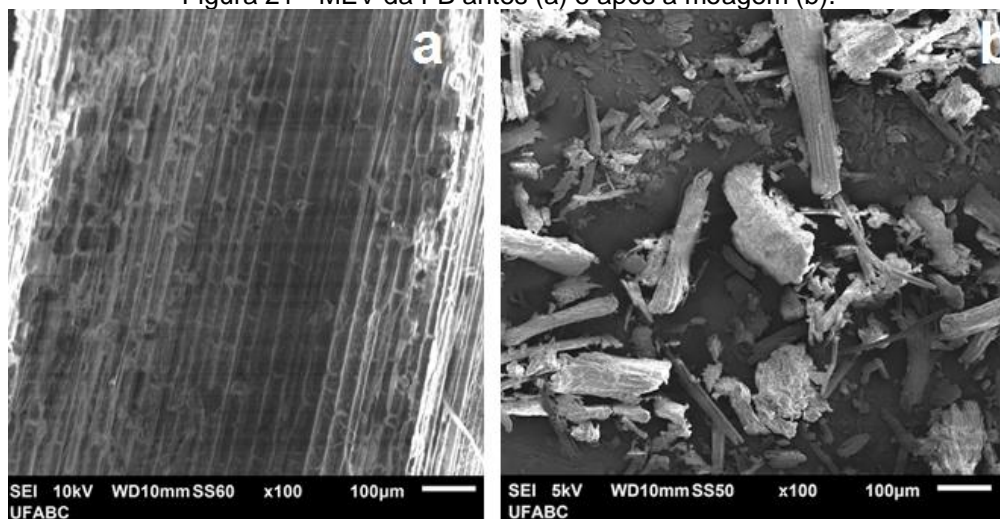
O comprimento médio obtido foi de 35 μm enquanto que o diâmetro médio foi de 15 μm . A partir destes dados, foi possível determinar a razão de aspecto (L/D) da FB cujo valor foi de 2,33.

É importante conhecer as dimensões das fibras que serão usadas para a extração dos cristais de celulose a fim de reproduzir as condições do processo. Além disso, segundo Csóka *et al.* (2015), o tamanho reduzido torna-se interessante para facilitar a extração dos NC do meio.

3.1.2 Morfologia da FB

As amostras da FB antes e após passar por moagem foram analisadas por MEV, Figura 21.

Figura 21 - MEV da FB antes (a) e após a moagem (b).



A morfologia da FB antes da moagem apresenta estrutura celular fibrosa, de acordo com o que já foi reportado na literatura (YU, CHEN e LIU, 2011).

Percebe-se que foi possível realizar a separação de grande quantidade de fibras, partindo da FB com diâmetro médio em torno de 1000 μm (Figura 21a) para menos de 100 μm (Figura 21b). Ainda há variação de comprimentos e tamanhos, assim como visto por microscopia óptica.

3.1.3 Teor de umidade da FB

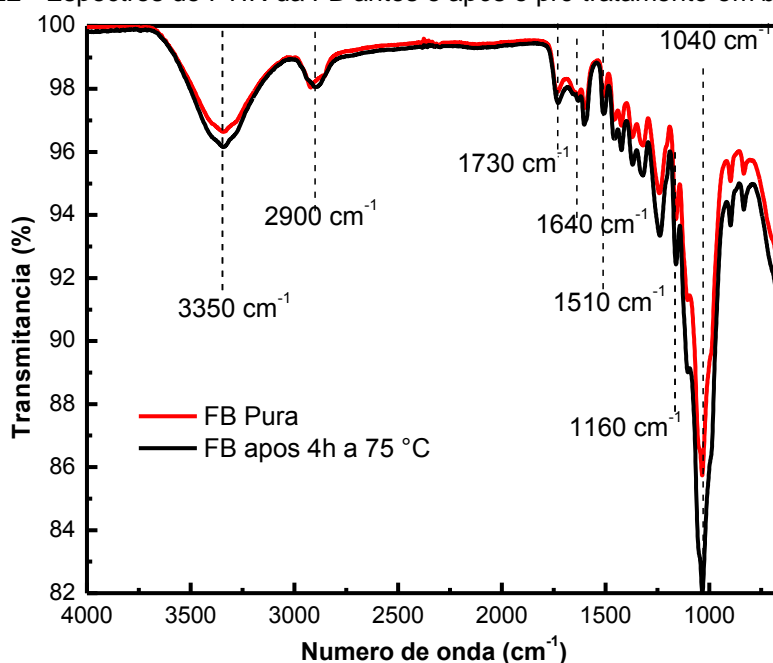
O teor de umidade determinado foi de 9,58 % e está de acordo com o teor em fibras lignocelulósicas, que varia em torno de 10,00 % (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

Além disso, esse teor evidencia a necessidade de secagem prévia do material antes de uma possível incorporação com o polímero em um compósito, a fim de evitar degradação (KARBHARI e SURATHI, 2006). Segundo De Paoli *et al.* (2009), a hemicelulose é a grande responsável por essa absorção de umidade, superando a celulose e a lignina.

3.1.4 Composição química da FB

A análise por FTIR permitiu verificar a estrutura da fibra antes e depois do pré tratamento em água a 75 °C por 4 h usando o banho-maria. O pré tratamento foi utilizado a fim de eliminar os componentes orgânicos solúveis em água, portanto o ensaio de FTIR foi realizado a fim de avaliar a eficiência do tratamento. Os espectros são mostrados na Figura 22 e foi realizada normalização da linha base para comparação dos resultados.

Figura 22 - Espectros de FTIR da FB antes e após o pré tratamento em banho-maria.



A celulose possui picos característicos de grupos -OH e C-O-C , já na hemicelulose destacam-se grupos de C=O e a lignina apresenta absorção entre 1830 e 730 cm^{-1} (DE PAOLI *et al.*, 2009).

Entre 3400 e 3200 cm^{-1} há picos característicos de estiramento de hidroxilas assim como de ligações de hidrogênio na celulose (DE PAOLI *et al.*, 2009; POLETTTO, ZATTERA e SANTANA, 2012). A intensidade relativa de cada fibra, nesta região, em ordem crescente apresenta FB pura e tratada a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As bandas em $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ caracterizam estiramento simétrico e anti simétrico, respectivamente, de C-O-C na celulose (ROSA, 2012; SPINACÉ *et al.*, 2009; AMICO *et al.*, 2005; SPINACÉ e PRADO, 2015). A amostra tratada apresentou também intensidade relativa superior à FB pura.

Assim, verificou-se que o pré tratamento permitiu a retirada de material orgânico solúvel, aumentando a quantidade relativa de celulose.

Em torno de 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} encontra-se o pico característico por estiramento dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, presentes em todas as fibras lignocelulósicas (POLETTTO, ZATTERA e SANTANA, 2012).

Em $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$, pode ser visto o pico de C=O , característico da hemicelulose (DE PAOLI *et al.*, 2009).

A banda em $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ pode estar relacionada tanto em razão do estiramento de C=C da lignina (ROSA, 2012) quanto pela deformação angular da água adsorvida na superfície de celulose (ABIDI, CABRALES e HAIGLER, 2014). A intensidade da mesma é muito semelhante para a fibra pura e a tratada a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O pico em 1510 cm^{-1} é relativo à vibração de estiramento C=C da lignina (ROSA, 2012).

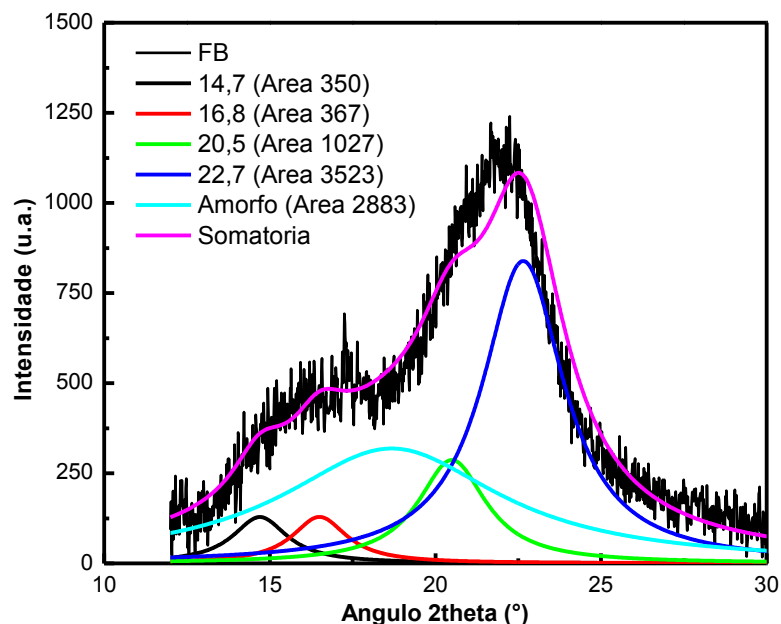
Além disso, foi calculado o rendimento da fibra após o pré tratamento, usando a Eq. 2 (p. 31) e o valor obtido de 81% para a amostra a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também foi determinado o gasto de energia no processo a partir da potência nominal do banho-maria que foi utilizado por 4 horas, chegando-se a um consumo de $14,40\text{ MJ}$.

3.1.5 Difração de Raios X para a FB

A estrutura cristalina da fibra de bambu é constituída principalmente por celulose I (nativa) e apresentou picos em $14,7^{\circ}$, $16,8^{\circ}$, $20,5^{\circ}$ e $22,7^{\circ}$ (YOO *et al.*, 2005), os quais foram usados para a análise de deconvolução para a determinação

do índice de cristalinidade (IC) (YOO *et al.*, 2005). A Figura 23 mostra o difratograma com a deconvolução dos picos para a amostra de FB após o pré tratamento em água a 75 °C por 4 h.

Figura 23 - Difratograma com deconvolução dos picos para amostra de FB após pré tratamento.

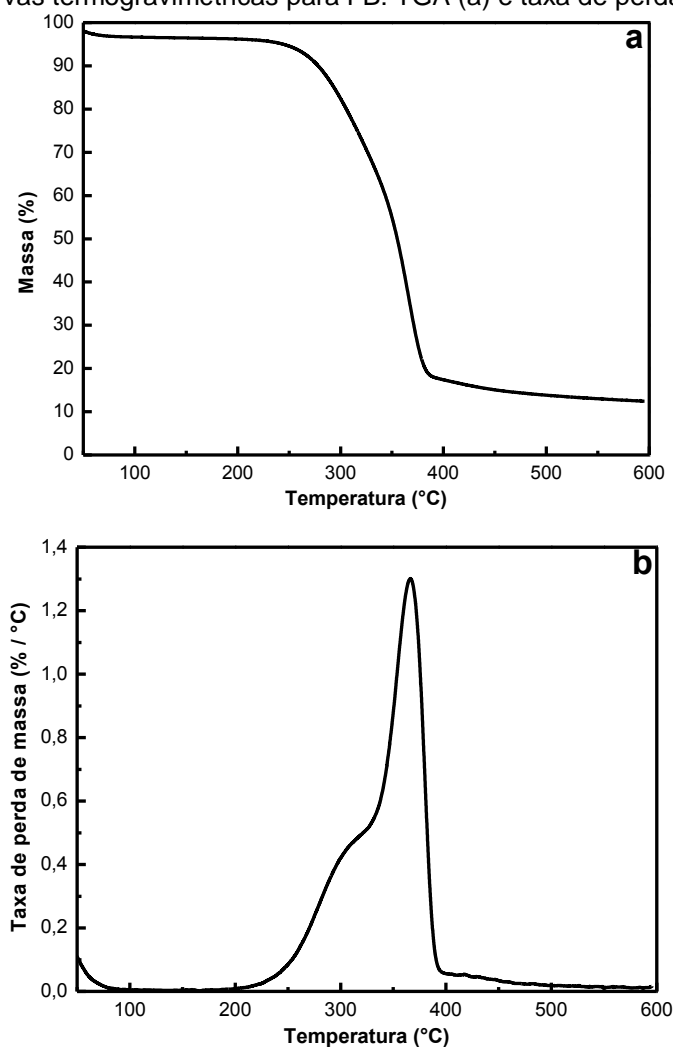


O IC calculado foi de 65 %, o qual é compatível com a literatura, que apresenta valores em torno de 70 % para fibra de bambu, calculado por deconvolução (HE, TANG e WANG, 2007) .

3.1.6 Termogravimetria para a FB

As curvas termogravimétricas do ensaio de TGA para a FB após o pré tratamento em banho-maria (75 °C / 4 h) são mostradas na Figura 24.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas para FB: TGA (a) e taxa de perda de massa (b).



A perda de massa inicial até aproximadamente 100 °C ocorre devido a eliminação de umidade do material (MARINHO *et al.*, 2013).

Em 190 °C inicia-se a degradação da hemicelulose, que atinge a velocidade onde a degradação é máxima em 300 °C, com uma perda de massa de 18 %. Este valor é coerente com os dados da literatura, em que a hemicelulose do bambu e de outras fibras lignocelulósicas degrada entre 150 a 350 °C (CHEN e KUO, 2010; SPINACÉ e PRADO, 2015). A identificação dessa região característica da hemicelulose corrobora com os dados verificados por FTIR.

Na faixa entre ~300 e 400 °C ocorre a degradação da celulose contida na FB. Em 365 °C é atingida a velocidade máxima de degradação (CHEN e KUO, 2010; SPINACÉ e PRADO, 2015; MARINHO *et al.*, 2013). Ocorre uma perda de massa nesse processo de 82 %.

O resíduo acima de 500 °C foi de aproximadamente 12 %, sendo compatível com a literatura. Ele é possivelmente ocasionado tanto pelo carvão proveniente da queima da fibra quanto pela lignina que apresenta alta resistência térmica em razão da presença de anéis aromáticos em sua estrutura (CHEN e KUO, 2010; SPINACÉ e PRADO, 2015; JIANG *et al.*, 2016).

3.2 Primeira etapa de sonificação

Os resultados de energia e rendimento obtidos durante o processo de sonificação e o uso do banho-maria são apresentados na Tabela 6. O consumo de energia foi calculado baseado nas potências nominais do banho-maria, usado por 4 h, e do equipamento de ultrassom (de acordo com a intensidade utilizada e tempo de reação).

Tabela 6 - Resultados de rendimento e energia para a primeira etapa de condições de sonificação.

Amostra	Concentração (g/ mL)	Potência (%)	Tempo (min)	Energia (MJ)	Rendimento (%)
D ₁	0,1 / 300	70	30	15,35	36,25
D ₂	0,1 / 300	70	100	17,55	44,61
D ₃	0,2 / 300	70	30	15,35	22,35
D ₄	0,2 / 300	70	100	17,55	16,69

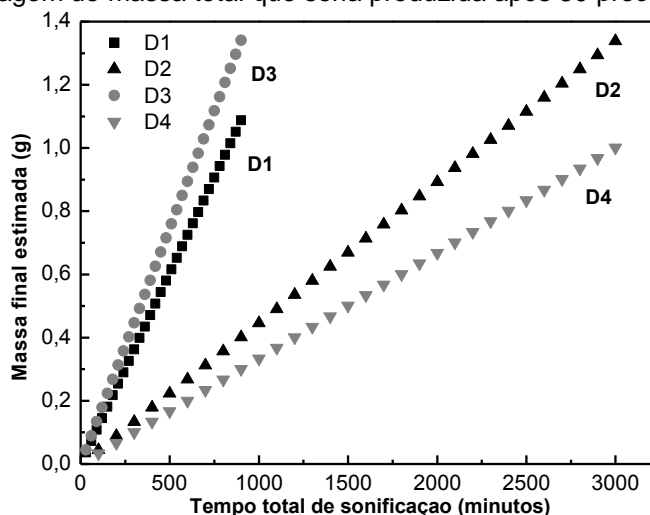
Analisando o consumo de energia verificou-se a vantagem da utilização do ultrassom comparado a outras técnicas mecânicas, como o trabalho de Lengowski *et al.* (2013) que apresenta uma rota utilizando moinho de bolas, que consome pelo menos 95 MJ para obter nanocristais de celulose. Este valor de consumo de energia é mais que 5 vezes maior do que o utilizado neste trabalho.

Os dados de rendimento mostraram-se competitivos frente à extração *via* hidrólise ácida, que apresentou valores entre 12 a 30 % (JEAN *et al.*, 2012). As amostras de NC obtidas neste trabalho nas condições D₁ (36,25 %) e D₂ (44,61 %) apresentaram rendimentos superiores aos descritos na literatura.

A condição que apresentou maior rendimento foi a denominada D₂, que usou 0,1 g de FB em 300 mL de água deionizada sonificada por 100 min. Por isso, ela foi escolhida para fazer o estudo sobre influência da quantidade de solvente, na segunda etapa de sonificação.

Nessa etapa de sonificação, considerou-se não apenas o rendimento individual, mas o rendimento em função do tempo. Assim, foi calculada qual seria a massa total após 30 sonificações para cada condição apresentada na Tabela 6 (p. 47), Figura 25.

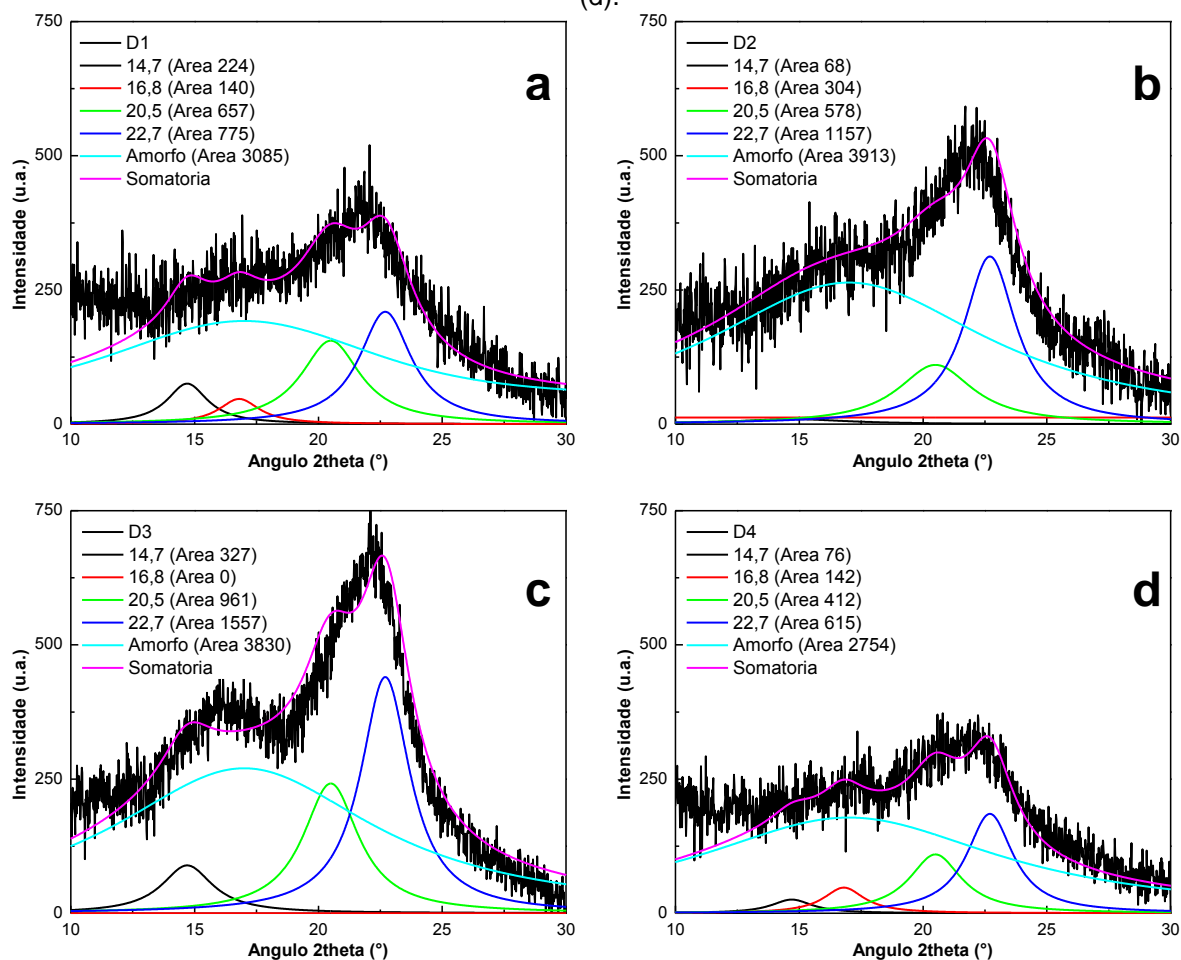
Figura 25 - Modelagem de massa total que seria produzida após 30 processos de sonificação.



Na Figura 25 é possível verificar que após 30 sonificações, a amostra D₃ é a que apresentaria o maior valor de massa (~ 1,34 g) no menor tempo total de sonificação (900 min). Comparando com a amostra D₁ (~ 1,08 g), que passou pelo mesmo tempo de extração por ultrassom, sua massa total seria 19 % maior. A amostra D₂ apresentaria um valor de massa (~ 1,33 g) próximo ao valor de D₃, porém seu tempo de sonificação é maior cerca de 333 %.

Foram calculados os IC das amostras (D₁, D₂, D₃, D₄,) a partir dos difratogramas mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Difratogramas com deconvolução dos picos para as amostras D₁ (a), D₂ (b), D₃ (c) e D₄ (d).



Na Tabela 7 são apresentados os valores de IC e as taxas de rendimento (g/min) para as amostras D₁, D₂, D₃ e D₄.

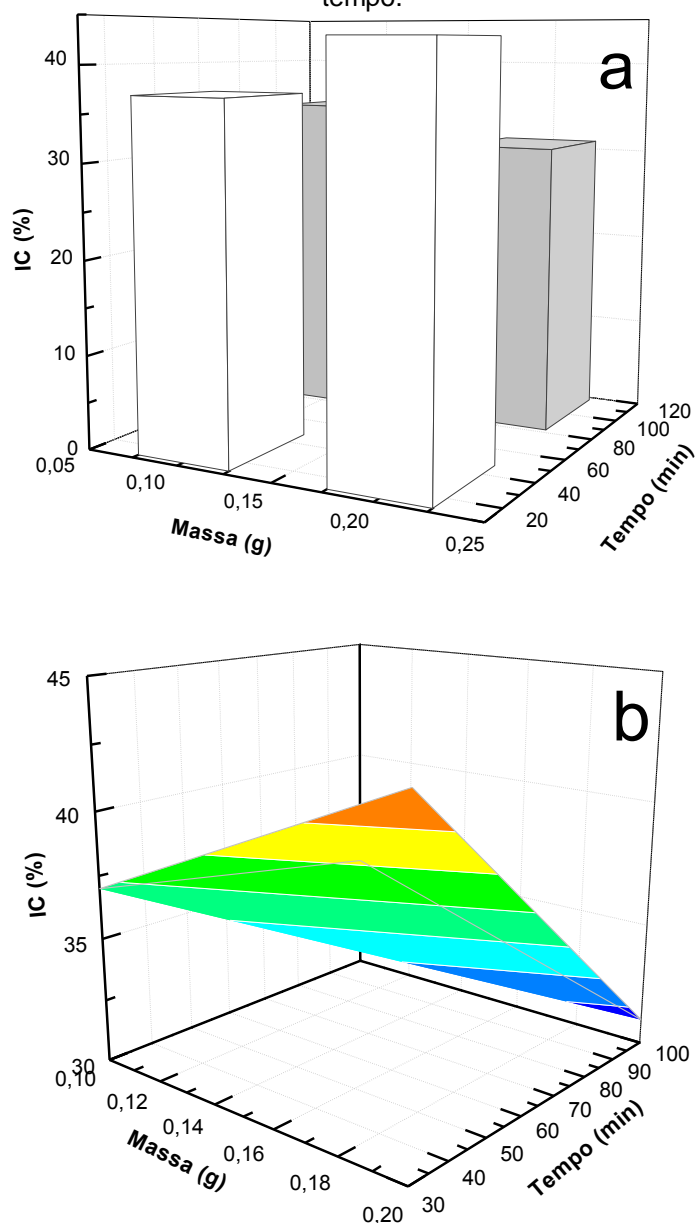
Tabela 7 - Resultados de IC e taxa de rendimento para a primeira etapa de sonificação.

Amostra	Concentração (g/ mL)	Potência (%)	Tempo (min)	IC (%)	Taxa de Rendimento (g/ min)
D ₁	0,1 / 300	70	30	37	0,0012
D ₂	0,1 / 300	70	100	35	0,0004
D ₃	0,2 / 300	70	30	43	0,0015
D ₄	0,2 / 300	70	100	31	0,0003

Analisando os dados apresentados na Tabela 7, verificou-se que a amostra D₃ apresentou os maiores valores de IC (43 %) e de taxa de rendimento (0,0015 g/min). Este resultado indica que esta condição de sonificação é a mais eficiente para remover a fração amorfa.

A fim de avaliar a influência da massa e do tempo de sonificação em função do IC e da taxa de rendimento, utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 . Inicialmente, avaliou-se a influência da massa e do tempo de sonificação em função do IC, Figura 27.

Figura 27 - Gráfico de barras (a) e superfície de resposta (b) para IC em função da massa e do tempo.



Utilizou-se a metodologia de planejamento fatorial 2^k , em que há um caso 2^2 , já que há apenas dois níveis que variam entre dois valores (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995). Assumindo a nomenclatura de m_1 para 0,1 g, m_2 para

0,2 g, t_1 para 30 min e t_2 para 100 min, foram calculados os efeitos principais sobre cada fator, Eq. 4 e 5.

$$t = \frac{[(t_2 m_1 - t_1 m_1) + (t_2 m_2 - t_1 m_2)]}{2} \quad (4)$$

$$\rightarrow t = \frac{[(35 - 37) + (31 - 43)]}{2}$$

$$\rightarrow t = -7 \%$$

$$m = \frac{[(t_1 m_2 - t_1 m_1) + (t_2 m_2 - t_2 m_1)]}{2} \quad (5)$$

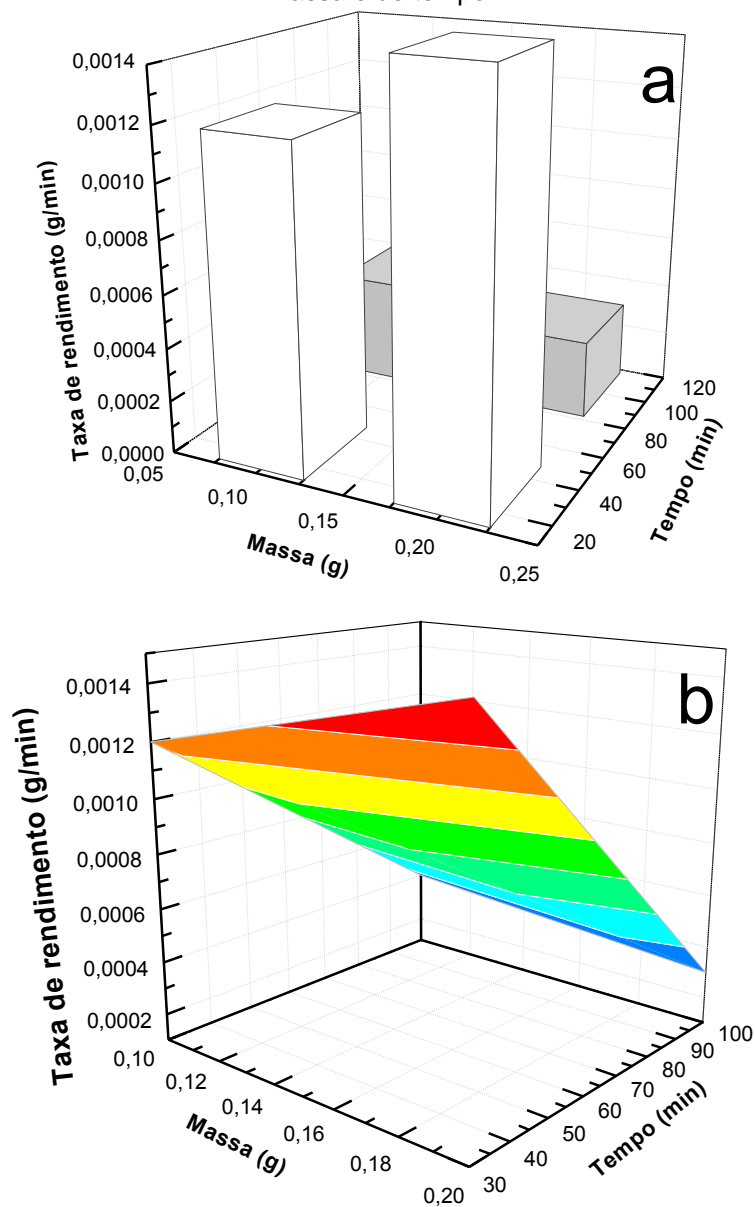
$$\rightarrow m = \frac{[(43 - 37) + (31 - 35)]}{2}$$

$$\rightarrow m = 1 \%$$

O valor do fator t foi de -7 %, significando que o IC diminuiu em 7 % quando o tempo aumentou de 30 para 100 min. Analogamente, como o fator m foi de 1 %, o IC da amostra cresceu em 1 % ao aumentar a massa de 0,1 para 0,2 g.

Também foi analisada a influência da massa e do tempo de sonificação em função da taxa de rendimento, Figura 28.

Figura 28 - Gráfico de barras (a) e superfície de resposta (b) para taxa de rendimento em função da massa e de tempo.



Utilizando a mesma nomenclatura descrita nas Eq. 4 e 5, foram determinados os efeitos principais sobre cada fator, Eq. 6 e 7.

$$t = \frac{[(t_2 m_1 - t_1 m_1) + (t_2 m_2 - t_1 m_2)]}{2} \quad (6)$$

$$\rightarrow t = \frac{[(0,0004 - 0,0012) + (0,0003 - 0,0015)]}{2}$$

$$\rightarrow t = -0,001 \text{ g/min}$$

$$m = \frac{[(t_1 m_2 - t_1 m_1) + (t_2 m_2 - t_2 m_1)]}{2} \quad (7)$$

$$\rightarrow m = \frac{[(0,0015 - 0,0012) + (0,0003 - 0,0004)]}{2}$$

$$\rightarrow m = 0,0001 \text{ g/min}$$

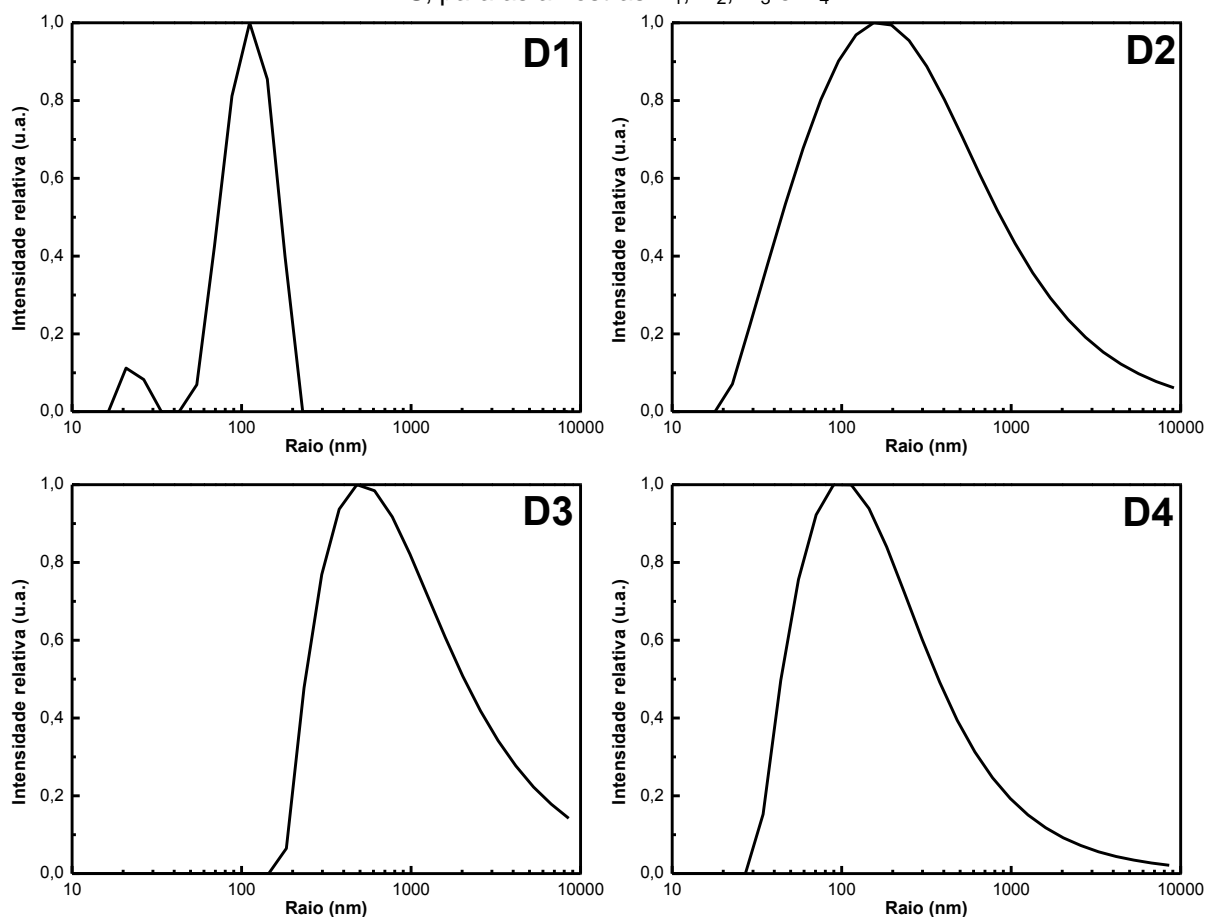
O fator t foi de $-0,001 \text{ g/min}$, significando que a taxa diminuiu em $0,001 \text{ g/min}$ ao aumentar o tempo de 30 para 100 min. Analogamente, como o fator m foi de $0,0001 \text{ g/min}$, o IC da amostra aumentou em $0,0001 \text{ g/min}$ ao alterar a massa de 0,1 para 0,2 g.

Comparando com os resultados da Tabela 7, conclui-se que aumentando a massa para 0,2 g e mantendo o tempo em 30 min conseguiu-se a condição com maior índice de cristalinidade (o que pode proporcionar melhores propriedades mecânicas ao nanocompósito reforçado com esses nanocristais) e maior taxa de rendimento.

3.2.1 Dimensão dos NC

Foram realizados ensaios de DLS para as amostras D_1 , D_2 , D_3 e D_4 , cujos resultados se encontram na Figura 29.

Figura 29 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para as amostras D₁, D₂, D₃ e D₄.



Como pode ser observado na Figura 29, a amostra D₁ apresentou uma distribuição bimodal, com picos em torno de 20 e 110 nm. As demais amostras têm uma distribuição monomodal mais larga comparada à amostra D₁. As amostras D₂, D₃ e D₄ possuem picos em aproximadamente 170, 480 e 100 nm, respectivamente

Não foi verificado o mesmo comportamento para todas as amostras, ou seja, a quantidade de massa inicial e o tempo de sonificação não demonstraram a mesma influência na dimensão dos NC. Seria necessário um estudo com mais níveis de quantidade de massa e de tempo de sonificação para determinar a relação das condições de extração com a dimensão dos nanocristais.

De qualquer forma, independente da condição de extração, foi possível obter estruturas na escala nanométrica.

3.3 Segunda etapa de sonificação

Foram utilizadas três condições de sonificação: a amostra D₂.3 (0,1 g/ 300 mL) que foi considerada como referência inicial; a amostra D₂.3-M (0,2 g/ 300 mL) na qual foi dobrada a massa inicial de FB e a amostra D₂.3-V (0,1 g/ 150 mL) na qual foi reduzido o volume à metade.

Embora as concentrações sejam as mesmas em D₂.3-M e D₂.3-V, esperavam-se efeitos diferentes em razão do mecanismo de propagação das bolhas de ultrassom no meio.

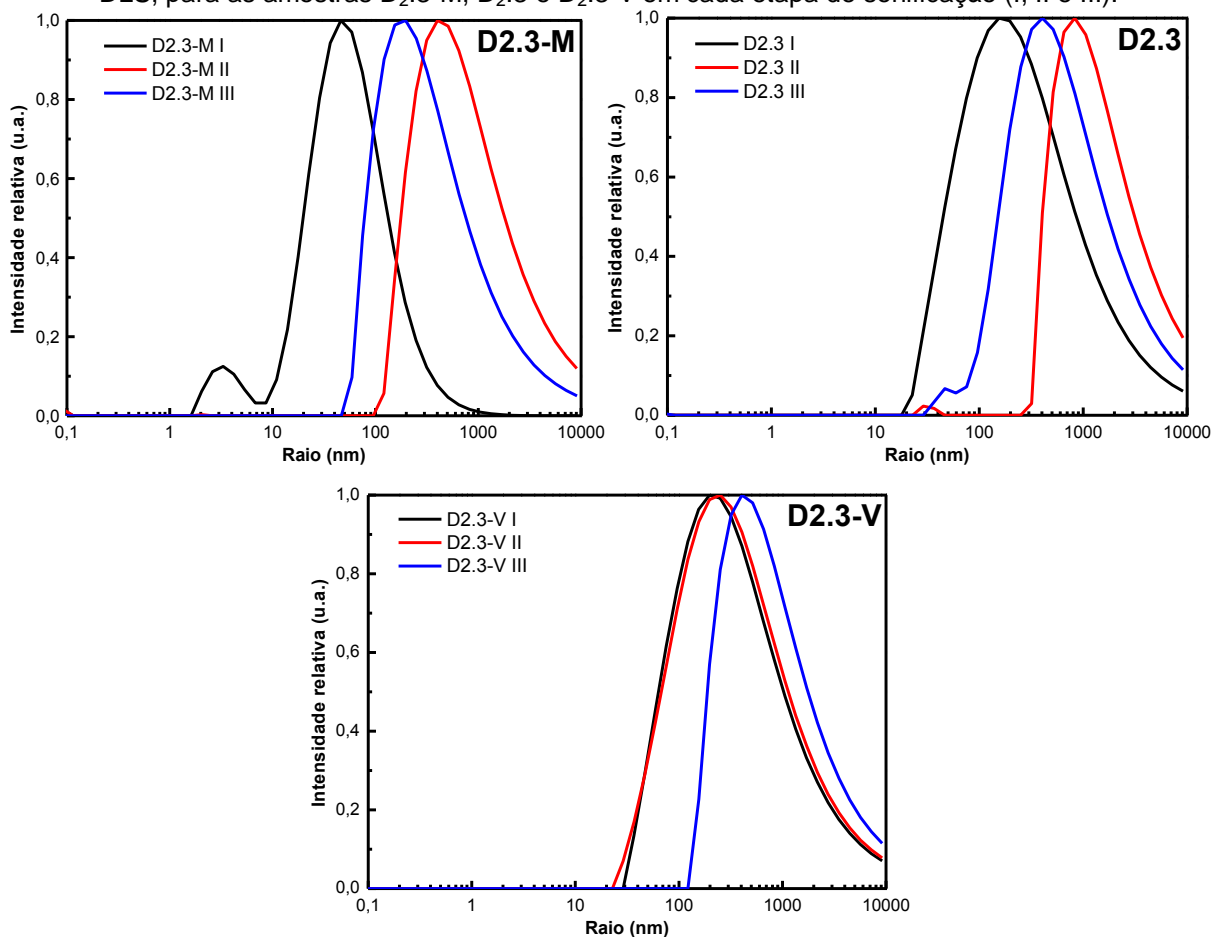
Além disso, foi realizada uma modificação no processo, aumentando o número de etapas de sonificação, Figura 13.

3.3.1 Dimensão dos NC

Nos 3 processos, a remoção do sobrenadante após 24 h foi realizada a fim de remover a suspensão estável que corresponderia aos NC. O material removido de cada processo foi analisado por meio das análises de raio hidrodinâmico equivalente da estrutura. Os resultados mostraram que, para as 3 amostras, foi observada a formação de material com dimensão nanométrica, Figura 30.

Na Figura 30, são mostradas as intensidades de espalhamento das amostras D₂.3-M, D₂.3 e D₂.3-V em função do raio hidrodinâmico, sendo que os índices I, II e III representam cada uma das etapas de sonificação.

Figura 30 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para as amostras D_{2.3}-M, D_{2.3} e D_{2.3}-V em cada etapa de sonificação (I, II e III).



Analisando a Figura 30, verificou-se que não existe uma relação linear entre a dimensão medida e a quantidade de etapas para cada amostra. Isto comprova a eficiência do processo de separação entre os processos e que não há necessidade de etapas adicionais de sonificação.

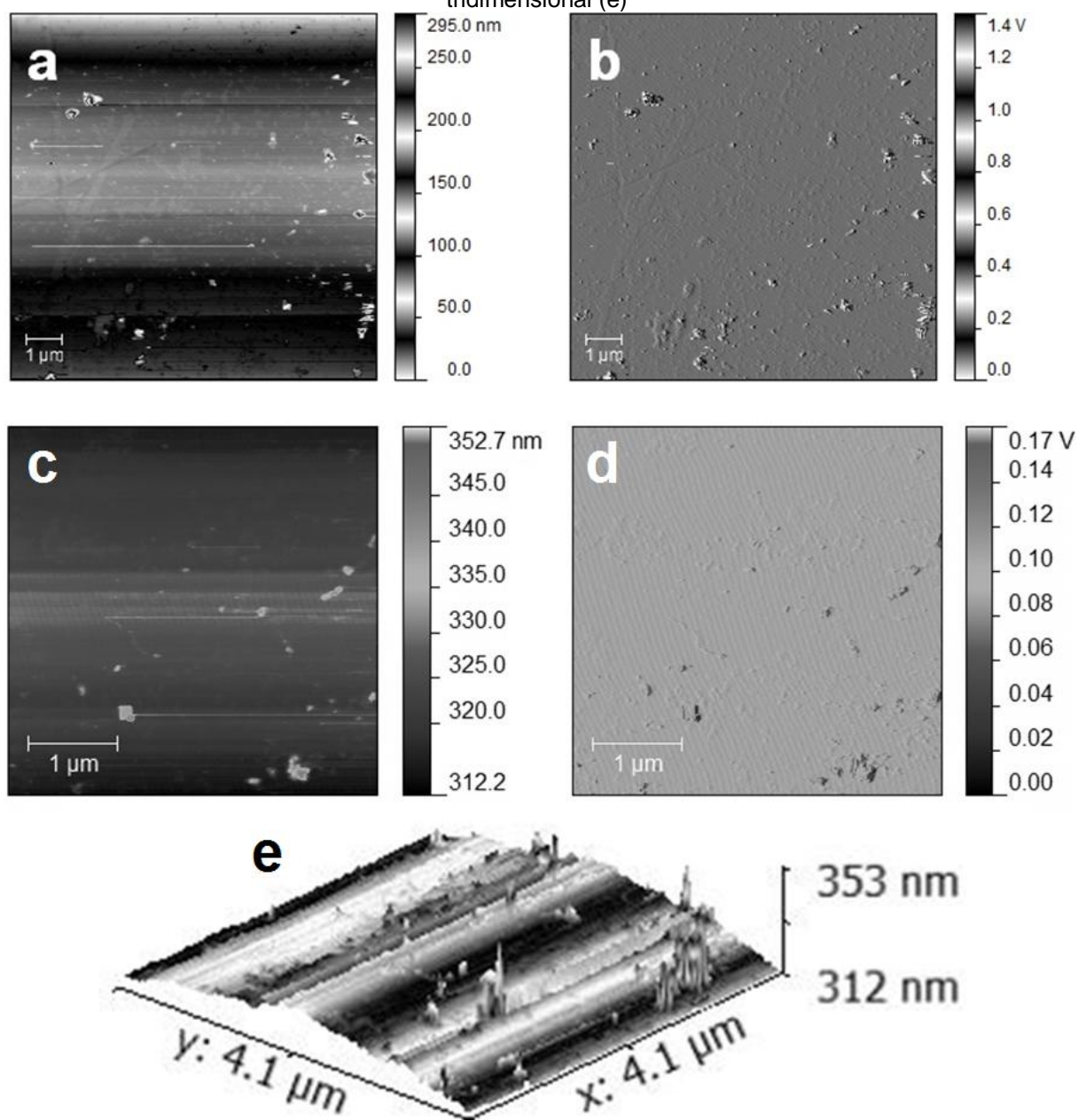
Verificou-se também que a amostra D_{2.3}-V foi a que apresentou maior reprodutibilidade, Figura 30.

O menor tamanho de partícula foi obtido para a condição da amostra D_{2.3}-M (0,2 g/300 mL), com picos da etapa I: ~ 3 e 50 nm, etapa II: 400 nm e etapa III: 200 nm. As curvas para as condições das amostras D_{2.3}-M e D_{2.3} (0,1 g/300 mL) apresentaram comportamento bimodal do raio hidrodinâmico. Como a polidispersividade de todas as curvas é elevada, possivelmente há formação de aglomerados que interferem no resultado.

Esses resultados são compatíveis com os NC obtidos por métodos químicos a partir de FB, em que foi observado raio em torno de 40 nm, porém com distribuição monomodal (JEAN *et al.*, 2012).

Para verificar a morfologia da estrutura foi realizada a microscopia de força atômica para a amostra D₂.3-M, que apresentou o menor raio hidrodinâmico na medida de DLS. Na Figura 31 são mostradas duas das micrografias de AFM realizadas. Foi realizada uma ampliação da região do quadrante superior direito para identificar melhor as estruturas, Figura 31 “c”, “d” e “e”.

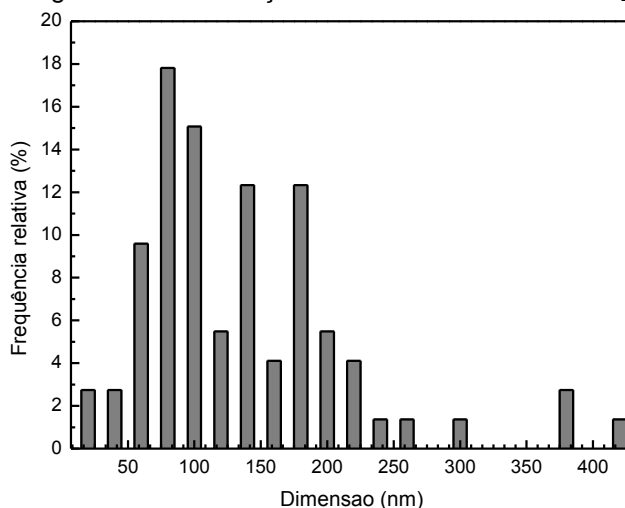
Figura 31 - Micrografias de AFM da amostra D₂.3-M, para a região de 10 x 10 μm , com topografia (a) e flexão da ponta (b), e para a região de 4 x 4 μm , com topografia (c), flexão da ponta (d) e imagem tridimensional (e)



Verificou-se, Figura 31, que os nanocristais obtidos apresentaram formato alongado, possivelmente semelhante a um elipsoide. Sua geometria é diferente de estruturas obtidas por *via* química a partir da mesma espécie de bambu, em que foram encontrados nanofios com comprimento médio de 100 ± 28 nm (JEAN *et al.*, 2012). Contudo os resultados não são conclusivos, sendo necessária análise complementar da geometria em uma escala menor, que permita a identificação de partículas individuais dos NC. Não foi possível realizar essa análise neste trabalho, pois o equipamento estava em processo de manutenção corretiva.

Foi medida a maior dimensão de cada estrutura baseado nas micrografias da Figura 31 (c) e (d). Essa análise da distribuição de tamanho, Figura 32, com contagem total de 73 nanocristais, confirmou o que foi visto pelos dados de DLS. Foram observadas estruturas entre 10 até cerca de 400 nm e média de 136 ± 59 nm.

Figura 32 - Histograma de distribuição de tamanho da amostra D₂.3-M por AFM.

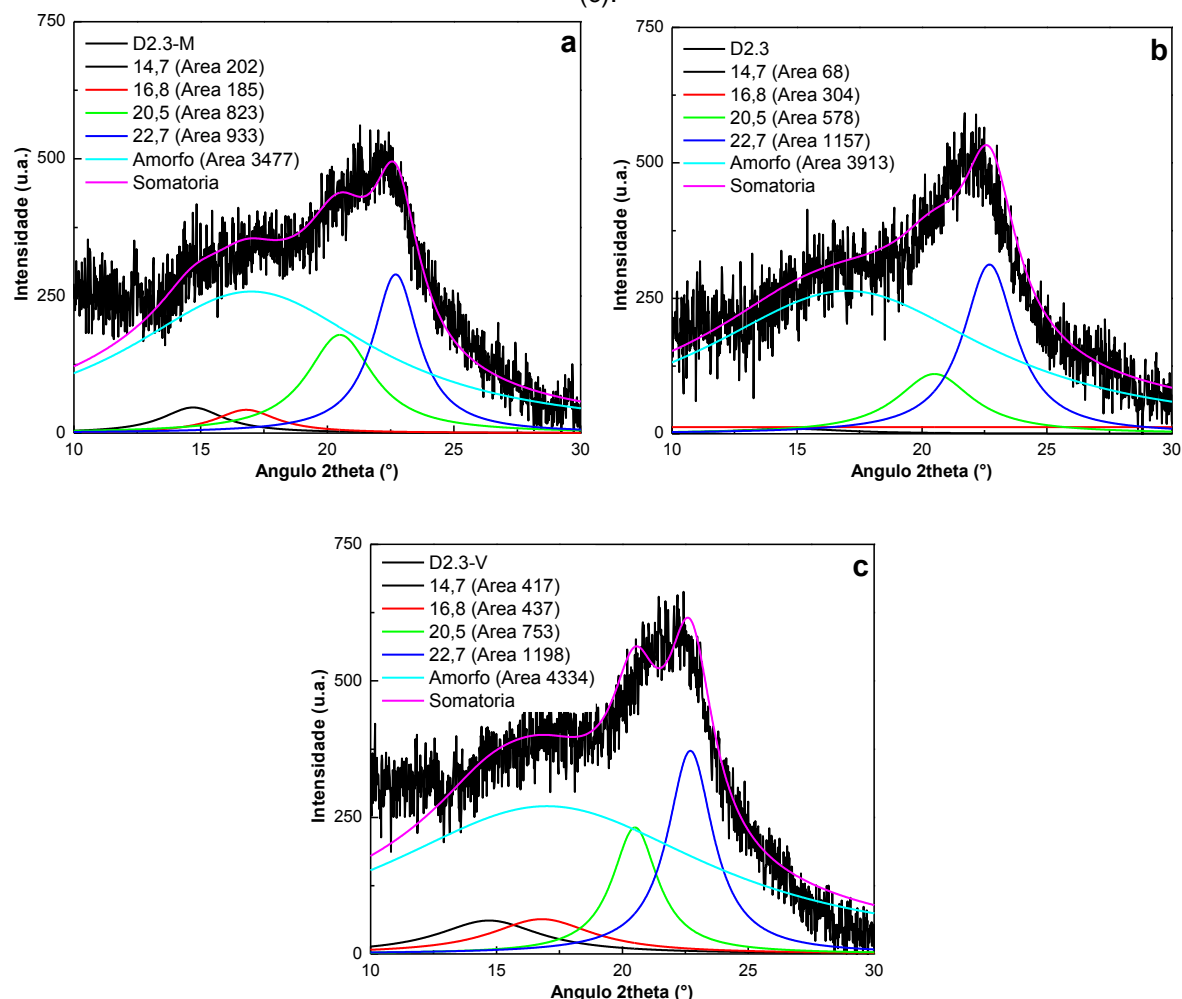


3.3.2 Difração de Raios X

Foram considerados os mesmos picos e o mesmo método que foram empregados para a amostra de FB. O ensaio foi realizado para as amostras do processo I, pois foram as amostras com menores dimensões observadas por DLS.

Na Figura 33 são mostrados os resultados de DRX para as amostras D₂.3-M, D₂.3 e D₂.3-V, que apresentaram índices de cristalinidade de 38, 35 e 39 %, respectivamente.

Figura 33 - Difratogramas com deconvolução de picos para as amostras D₂.3-M (a), D₂.3 (b) e D₂.3-V (c).



O maior valor de IC foi observado para a condição 0,1 g/ 150 mL (D₂.3-V), cuja densidade de potência foi de 3,50 W/ mL enquanto nas outras duas amostras (D₂.3-M e D₂.3) era de 1,75 W/ mL. A densidade de potência foi calculada pela razão entre a potência nominal do equipamento (70 % de 750 W) e o volume de água deionizada utilizada na extração (300 ou 150 mL). Assim, constatou-se que o volume menor de água permitiu uma maior densidade de potência (W/ mL) na extração, gerando maior separação da fase cristalina (celulose) e conseguindo aumentar o grau de cristalinidade.

Os difratogramas das amostras D₂.3-M, D₂.3 e D₂.3-V, Figura 33, indicaram que ainda existem resíduos de fração amorfa como a lignina e hemicelulose. Estes resultados podem explicar o valor menor de IC dessas amostras (38, 35 e 39 %, respectivamente) comparado à amostra de FB extraída por hidrólise ácida com ácido sulfúrico cujo valor de IC foi de 87 % (JEAN *et al.*, 2012).

3.4 Terceira etapa de sonificação

Nesta etapa de sonificação, foi considerada a condição que apresentou o IC maior e a taxa de rendimento maior (D_3), e, baseado nos resultados da segunda etapa, decidiu-se estudar a influência da quantidade de volume, reduzindo para 150 mL, nas mesmas condições de tempo, massa e potência. A amostra foi denominada D_3 -150, Tabela 8.

Tabela 8 - Etapa para o estudo da influência do volume.

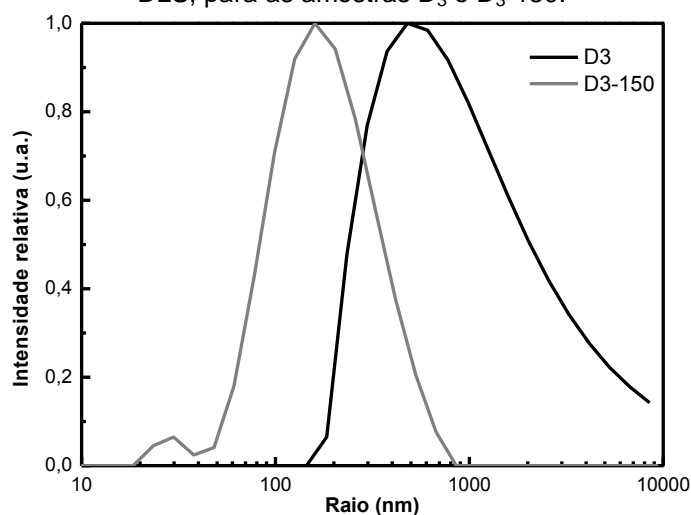
Amostra	Concentração (g/ mL)	Potência (%)	Tempo (min)	Taxa de Rendimento (g/ min)
D_3	0,2 / 300	70	30	0,0015
D_3 -150	0,2 / 150	70	30	0,0010

A taxa de rendimento para a amostra D_3 -150 comparada à amostra D_3 reduziu 33%, mas mesmo assim, este valor é superior às taxas das amostras extraídas em 100 min (Tabela 7).

3.4.1 Dimensão dos NC

A dimensão das amostras D_3 e D_3 -150 foram avaliadas por DLS e estão mostradas na Figura 34.

Figura 34 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para as amostras D_3 e D_3 -150.

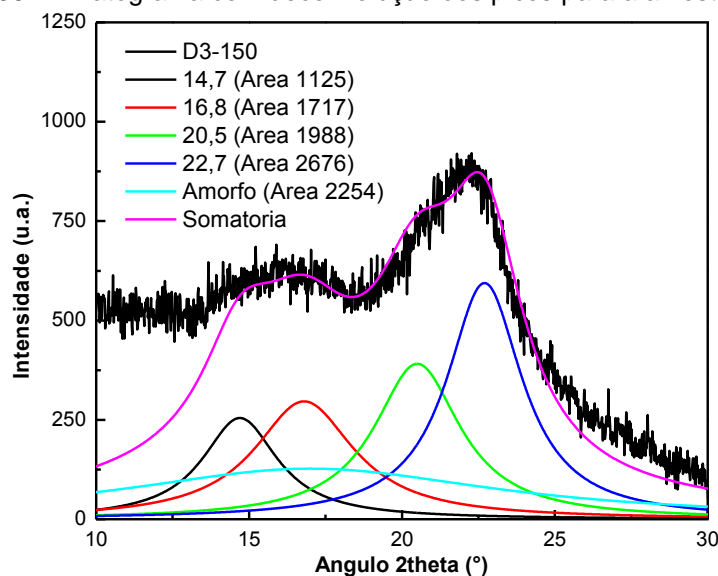


Os picos da amostra D₃-150, Figura 34, estão em torno de 30 e 160 nm, com distribuição bimodal. Essa redução na dimensão foi significativa frente aos 480 nm da amostra D₃, que possui o dobro de volume na extração.

3.4.2 Difração de Raios X

Na Figura 35 é mostrado o difratograma de raios X da amostra D₃-150 e o IC obtido foi de 77 %. A amostra D₃ apresentou IC de 43 % (Tabela 7). Portanto, a redução no volume de água para 150 mL proporcionou um aumento de significativo em relação à amostra D₃ com volume de 300 mL, corroborando com os resultados da segunda etapa também, que mostraram um aumento de 35 para 39 % no IC ao reduzir o volume.

Figura 35 - Difratograma com deconvolução dos picos para a amostra D₃-150.



Assim, o volume menor permite a obtenção de nanocristais com dimensões menores, consequentemente, segundo Cammarata (2004), com maior área específica superficial para a interação com a matriz e maior cristalinidade, permitindo aumento das propriedades mecânicas em um nanocompósito.

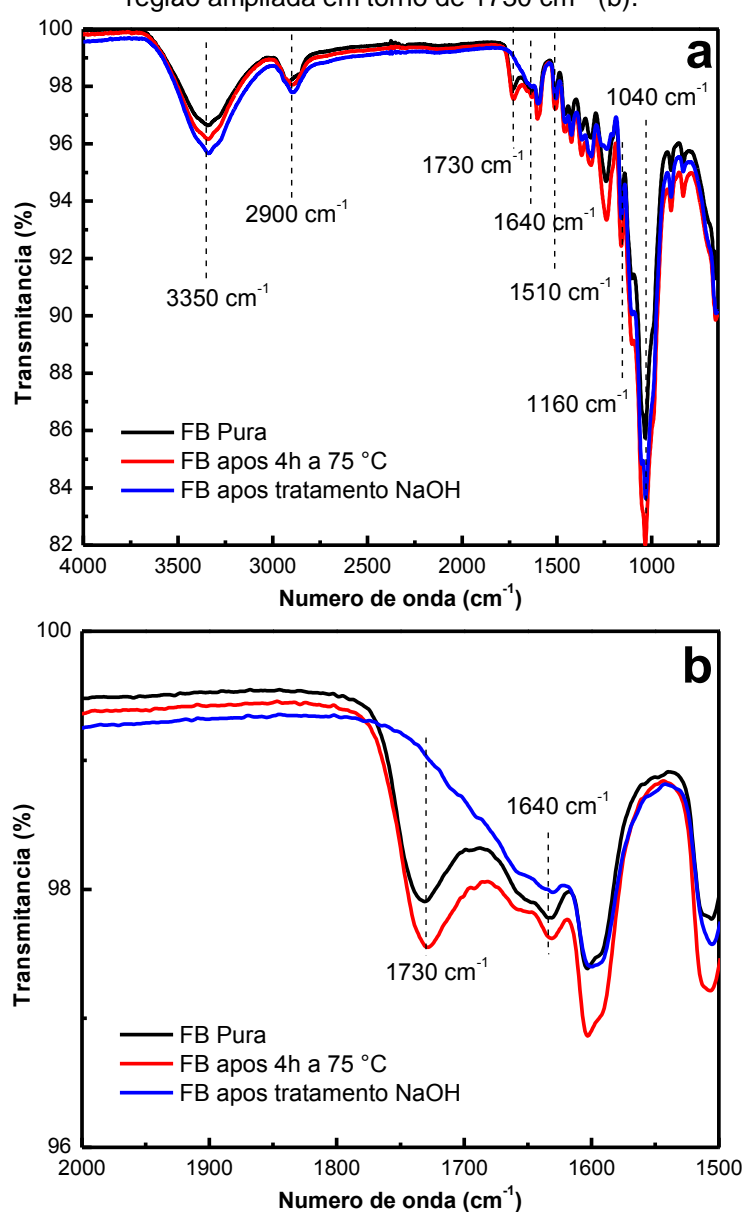
3.5 Quarta etapa de sonificação

Nesta etapa foi preparada uma amostra que submetida ao pré tratamento com NaOH. Por meio dos difratogramas de raio X das amostras analisadas nas

etapas anteriores, observou-se uma grande quantidade de material amorfo residual. Considerando que o mesmo deve ser originado da FB de partida, foi utilizado o pré tratamento químico com NaOH em substituição ao pré tratamento usando banho-maria.

A eficiência do pré tratamento com NaOH foi analisada primeiramente por FTIR. O espectro é mostrado na Figura 36a, comparando à FB pura e por banho-maria.

Figura 36 - Espectros de FTIR da FB antes e após o pré tratamento em banho-maria e NaOH (a) e região ampliada em torno de 1730 cm^{-1} (b).



Comparando a intensidade relativa de cada espectro, a FB após o tratamento com NaOH foi a que apresentou a maior intensidade na banda entre 3400 e 3200

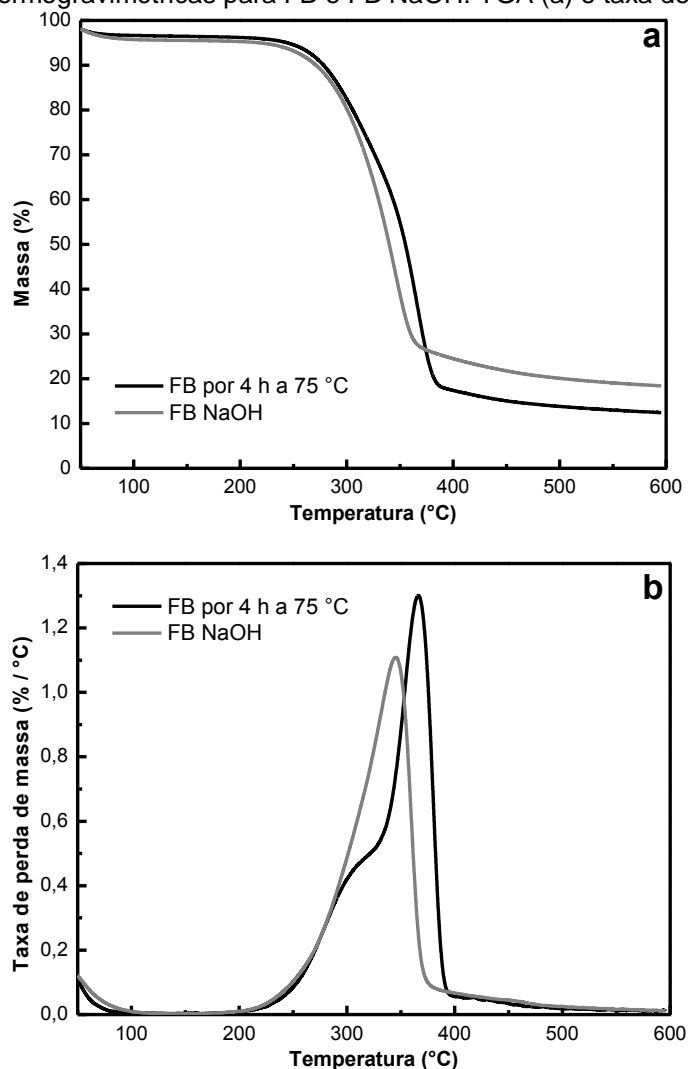
cm^{-1} , característica de ligações de hidrogênio presentes na celulose (DE PAOLI *et al.*, 2009; POLETTTO, ZATTERA e SANTANA, 2012).

A maior diferença foi observada na região em torno de 1730 cm^{-1} , que está mostrada na Figura 36b. Esta banda é atribuída ao grupo $\text{C}=\text{O}$, característico da hemicelulose (DE PAOLI *et al.*, 2009). Na amostra tratada com NaOH, a banda de 1730 cm^{-1} não está presente, indicando que a hemicelulose foi extraída durante o pré tratamento de 1 h com NaOH a $\sim 25^\circ\text{C}$.

O pico em $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ pode ser tanto estiramento de $\text{C}=\text{C}$ da lignina (ROSA, 2012) quanto deformação angular da água adsorvida na superfície de celulose (ABIDI, CABRALES e HAIGLER, 2014). Na amostra tratada com NaOH, este pico é muito menor, com redução de aproximadamente 25 % em relação às demais.

As curvas termogravimétricas para a FB submetida ao pré tratamento com banho-maria e com NaOH são mostradas na Figura 37.

Figura 37 - Curvas termogravimétricas para FB e FB NaOH: TGA (a) e taxa de perda de massa (b).



Nas amostras verificou-se a perda de massa inicial pela eliminação de umidade do material (MARINHO *et al.*, 2013), até 100 °C.

A grande diferença entre as duas fibras é a ausência do pico característico da degradação da hemicelulose em FB NaOH. Entretanto, a temperatura de início de perda de massa é similar (~200 °C) para as duas amostras. Isso possivelmente indica uma redução significativa no teor de hemicelulose, porém não completa.

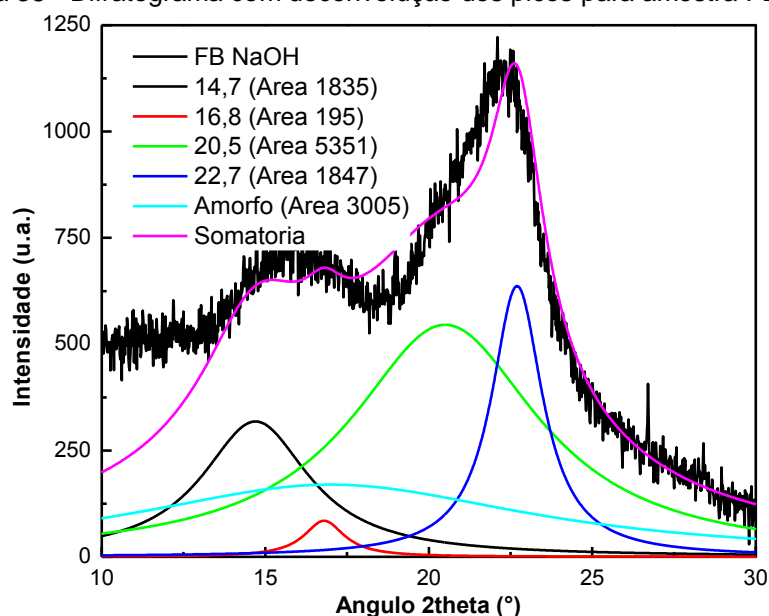
A velocidade máxima de degradação da celulose na FB NaOH ocorre em uma temperatura mais baixa, sendo em 345 °C, com perda de massa de 56 %. Esse evento térmico encerra-se em 385 °C, com perda total de 75 %.

Tanto a possibilidade de hemicelulose residual quanto a diminuição da velocidade máxima de degradação da celulose já foram reportadas na literatura para tratamentos químicos em fibras lignocelulósicas (VÁZQUEZ *et al.*, 2008; AHMAD, JOHAR e DUFRESNE, 2012).

O resíduo acima de 500 °C foi em torno de 18 %, em razão da presença do carvão e da lignina. Embora maior do que a amostra FB, esse dado ainda é coerente com outros trabalhos usando FB, que apresentaram resíduos entre 6 a 20 % (MARINHO *et al.*, 2013; CHEN e KUO, 2010).

Foi realizado ensaio de DRX para a amostra FB NaOH, Figura 38, e calculado o IC pelo método de deconvolução, cujo valor foi de 75 %, que é superior à FB em banho-maria a 75 °C (IC = 65 %, Figura 23, p. 45). Este resultado indica que o pré tratamento com NaOH removeu cerca de 10 % da fração amorfa da amostra de FB de partida.

Figura 38 - Difrátograma com deconvolução dos picos para amostra FB NaOH.



Os resultados de FTIR, TGA e DRX indicaram que a hemicelulose e a lignina foram pelo menos parcialmente removidas.

A amostra sonificada a partir da FB NaOH foi denominada D₃-150-NaOH, sendo comparada com a amostra de melhor resultado no estudo sobre a influência de volume da terceira etapa de sonificação (D₃-150), Tabela 9.

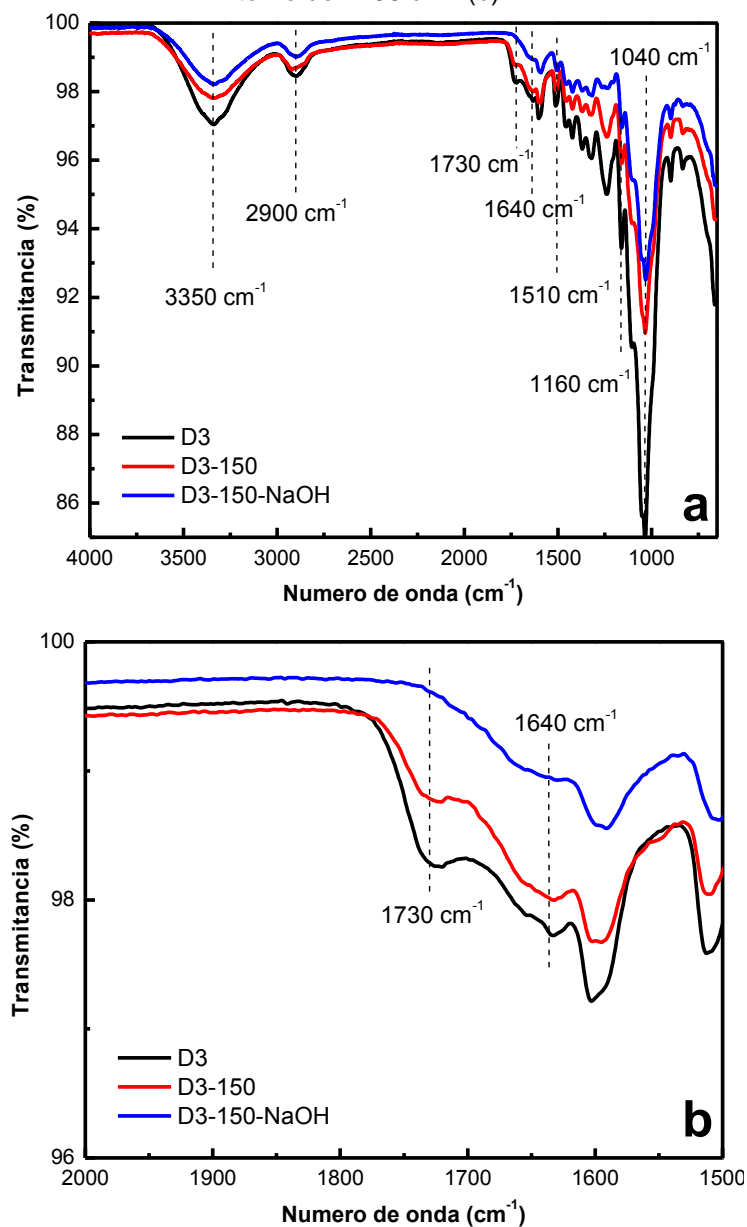
Tabela 9 - Etapas para o estudo da influência do pré tratamento.

Amostra	Concentração (g/ mL)	Potência (%)	Tempo (min)	Taxa de Rendimento (g/ min)
D ₃	0,2 / 300	70	30	0,0015
D ₃ -150	0,2 / 150	70	30	0,0010
D ₃ -150-NaOH	0,2 / 150	70	30	0,0010

A taxa de rendimento da amostra D₃-150-NaOH se manteve a mesma que a da amostra D₃-150, reafirmando a diminuição desse fator com a menor quantidade de volume de água durante a extração por ultrassom, como verificado na terceira etapa.

Foram realizados ensaios de FTIR para confirmação da composição química das amostras D₃, D₃-150 e D₃-150-NaOH, Figura 39.

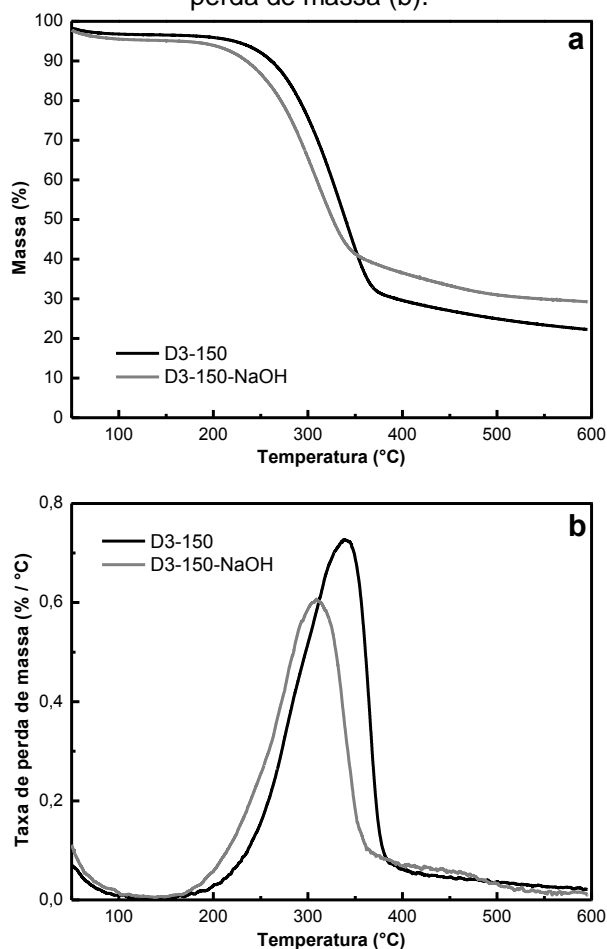
Figura 39 - Espectros de FTIR das amostras D₃, D₃-150 e D₃-150-NaOH (a) e região ampliada em torno de 1730 cm⁻¹ (b).



Foram observadas as bandas similares às verificadas para FB e FB NaOH. Contudo, não foi encontrada a banda em 1730 cm⁻¹ (Figura 39b), característica da hemicelulose (DE PAOLI *et al.*, 2009), para a amostra D₃-150-NaOH. A amostra D₃-150 apresentou intensidade relativa aproximadamente 50 % menor que a amostra D₃ na banda de 1730 cm⁻¹.

A fim de comparar a estabilidade térmica das amostras D₃-150 e D₃-150-NaOH, foram realizados ensaios de TGA e as curvas termogravimétricas são mostradas na Figura 40.

Figura 40 - Curvas termogravimétricas para as amostras D₃-150 e D₃-150-NaOH: TGA (a) e taxa de perda de massa (b).



A amostra D₃-150 apresentou uma faixa de degradação da celulose (CHEN e KUO, 2010; SPINACÉ e PRADO, 2015) entre ~200 e 400 °C, com velocidade máxima de degradação em 340 °C. Comparando com a amostra D₃-150-NaOH, o mesmo evento ocorre entre 200 a 385 °C, com velocidade máxima em 309 °C.

Essa redução na velocidade máxima de degradação na amostra D₃-150-NaOH em relação a D₃-150 já era esperada em razão da estabilidade térmica menor apresentada por FB NaOH frente a FB por 4 h a 75 °C (Figura 37, p. 63). Possivelmente, as condições de extração por ultrassom para a amostra D₃-150-NaOH forneceram energia superior à necessária para separação dos nanocristais, provocando também a degradação da celulose, levando a uma estabilidade térmica menor.

A amostra D₃-150 ainda se mostra compatível com estruturas de celulose obtidas por método químico em conjunto com ultrassom, com velocidade máxima de degradação em 344 °C (YU, CHEN e LIU, 2011).

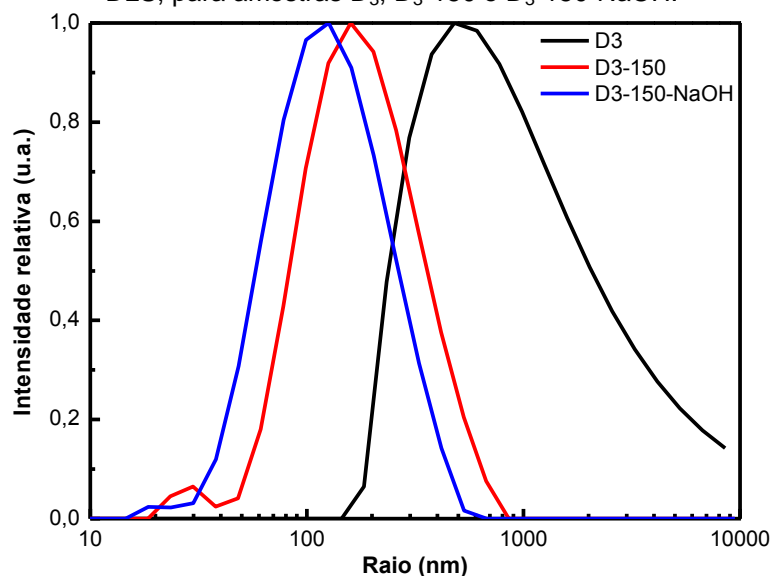
Não foi verificado um pico nítido característico da degradação da hemicelulose. Todavia, como o início da degradação foi encontrado em torno de 200 °C, é possível que ainda exista algum resíduo desse componente nas amostras.

Acima de 500 °C, o teor de resíduo para D₃-150 foi aproximadamente de 22 % e para D₃-150-NaOH foi de 29 %. O valor mais alto para a última amostra pode estar relacionado ao maior teor de resíduo também visto na amostra FB NaOH (Figura 37, p. 63).

3.5.1 Dimensão dos NC

Para a análise da dimensão dos nanocristais foi realizado ensaio de DLS e o resultado do raio hidrodinâmico equivalente com os das amostras D₃, D₃-150 e D₃-150-NaOH são mostrados na Figura 41.

Figura 41 - Curvas de intensidade de espalhamento em função do raio hidrodinâmico, obtidas por DLS, para amostras D₃, D₃-150 e D₃-150-NaOH.

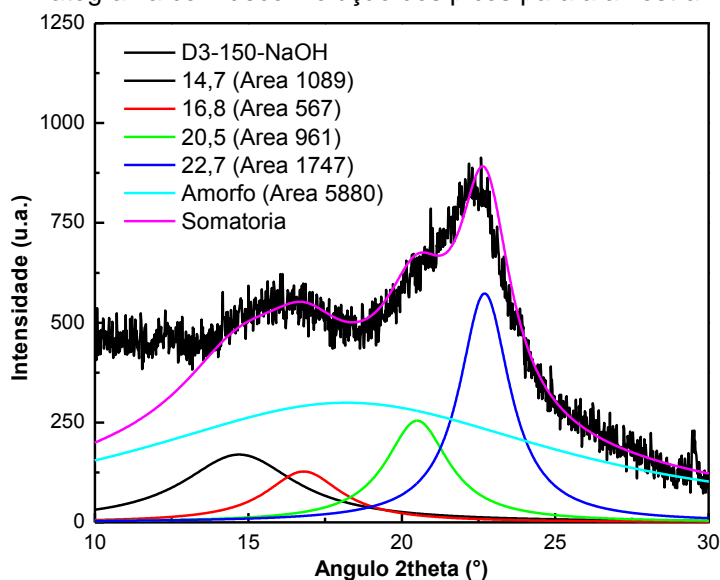


Foi verificado que a amostra D₃-150-NaOH apresentou comportamento bimodal, com picos em aproximadamente 19 e 120 nm, que são menores que para a amostra D₃-150 (30 e 160 nm) e para a amostra D₃ (480 nm). Novamente verificou-se que a maior densidade de potência durante a sonificação (em razão da redução no volume de solvente) confere nanocristais com dimensão menor.

3.5.2 Difração de Raios X

Na Figura 42 é mostrado o difratograma da amostra D₃-150-NaOH, cujo valor de IC foi de 43 %, que é similar ao valor da amostra D₃ (com dobro de volume sem pré tratamento químico) e inferior à amostra que não sofreu pré tratamento, D₃-150, IC de 77 %.

Figura 42 - Difratograma com deconvolução dos picos para a amostra D₃-150-NaOH.



As análises de DRX e TGA da amostra FB-150-NaOH mostraram que o uso do NaOH no pré tratamento acarretou em uma diminuição do IC e da estabilidade térmica da amostra indicando que esta etapa seria desnecessária. Por outro lado, a alteração na proporção inicial de hemicelulose e celulose podem influenciar nas condições de extração e estas deveriam ser alteradas. A condição atual de sonificação (com 0,2 g de FB, em 150 mL de água deionizada, por 30 min, com 70 % da potência) possivelmente levou à degradação da estrutura por proporcionar mais energia do que o necessário para a extração dos NC. Consequentemente, seria necessário um estudo futuro sobre qual a melhor combinação de potência, tempo e volume a fim de aumentar o índice de cristalinidade e a estabilidade térmica do material.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi estudada a extração de nanocristais de celulose a partir de fibra de bambu usando o processo mecânico de ultrassom de alta intensidade em meio aquoso. Foram avaliadas as condições de processo como o tempo de sonificação, a densidade de massa de amostra e a potência em função do volume do meio, além do tipo de pré tratamento que a fibra foi submetida (água à 75 °C e imersão em NaOH).

A partir da fibra de bambu com comprimento e diâmetro médios de 35 e 15 µm, respectivamente, obtiveram-se nanoestruturas com morfologia elipsoidal apresentando dimensões entre 3 nm e 1 µm em um período máximo de sonificação de 100 min, usando água como solvente e com um consumo de energia inferior aos descritos na literatura. Além de não gerar resíduos danosos ao meio ambiente, o uso deste processo gerou nanocristais de celulose com rendimento superior e grau de cristalinidade compatível aos nanocristais descritos na literatura usando hidrólise a partir de fibra de bambu.

O estudo das condições do processo mostrou que a maior quantidade de potência por volume de água favoreceu o aumento da reprodutibilidade do processo e o aumento do grau de cristalinidade dos nanocristais.

A combinação entre o aumento da densidade de potência e a massa promoveram o sinergismo da extração dos nanocristais aumentando sua cristalinidade (75 %), superando a cristalinidade da fibra bruta (65 %).

Apesar do pré tratamento das fibras de bambu por imersão em NaOH por 1 h promover a extração da hemicelulose como foi observado por FTIR e TGA, os nanocristais obtidos apresentaram menor cristalinidade e maior velocidade de degradação térmica comparado aos nanocristais que passaram pelo pré tratamento em banho-maria à 75 °C/ 4 h. Por outro lado, seria necessária uma análise futura para identificar a melhor condição de extração de nanocristais a partir de fibras tratadas com NaOH.

Esses resultados mostraram que nas condições usadas neste trabalho foi possível obter nanoestruturas de celulose a partir de uma fibra lignocelulósica sem a necessidade de pré tratamento com NaOH.

Do ponto de vista da aplicação dos nanocristais de celulose em nanocompósitos com matrizes poliméricas, a condição mais adequada visando o

aumento das propriedades mecânicas foi a que utilizou fibra pré tratada em banho-maria a 75 °C por 4 h e sonificada com 0,2 g de fibra, em 150 mL de água deionizada, por 30 min.

Os resultados deste trabalho indicaram que a técnica de ultrassom de alta intensidade é uma técnica bastante promissora para extração de nanocristais de celulose.

As sugestões de trabalhos futuros incluem o estudo aprofundado da influência da variação de tempo de sonificação e da quantidade de massa de FB. Além disso, a análise morfológica detalhada dos nanocristais de celulose obtidos por ultrassom de alta intensidade para confirmação da existência de estruturas elipsoidais e o estudo da melhor condição de extração (considerando tempo, potência e volume) para FB pré tratada com NaOH a fim de aumentar seu IC e sua estabilidade térmica.

REFERÊNCIAS

- ABIDI, Nouredine; CABRALES, Luis; HAIGLER, Candace H. *Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy*. **Carbohydrate Polymer**, v. 100, p. 9-16, 2014.
- ADHIKARI, Suhsil *et al.* *Characterization of bamboo species at different ages and bio-oil production*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 215-222, 2015.
- AFRIN, Tarannum; TSUZUKI, Takuya; WANG, Xungai. *Bamboo fibres and their unique properties*. In: *NATURAL FIBRES IN AUSTRALASIA: Proceedings of the Combined (NZ and AUS) Conference of The Textile Institute*, 2009, Dunedin. **Proceedings...** Dunedin: The Textile Institute, p. 77-82, 2009.
- AHMAD, Ishak; JOHAR, Nurain; DUFRESNE, Alain. *Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk*. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 93-99, 2012.
- AITOMÄKI, Yvonne; OKSMAN, Kristiina. *Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers*. **Reactive e Functional Polymers**, v. 85, p. 151-156, 2014.
- ALCÂNTARA, M. R.; DATIN, D. A química do processo têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- AMICO, Sandro C. *et al.* *A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (Luffa cylindrica)*. **Polymer Testing**, v. 24, p. 474-482, 2005.
- AN, Xin *et al.* *Resistance of natural bamboo fiber to microorganisms, and factors that may affect such resistance*. **BioResources**, v. 8, p. 6501-6509, 2013.
- ASHOKKUMAR, Muthupandian. *The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview*. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 864-872, 2011.
- ASKARINEJAD, Sina *et al.* *Effects of humidity on shear behavior of bamboo*. **Theoretical and Applied Mechanics Letters**, v. 5, p. 236-243, 2015.
- ATANDA, J. *Environmental impacts of bamboo as a substitute constructional material in Nigeria*. **Case Studies in Construction Materials**, v. 3, p.33-39, 2015.
- BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da Unicamp: Campinas, 1995.
- BATTISTELLE, Rosane A. G.; MARCILIO, Carolina; LAHR, Francisco A. R. *Emprego do bagaço da cana-de-açúcar (Saccharum officinarum) e das folhas caulinares do bambu da espécie Dendrocalamus giganteus na produção de chapas de partículas*. **Minerva**, v. 5, n. 3, p. 297-305, 2008.

BIDLACK, J.; MALONE, M.; BENSON, R. *Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. **Proceedings of the Oklahoma Academy of Science***, v. 72, p. 51-56, 1992.

BISMARCK, Alexandre et al. *On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites science and technology***, v. 105, p. 15-27, 2014.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. *Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science***, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOLDIZAR A. et al. *Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. **International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials***, v. 11, n. 4, p. 229-262, 1987.

CAMMARATA, Robert C. In: DI VENTRA, Massimiliano; EVOY, Stephane; HEFLIN, James R. Jr. ***Introduction to nanoscale science and technology***. Springer: New York, 2004.

CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J. Y.; FAVIER, V. *Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules***, v. 28, p. 6365-6357, 1995.

CHEN, Wei-H.; KUO Po-C. *A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy***, v. 35, p. 2580-2586, 2010.

CHENG, Qingzheng; WANG, Siqun; HAN, Qingyou. *Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. Fibril Characterization. **Journal of Applied Polymer Science***, v. 115, p. 2756-2762, 2009.

CSÓKA, Levente et al. *Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. **Ultrasonics Sonochemistry***, v. 23, p. 148-155, 2015.

D'ACRI, Vanda. *Trabalho e saúde na indústria têxtil de amianto. **São Paulo Perspec.***, v. 17, n. 2, p. 13-22, 2003.

DAS, Amit; TZOUNIS, Lazaros. *High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotube modified natural fibers. **Materials e design***, v. 58, p. 1-11, 2014.

DAS, Mahuya; CHAKRABORTY, Debabrata. *Influence of alkali treatment on the fine structure and morphology of bamboo fibers. **Journal of Applied Polymer Science***, v. 102, p. 5050-5056, 2006.

DE PAOLI, Marco-A et al. *Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymer***, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009.

DUFRESNE, Alain; CAVAILLÉ, Jean-Y.; VIGNON, Michel R. *Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science***, v. 64, p. 1185-1194, 1997.

ELVERS, B.; HAWKINS, S.; SCHUZ, G.; **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5ª ed. v. A15. New York: VHC, 1988.

ENOKI, Thais A. **Caracterização por espalhamento de luz de dispersões aquosas de agregados lipídicos aniônicos**. 2010. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

ERDUMLU, Nazan; OZIPEK, Bulent. *Investigation of regenerated bamboo fibre and yarn characteristics*. **Fibres e textiles in Eastern Europe**, v. 16, p. 43-47, 2008.

FANG, Zhen; LUO, Jia; SMITH JR, Richard L. *Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels*. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 41, p. 56-93, 2014.

FARUK, Omar *et al.* *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552-1596, 2012.

Frollini, Elisabete, Leão, Alcides L., Mattoso, Luiz H. C. **Natural polymers and agrofibers composites**. São Carlos: EMBRAPA, 2000.

GOGATE, Parag R.; CSOKA, Levente; KATEKHAYE, Shital N. *Comparison of cavitation activity in different configurations of sonochemical reactors using model reaction supported with theoretical simulations*. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 384-390, 2011.

GOGATE, Parag R.; CSOKA, Levente; SUTKAR, Vinayak S. *Theoretical prediction of cavitation activity distribution in sonochemical reactors*. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 290-295, 2010.

GUADA BAMBOO. *Dendrocalamus giganteus*. 2016. Disponível em <<http://www.guadubamboo.com/species/dendrocalamus-giganteus>>. Acesso em 23 mar. 2016.

HASEGAWA, T.; CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H. *Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: a review in context to second generation of biofuel production*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 1462-1476, 2012.

HE, Jianxin; TANG, Yuyuan; WANG, Shan-Yuan. *Differences in morphological characteristics of bamboo fibres and other natural cellulose fibres: studies on X-Ray Diffraction, solid state c-cp/mas nmr, and second derivative ftir spectroscopy data*. **Iranian Polymer Journal**, v. 16, p. 807-818, 2007.

HUANG, Biao *et al.* *Preparation and characterization of cellulose nanocrystals via ultrasonication-assisted FeCl₃-catalyzed hydrolysis*. **Cellulose**, v. 21, p. 3497-3506, 2014.

JEAN, Bruno *et al.* *Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers*. **Cellulose**, v. 19, 2012.

JÉROME, François *et al.* Pretreatment of microcrystalline cellulose by ultrasounds: effect of particle size in the heterogeneously-catalyzed hydrolysis of cellulose to glucose. **Green Chemistry**, v. 15, p. 963-969, 2013.

JIANG, Zehui *et al.* Investigating combustion behaviors of bamboo, torrefied bamboo, coal and their respective blends by thermogravimetric analysis. **Renewable Energy**, v. 87, p. 346-352, 2016.

KARBHARI, Vistasp; SURATHI, Padmavathi. **Hygrothermal effects on durability and moisture kinetics of fiber-reinforced polymer composites**. 2006. Disponível em: <www.dot.ca.gov/hq/esc/earthquake_engineering/Research_Reports/vendor/uc_san_diego/2006-15/2006.15.Final%281%29.pdf>. Acesso em 23 jul. 2015.

KHAN, Mohammad F.; SINGH, Moirangthem K.; SEN, Sobhan. Measuring size, size-distribution and polydispersity of water-in-oil microemulsion droplets using fluorescence correlation spectroscopy: comparison to dynamic light scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v.120, p. 1008-1020, 2016.

KLEMM, Dieter *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, Dieter *et al.* Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

LABIDI, J. *et al.* Modified cellulose microfibrils as benzene adsorbent. **Desalination**, v. 270, p. 143-150, 2011.

LANS, Cheryl *et al.* Medicinal plants used for dogs in Trinidad and Tobago. **Preventive Medicine Veterinary**, v. 45, p. 201-220, 2000.

LENGOWSKI, Elaine C. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, p. 185-194, 2013.

LIU, Chuan-Fu *et al.* Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 672-677, 2011.

LIU, Shouxin; LI, Wei; YUE, Jinqun. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 479-485, 2012.

LODGE, T. P. *et al.* Research in macromolecular science: challenges and opportunities for the next decade. **Macromolecules**, v. 42, n. 2, p. 465-471, 2009.

LU, Zixing *et al.* Interfacial properties of carboxylic acid functionalized CNT/polyethylene composites: A molecular dynamics simulation study. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 1043-1052, 2015.

MAHESWARI, C. U. *et al.* Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – *Cocos nucifera* L. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 555-563, 2012.

MAHISH, Sudipta S.; PATRA, A. K.; THAKUR, Rashmi. Functional properties of bamboo/ polyester blended knitted apparel fabrics. **Indian Journal of Fibre e Textile Research**, v. 37, p. 213-237, 2012.

MARINHO, Nelson P. **Características das fibras de bambu (*Dendrocalamus giganteus*) e potencial de aplicação em painéis de fibra de média densidade (MDF)**. 2012. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

MARINHO, Nelson P *et al.* Análise química do bambu-gigante (*Dendrocalamus giganteus* wall. ex munro) em diferentes idades. **Ciência florestal**, v. 22, n. 2, 2012.

MARINHO, Nelson P *et al.* Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 201-205, 2013.

MATHIAS, João; PINTO, Moisés M. Bambu: A diversidade de funções garante a comercialização da planta, uma das mais antigas e mais difundidas em todo o planeta. **Revista Globo Rural**. 2011. Disponível em: <revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI246988-18291,00-BAMBU.html>. Acessado em dez. 2015.

MENEGALLI, Florencia C. *et al.* Hidrólise enzimática do farelo da casca de banana para produção de nanofibras de celulose. In: *Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos*, 9, 2014, Valencia. **Libro de actas**. Valencia: Universitat Politècnica de València, 2014. p. 110 – 117. Disponível em: <riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/38245/CIBIA%209_CONGRESO%20IBEROAMERICANO%20DE%20INGENIER%CDA%20DE%20ALIMENTOS_LIBRO%20DE%20ACTAS_3.pdf?sequence=3#page=111>. Acesso em 10 abr. 2014.

MONTEIRO, Sergio N. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites - an overview. **Materials Science and Engineering A**, v. 557, p. 17-28, 2012.

MONTEIRO, Elisabeth E. C.; LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G. **Caracterização de polímeros** – determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MORREALE, Marco; LA MANTIA, Francesco P. Green composites: A brief review. **Composites: Part A**, v. 42, p. 579-588, 2011.

NAFFRECHOUX, Emmanuel *et al.* Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 280-285, 2012.

PEREIRA, Fabiano V. *et al.* Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.

POLETTTO, Matheus; ZATTERA, Ademir J., SANTANA, Ruth M. C. *Structural differences between wood species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis.* **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. s1, p. E337-E344, 2012.

RAGAUSKAS, Arthur J. *et al.* Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 607-611, 2007.

ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno.** 2012. 116p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RUBIRA, Adley F *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SANTOS, João P. dos. **Compósitos de poliolefinas com celulose nanoestruturada.** 2015. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia - Química) – Universidade Federal do ABC, Santo André.

SATYANARAYANA, Kestur G.; ARIZAGA, Gregorio G.C.; WYPYCH, Fernando. *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview.* **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SCHOUTEN, Jaap C. *et al.* Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 209-215, 2011.

SHANMUGASUNDARAM, O. L.; GOWDA, R. V. M. *Development and characterization of bamboo and organic cotton fibre blended baby diapers.* **Indian Journal of Fibre e Textile Research**, v. 35, p. 201-205, 2010.

SHARMA, Bhavna *et al.* Engineered bamboo for structural applications. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 66-73, 2015.

SPINACÉ, M. A. S. *et al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymer**, v. 77, p. 47-53, 2009.

SPINACÉ, M. A. S.; PRADO, Karen de S. *Characterization of fibers from pineapple's crown, rice husks and cotton textile residues.* **Materials Research**, v. 18, p. 47-53, 2015.

TAUSIF, Muhammad *et al.* A comparative study of mechanical and comfort properties of bamboo viscose as an eco-friendly alternative to conventional cottonfibre in polyester blended knitted fabrics. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, p. 110-115, 2015.

TAYLOR, David *et al.* *Fatigue in bamboo*. **International Journal of Fatigue**, v. 75, p. 51-56, 2015.

TEIXEIRA, Eliangela de M. *et al.* Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010.

VÁZQUEZ, Analia *et al.* *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. **Cellulose**, v. 15, p. 149-159, 2008.

VIGNON, Michel R.; HABIBI, Youssef; CHANZY, Henri. *TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers*. **Cellulose**, v. 13, p. 679-687, 2006.

VOET, D.; VOET, J; PRATT, C. **Fundamentos de bioquímica**. Artmed Editora: São Paulo, 2002.

WANG, Hai F. *et al.* *Effect of bamboo vinegar as an antibiotic alternative on growth performance and fecal bacterial communities of weaned piglets*. **Livestock Science**, v. 144, p. 173-180, 2012.

WEAVERS, Linda L *et al.* *Designing and characterizing a multi-stepped ultrasonic horn for enhanced sonochemical performance*. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 325-333, 2015.

YOO, Dong Il *et al.* *Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, 2005.

YU, Haipeng; CHEN, Wenshuai; LIU, Yixing. *Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers*. **Carbohydrate Polymer**, v. 86, p. 453-461, 2011.

ZENI, Mara. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. Parte I: caracterização mecânica. **Polímeros**, v. 15, n. 3, p. 171-175, 2005.